



Instituto de Química  
Programa de Pós-Graduação em Química

**ADSORÇÃO INDIVIDUAL, COMPETITIVA E ESTUDOS CINÉTICOS E  
TERMODINÂMICOS DE COBRE, CHUMBO E NÍQUEL EM SOLOS DE UMA  
TOPOSSEQUÊNCIA DO CERRADO**

**Milenna Milhomem Sena**

Orientador: Prof. Dr. Fernando Fabríz Sodré

Coorientador: Prof. Dr. Jader Galba Busato

Brasília, DF

(2018)



Instituto de Química  
Programa de Pós-Graduação em Química

**ADSORÇÃO INDIVIDUAL, COMPETITIVA E ESTUDOS CINÉTICOS E  
TERMODINÂMICOS DE COBRE, CHUMBO E NÍQUEL EM SOLOS DE UMA  
TOPOSSEQUÊNCIA DO CERRADO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade de Brasília, como parte dos requisitos para obtenção do título de doutora.

**Milenna Milhomem Sena**

Orientador: Prof. Dr. Fernando Fabríz Sodré

Coorientador: Prof. Dr. Jader Galba Busato

Brasília, DF

(2018)

## Folha de Aprovação

Comunicamos a aprovação da Defesa de Tese do (a) aluno (a) **Milenna Milhomem Sena**, matrícula nº **13/0163201**, intitulada “**ADSORÇÃO INDIVIDUAL, COMPETITIVA E ESTUDOS CINÉTICOS E TERMODINÂMICOS DE COBRE, CHUMBO E NÍQUEL EM SOLOS DE UMA TOPOSSEQUÊNCIA DO CERRADO**”, apresentada no (a) Auditório Lauro Morhy do Instituto de Química (IQ) da Universidade de Brasília (UnB) em 4 de julho de 2018.

Prof. Dr. Fernando Fabriz Sodré  
Presidente de Banca (IQ/UnB)

Prof. Dr. Alexandre Fonseca  
Membro Titular (IQ/UnB)

Prof.<sup>a</sup> Dra. Valéria Regina Bellotto  
Membro Titular (IQ/UnB)

Prof.<sup>a</sup> Dra. Roberta Signini  
Membro Titular (UEG)

Prof. Dr. Cícero Célio de Figueiredo  
Membro Suplente (UnB)

Em 4 de julho de 2018.

## AGRADECIMENTOS

*Agradeço à Deus por mais essa etapa concluída.*

*Aos meus pais pelo incentivo e amor incondicional.*

*Ao meu irmão, pela torcida e amizade.*

*Ao meu esposo pela paciência e apoio.*

*Ao professor Fenando Fabriz Sodré pela orientação e aprendizado que me proporcionou durante o período.*

*Ao professor Jader Busato pela coorientação.*

*Aos colegas e professores do AQQUA pela amizade e momentos de descontração.*

*Aos bolsistas de Iniciação Científica, Kiara e Guilherme, pelo auxílio em parte do trabalho.*

*Ao professor Antônio Carlos Saraiva da Costa pelas análises mineralógicas e ao professor Tairone Leão por disponibilizar o laboratório e materiais para análise de textura dos solos.*

*Ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Brasília por me conceder a licença para conclusão do doutorado.*

*A UnB e ao Instituto de Química.*

*Ao CNPq pelo financiamento do projeto.*

## RESUMO

A biodisponibilidade e transporte de metais potencialmente tóxicos para outros compartimentos depende, essencialmente, de suas especiação e capacidade em interagir com diferentes componentes. Em solos, um dos fenômenos mais importantes que governa o destino ambiental desses metais é a adsorção. Esse trabalho buscou investigar o comportamento de cobre, chumbo e níquel em solos de uma topossequência do Distrito Federal por meio de múltiplas abordagens envolvendo processos de adsorção. Foram construídas isotermas de adsorção, as quais foram ajustadas às equações não-lineares dos modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubin-Radushkevich para sistemas individuais, e de Sheindorf-Rebuhn-Sheintuch para sistemas competitivos. Em sistemas individuais, os resultados foram melhor descritos pelo modelo de Freundlich ( $r^2 > 0,98$ ) para o Cu e Pb e pelo modelo de Langmuir para o Ni ( $r^2 > 0,98$ ). A capacidade adsorptiva dos solos dada pela constante de Freundlich ( $K_F$ ) variou de 0,13 a 0,68 mg g<sup>-1</sup> para o Cu, de 0,83 a 2,4 mg g<sup>-1</sup> para o Pb e de 0,037 a 0,077 mg g<sup>-1</sup> para o Ni. Entre os solos, a capacidade em adsorver os metais seguiu a ordem Organossolo (OXs) > Gleissolo (GXbd) > Latossolo vermelho 2 (LVw<sub>2</sub>) > Latossolo vermelho 1 (LVw<sub>1</sub>) para o Cu e Pb e a ordem OXs > GXbd > LVw<sub>1</sub> > LVw<sub>2</sub> no caso do Ni, mostrando que os solos menos intemperizados apresentaram maior quantidade de sítios de adsorção. A capacidade máxima de adsorção,  $q_m$ , estimada pelo modelo de Langmuir variou entre 2,4 e 4,3 mg g<sup>-1</sup> para o Cu, 8,5 e 16 mg g<sup>-1</sup> para o Pb e 0,84 e 0,86 mg g<sup>-1</sup> para o Ni. Enquanto a capacidade máxima de adsorção foi sempre superior para o Pb seguida do Cu, os parâmetros relativos a energia das ligações,  $K_L$  e  $E$ , seguiram a ordem crescente Ni < Pb < Cu. O coeficiente de correlação linear de Pearson ( $r$ ) mostrou que a adsorção de Cu e Pb foi controlada pelos teores de matéria orgânica e argilominerais 2:1, enquanto que a adsorção de Ni foi governada pela matéria orgânica. Os dados da cinética de adsorção foram ajustados ao modelo de pseudo-segunda ordem, sugerindo a quimissorção como etapa limitante da velocidade das reações. Os dados obtidos em diferentes temperaturas revelaram que o fenômeno de adsorção de Cu, Pb e Ni nos solos da topossequência estudada é endotérmico ( $\Delta H^\circ > 0$ ), espontâneo ( $\Delta G^\circ < 0$ ) e ocorre com o aumento na entropia do sistema ( $\Delta S^\circ > 0$ ) devido a dessolvatação. Em sistemas competitivos, foi observado que Ni foi o metal que menos afetou a adsorção tanto de Pb quanto de Cu. Por outro lado, constatou-se uma maior inibição da adsorção do Ni, quando comparado aos demais metais. Os valores de  $K_F$  mostraram uma redução comparado aos seus valores em

sistemas individuais refletindo uma maior disponibilidade dos metais para absorção pelas plantas. A maior porcentagem de redução para adsorção de Pb em sistemas contendo Cu como metal competitivo em relação a adsorção de Cu em sistemas contendo Pb, foi atribuída ao caráter mais macio do Pb e a maior eletronegatividade do Cu. Embora o Pb tenha apresentado maior capacidade adsortiva, a energia de ligação menor possibilita sua troca pelo Cu, em situação de competição. Como os solos investigados apresentam baixos níveis de micronutrientes disponíveis, os resultados evidenciaram maior probabilidade de contaminação ambiental para os Latossolos, durante práticas de fertilização, uma vez que para todos metais,  $LV_{w1}$  e  $LV_{w2}$  exibiram interações solo-metal mais fracas.

**Palavras chave:** metais potencialmente tóxicos/ isotermas/ cinética de adsorção/ termodinâmica de adsorção/ adsorção competitiva/ argilominerais 2:1/ matéria orgânica

## ABSTRACT

The bioavailability and transport of potentially toxic metals in the environment depend on their speciation and capacity to interact with different components. In soils, one of the most important phenomena that govern environmental fate of trace metals is the adsorption. This work investigated the behavior of copper, nickel and lead in soils from a topossequence located in Federal District using multiple approaches. Adsorption isotherms were constructed to evaluate the adsorptive capacity of soils and adsorption parameters were obtained using non-linear regressions based on the models of Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich to individual systems, and Sheindorf-Rebuhn-Sheintuch model to competitive systems. Results were better described by the Freundlich model ( $r^2 > 0,98$ ) for Cu and Pb and by Langmuir model for Ni ( $r^2 > 0,98$ ). The  $K_F$  constant, related to the Freundlich's adsorption capacity, varied from 0.13 to 0.68  $\text{mg g}^{-1}$  for Cu, 0.83 to 2.4  $\text{mg g}^{-1}$  for Pb and 0.037 to 0.077  $\text{mg g}^{-1}$  for Ni. The capacity to adsorb metals followed the order Organosol (OXs) > Gleisol (GXbd) > Red Latosol 2 (LVw<sub>2</sub>) > Red Latosol 1 (LVw<sub>1</sub>) for Cu and Pb and OXs > GXbd > LVw<sub>1</sub> > LVw<sub>2</sub> for Ni, evidencing that less weathered soils present higher concentration of stable adsorption sites. The maximum adsorption capacity,  $q_m$ , estimated by the Langmuir model varied from 2.4 to 4.3  $\text{mg g}^{-1}$  for Cu, from 8.5 to 16  $\text{mg g}^{-1}$  for Pb and from 0.84 to 0.86  $\text{mg g}^{-1}$  for Ni. While the maximum adsorption capacity was always higher for Pb followed by Cu, parameters related to binding strength,  $K_L$  and  $E$ , followed the order Ni < Pb < Cu. The Pearson correlation coefficient ( $r$ ) revealed that the adsorption of Cu and Pb was controlled by the organic matter content and 2:1 clay, while the Ni adsorption was governed organic matter. Adsorption kinetic data were adjusted to pseudo-second order model, suggesting that chemisorption was the rate-limiting step. The results of adsorption at different temperatures revealed that the adsorption of Cu, Pb and Ni in the soils is endothermic ( $\Delta H^\circ > 0$ ), spontaneous ( $\Delta G^\circ < 0$ ) and occurs with increase in system disorder ( $\Delta S^\circ > 0$ ) due to desolvation. Under competitive adsorption experiments, it was observed that Ni did not affect metal adsorption for Pb and Cu. On the other hand, a greater inhibition of Ni adsorption in competitive systems was noticed.  $K_F$  values for the competitive SRS equation were lower in competitive systems for all metals in comparison with values obtained for individual systems making them more available to plants. The highest reduction was observed for Pb adsorption in Cu containing solutions, when compared to Cu adsorption in systems containing Pb, probably due to the soft character

of Pb and the greater electronegativity of Cu. Although Pb had higher adsorption capacity, its lower binding energy can explain the exchange for Cu in a competitive situation. As the investigated soils present low levels of available micronutrients, results showed a greater probability to environmental contamination for the Latosols during fertilization practices, since for all metals, LV<sub>w1</sub> and LV<sub>w2</sub> exhibited weaker soil-metal interactions.

**Keywords:** potentially toxic metals/ isotherms/ adsorption kinetic/ adsorption thermodynamic/ competitive adsorption/ 2:1 clay minerals/ organic matter



## ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1 PEDOGÊNESE E PERFIL DE SOLOS.....	4
2.2 CONSTITUIÇÃO DO SOLO.....	5
2.2.1 COMPOSIÇÃO DA FRAÇÃO ORGÂNICA.....	6
2.2.2 COMPOSIÇÃO DA FRAÇÃO INORGÂNICA.....	8
2.3 METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS EM SOLOS.....	11
2.3.1 DINÂMICA DE MPTs EM SOLOS.....	12
2.4 ADSORÇÃO DE METAIS E SUA RELAÇÃO COM PROPRIEDADES DE SOLOS.....	14
2.5 ADSORÇÃO EM SISTEMAS COMPETITIVOS.....	17
2.6 ISOTERMAS E MODELOS FÍSICO-QUÍMICOS DE ADSORÇÃO.....	18
2.6.1 MODELO DE ADSORÇÃO DE LANGMUIR.....	20
2.6.2 MODELO DE ADSORÇÃO DE FREUNDLICH.....	21
2.6.3 MODELO DE ADSORÇÃO DE TEMKIN.....	22
2.6.4 MODELO DE ADSORÇÃO DE DUBININ-RADUSHKEVICH.....	23
2.6.5 MODELO DE ADSORÇÃO DE SHEINDORF-REBUHN-SHEINTUCH (OU MODELO MULTICOMPONENTE DE FREUNDLICH).....	23
2.7 TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO EM SOLOS.....	25
2.8 CINÉTICA DE ADSORÇÃO EM SOLOS.....	26
2.8.1 MODELO CINÉTICO DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM.....	27
2.8.2 MODELO CINÉTICO DE PSEUDO-SEGUNDA ORDEM.....	28
2.8.3 MODELO CINÉTICO DE ELOVICH.....	28
3. OBJETIVOS.....	30
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	31
4.1 COLETA E ARMAZENAGEM DOS SOLOS.....	31
4.2 ANÁLISES QUÍMICAS E FÍSICAS DOS SOLOS.....	31
4.2.1 DETERMINAÇÃO DE CARGAS ELÉTRICAS DOS SOLOS.....	32
4.3 ANÁLISES MINERALÓGICAS.....	34
4.3.1 ANÁLISE MINERALÓGICA QUALITATIVA POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX).....	34
4.3.2 ANÁLISE MINERALÓGICA QUANTITATIVA.....	34
4.4 EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO.....	36

4.4.1 EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO EM SISTEMAS INDIVIDUAIS .....	36
4.4.2 EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO EM SISTEMAS COMPETITIVOS ..	37
4.5 CONSTRUÇÃO DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO .....	38
4.6 TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO .....	38
4.7 CINÉTICA DE ADSORÇÃO .....	39
4.8 CURVAS ANALÍTICAS E LIMITES DE DETECÇÃO .....	39
4.9 ANÁLISE ESTATÍSTICA .....	40
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	41
5.1 CURVAS ANALÍTICAS .....	41
5.2 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO .....	46
5.2.1. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE COBRE .....	46
5.2.2 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE CHUMBO .....	55
5.2.3 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE NÍQUEL.....	63
5.3 ESTUDO DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO DE COBRE, CHUMBO E NÍQUEL .....	69
5.4 ESTUDO DA TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO DE COBRE, CHUMBO E NÍQUEL.....	79
5.5 ADSORÇÃO EM SISTEMAS COMPETITIVOS .....	84
6. CONCLUSÕES .....	99
7. BIBLIOGRAFIA .....	101
8. ANEXOS .....	120

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Características químicas dos solos.....	43
<b>Tabela 2.</b> Características físicas e mineralógicas dos solos.....	43
<b>Tabela 3.</b> Valores dos parâmetros das equações de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin-Radushkevich para adsorção de Cu. ....	49
<b>Tabela 4.</b> Coeficientes de correlação linear entre os parâmetros das equações dos modelos e os atributos dos solos, para o Cu. ....	53
<b>Tabela 5.</b> Valores dos parâmetros das equações de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin-Radushkevich para adsorção de Pb.....	57
<b>Tabela 6.</b> Coeficientes de correlação linear entre os parâmetros das equações dos modelos e os atributos dos solos, para o Pb.....	60
<b>Tabela 7.</b> Valores dos parâmetros das equações de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin-Radushkevich para adsorção Ni. ....	65
<b>Tabela 8.</b> Coeficientes de correlação linear entre os parâmetros das equações dos modelos e os atributos dos solos, para o Ni. ....	68
<b>Tabela 9.</b> Parâmetros dos modelos cinéticos para adsorção de Cu para os solos LVw <sub>1</sub> , LVw <sub>2</sub> , GXbd e OXs.....	76
<b>Tabela 10.</b> Parâmetros dos modelos cinéticos para adsorção de Pb para os solos LVw <sub>1</sub> , LVw <sub>2</sub> , GXbd e OXs.....	76
<b>Tabela 11.</b> Parâmetros dos modelos cinéticos para adsorção de Ni para os solos LVw <sub>1</sub> , LVw <sub>2</sub> , GXbd e OXs.....	76
<b>Tabela 12.</b> Coeficiente de correlação linear entre as constantes de pseudo-segunda ordem e atributos selecionados dos solos. ....	78
<b>Tabela 13.</b> Parâmetros termodinâmicos para adsorção de Cu, Pb e Ni nos solos LVw <sub>1</sub> , LVw <sub>2</sub> , GXbd e OX. ....	82

<b>Tabela 14.</b> Parâmetros do modelo de Freundlich em sistemas não competitivos, parâmetros do modelo SRS e coeficientes de competição para adsorção de Cu, Pb e Ni em sistemas contendo dois metais.....	93
<b>Tabela 15.</b> Porcentagem de redução dos valores $K_F$ . .....	95
<b>Tabela 16.</b> Coeficientes de correlação linear ente atributos dos solos e o parâmetro $K_F$ do modelo SRS. ....	97

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Esquema de perfil de solo e principais horizontes. (Adaptado de Lepsch, 2010) .....	5
<b>Figura 2.</b> Visão lateral de duas camadas de um argilomineral 1:1. (Adaptado de Molina 2014).....	9
<b>Figura 3.</b> Visão lateral de duas camadas de um argilomineral 2:1. (Adaptado de Molina, 2014).....	10
<b>Figura 4.</b> Dinâmica de metais e outros contaminantes em solos. (Adaptado de Alloway, 1995).....	13
<b>Figura 5.</b> Representação esquemática da formação de complexos de esfera interna e externa. (Adaptado de Sposito, 1992) .....	15
<b>Figura 6.</b> Tipos de isotermas de adsorção (Adaptado de Sposito, 2008). .....	19
<b>Figura 7.</b> Curvas analíticas típicas utilizadas para determinação de Cu, Pb e Ni.....	41
<b>Figura 8.</b> Disposição dos solos coletados para estudo na topossequência. ....	42
<b>Figura 9.</b> Isotermas de adsorção de Cu para os solos LVw <sub>1</sub> , LVw <sub>2</sub> , GXbd e OXs. ....	46
<b>Figura 10.</b> Isotermas de adsorção de Cu para os solos LVw <sub>1</sub> , LVw <sub>2</sub> , GXbd e OXs, ajustadas aos modelos de Freundlich, Langmuir, Temkin e Dubinin-Radushkevich. ...	48
<b>Figura 11.</b> Isotermas de adsorção de Pb para os solos LVw <sub>1</sub> , LVw <sub>2</sub> , GXbd e OXs. ....	55
<b>Figura 12.</b> Isotermas de adsorção de Pb para os solos LVw <sub>1</sub> , LVw <sub>2</sub> , GXbd e OXs, ajustadas aos modelos de Freundlich, Langmuir, Temkin e Dubinin-Radushkevich. ...	56
<b>Figura 13.</b> Isotermas de adsorção de Ni para os solos LVw <sub>1</sub> , LVw <sub>2</sub> , GXbd e OXs.....	63
<b>Figura 14.</b> Isotermas de adsorção de Ni para os solos LVw <sub>1</sub> , LVw <sub>2</sub> , GXbd e OXs, ajustadas aos modelos de Freundlich, Langmuir, Temkin e Dubinin-Radushkevich. ...	64
<b>Figura 15.</b> Quantidade adsorvida de Cu em função do tempo para os solos LVw <sub>1</sub> , LVw <sub>2</sub> , GXbd e OXs . .....	70

<b>Figura 16.</b> Quantidade adsorvida de Pb em função do tempo para os solos LV <sub>w1</sub> , LV <sub>w2</sub> , GXbd e OXs. ....	70
<b>Figura 17.</b> Quantidade adsorvida de Ni em função do tempo para os solos LV <sub>w1</sub> , LV <sub>w2</sub> , GXbd e OXs. ....	71
<b>Figura 18.</b> Ajuste dos dados de adsorção de Cu aos modelos cinéticos lineares: a) pseudo-primeira ordem b) pseudo-segunda ordem c) Elovich.....	73
<b>Figura 19.</b> Ajuste dos dados de adsorção de Pb aos modelos cinéticos lineares: a) pseudo-primeira ordem b) pseudo-segunda ordem c) Elovich.....	74
<b>Figura 20.</b> Ajuste dos dados de adsorção de Ni aos modelos cinéticos lineares: a) pseudo-primeira ordem b) pseudo-segunda ordem c) Elovich.....	75
<b>Figura 21.</b> Gráficos de $lnkd$ versus $1T$ utilizados para o cálculo dos parâmetros termodinâmicos da adsorção de a) cobre, b) chumbo e c) níquel.....	80
<b>Figura 22.</b> Isotermas de Cu ajustada ao modelo de Freundlich e isotermas de Cu em sistema competitivo contendo Pb na concentração de 80 mg L <sup>-1</sup> , ajustada ao modelo SRS. ....	86
<b>Figura 23.</b> Isotermas de Cu ajustada ao modelo de Freundlich e isotermas de Cu em sistema competitivo contendo Ni na concentração de 80 mg L <sup>-1</sup> , ajustada ao modelo SRS. ....	87
<b>Figura 24.</b> Isotermas de Pb ajustada ao modelo de Freundlich e isotermas de Pb em sistema competitivo contendo Cu na concentração de 80 mg L <sup>-1</sup> , ajustada ao modelo SRS. ....	88
<b>Figura 25.</b> Isotermas de Pb ajustada ao modelo de Freundlich e isotermas de Pb em sistema competitivo contendo Ni na concentração de 80 mg L <sup>-1</sup> , ajustada ao modelo SRS. ....	89

<b>Figura 26.</b> Isotermas de Ni ajustada ao modelo de Feundlich e isotermas de Ni em sistema competitivo contendo Cu na concentração de 80 mg L <sup>-1</sup> , ajustada ao modelo SRS. ....	90
<b>Figura 27.</b> Isotermas de Ni ajustada ao modelo de Feundlich e isotermas de Ni em sistema competitivo contendo Pb na concentração de 80 mg L <sup>-1</sup> , ajustada ao modelo SRS.....	91
<b>Figura 28.</b> Difratoograma de raios-X do solo LVw <sub>1</sub> com diferentes tratamentos. Onde: Ka – Caulinita, Gb - Gibbsita, Go – Goetita, An – Anatase, Ru – Rutilo, Hm - Hematita, Qz - Quartzo .....	120
<b>Figura 29.</b> Difratoograma de raios-X do solo LVw <sub>2</sub> com diferentes tratamentos.....	120
<b>Figura 30.</b> Difratoograma de raios-X do solo GXbd com diferentes tratamentos. Onde:Ve – Vermiculita. ....	121
<b>Figura 31.</b> Difratoograma de raios-X do solo OXs com diferentes tratamentos.....	121

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

- $a_{12}$ - Coeficiente de competição
- $Al_d$  – Alumínio livre extraído com ditionito-citrato-bicarbonato de sódio
- An – Anatase
- ANOVA – Análise de variância
- ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária
- $\beta$  – Calor de adsorção
- $C_e$ - Concentração no equilíbrio
- $C_i$  – Concentração inicial
- CMA – Capacidade máxima de adsorção
- CTC – Capacidade de troca catiônica
- DCB - ditionito-citrato-bicarbonato de sódio
- DRX – Difractometria de raios-X
- $E$  – Energia livre média de sorção
- EEA – Espectrometria de emissão atômica
- EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisas Agropecuária
- FAL – Fazenda água limpa
- $Fe_d$  – Ferro livre extraído com ditionito-citrato-bicarbonato de sódio
- Gb – Gibbsita
- Gt – Goetita
- GXbd - GLEISSOLO HÁPLICO Tb distrófico
- Hm – Hematita
- $k_1$  – Constante de velocidade de pseudo-primeira ordem
- $k_2$  – Constante de velocidade de pseudo-segunda ordem
- Ka – Caulinita



$k_d$  – Constante de distribuição

$K_F$  – Constante de Freundlich

$K_L$  – Constante de Langmuir

$K_T$  – Constante de equilíbrio de ligação

LD – Limite de detecção

LVw – LATOSSOLO VERMELHO Ácrico

MO – Matéria orgânica

MPTs – Metais potencialmente tóxicos

ns – Não significativo

$q_e$  – Quantidade adsorvida no equilíbrio

$q_m$  – Capacidade máxima de adsorção

$q_s$  – Capacidade de saturação

$q_t$  – Quantidade adsorvida no tempo t

rpm – rotações por minuto

SRS – Modelo de Sheindorf-Rebuhn-Sheintuch (SRS)

$\sigma_h$  – Carga variável

$\sigma_o$  – Carga permanente

OXs – ORGANOSSOLO HÁPLICO Sáprico

Qz – Quartzo

TFSA – Terra fina seca ao ar

Ve – Vermiculita

$\alpha$  – Taxa inicial de sorção

## 1. INTRODUÇÃO

O solo é um compartimento no qual vários processos químicos, físicos e biológicos ocorrem para suportar diversas funções inerentes ao meio ambiente. É um componente vital de inúmeros processos e ciclos ecológicos, além de ser o mais importante meio de suporte para o crescimento das plantas. Também é responsável por controlar o destino da água no sistema hidrológico, armazenar e transformar resíduos, providenciar habitat para organismos vivos e oferecer base para infraestruturas urbanas (Blum, 2005).

Os solos apresentam uma variedade de espécies químicas e podem conter concentrações elevadas de poluentes das mais variadas formas, oriundos principalmente da atividade humana. Metais potencialmente tóxicos (MPTs) podem ser incluídos entre esses poluentes devido à capacidade destas espécies em causar efeitos adversos em organismos vivos dependendo de sua distribuição e biodisponibilidade em solos (Udovic e Lestan, 2012). Em geral, os MPTs resistem à degradação biológica ou química e tendem a se acumular no solo ao longo do tempo, apresentando riscos as plantas e humanos (Wuana e Okieimen, 2011). Vários metais são encontrados naturalmente em quantidades traço na crosta terrestre, sendo que o seu teor total e biodisponível podem variar de acordo com o material de origem dos solos (Oliveira et al., 2011; Sarwar et al., 2017). Concentrações elevadas de MPTs são constantemente reportadas e estão associadas a ações antrópicas, tais como atividades agrícolas, industriais ou de mineração (Wen et al., 2017; Xue et al., 2017).

Entre os MPTs estão o cobre, o níquel e o chumbo. O cobre e o níquel são considerados micronutrientes para as plantas (Fabiano et al., 2015; Yruela, 2005). Em condições naturais, estão presentes em solos em pequenas concentrações e são essenciais para ocorrência de diversos processos metabólicos em plantas. Porém, sob concentrações elevadas, se tornam mais biodisponíveis e, conseqüentemente, potencialmente tóxicos (Van Assche e Clijsters, 1990; Yruela, 2005; Yusuf et al., 2011). Por outro lado, o chumbo não é um elemento essencial às plantas e pode apresentar toxicidade a uma diversidade de organismos mesmo em baixas concentrações (Heidarian e Rafieian-kopaei, 2013; Kumar et al., 2012).

As diferentes formas nas quais um metal pode ser encontrado em solos, ou seja, sua especiação, afetam a biodisponibilidade (Ernst, 1996; Smolders et al., 2009). A especiação dependerá de inúmeros fatores ambientais tais como pH, potencial redox, tipo

de solo, teor de matéria orgânica, dentre outros (Hernandez-Soriano e Jimenez-Lopez, 2012; Liu et al., 2013). Estes fatores variam no ambiente, o que possibilita a ocorrência de condições de deficiência, disponibilidade e, conseqüentemente, toxicidade dos metais.

Uma vez presente no solo, os MPTs podem participar de processos químicos como reações de precipitação, complexação ou adsorção. Assim, podem ser retidos nas superfícies de partículas orgânicas e inorgânicas de solos, que atuam como adsorventes naturais, influenciando a biodisponibilidade dos MPTs por diferentes mecanismos de imobilização (Alghanmi et al., 2015). Quando a capacidade máxima de adsorção é excedida ou quando há interações pouco estáveis com os componentes do solo, os MPTs podem se tornar mais disponíveis para as plantas e, portanto, ser assimilados em excesso ou ser levados para águas superficiais ou subterrâneas adjacentes. Assim, tanto a biodisponibilidade quanto o transporte de metais para outros compartimentos ambientais dependem, essencialmente, de sua especiação e da capacidade de interagir com diferentes componentes do solo (Alghanmi et al., 2015; Tica et al., 2011).

O comportamento de metais em solos tem sido comumente avaliado por meio da construção de isotermas de adsorção, seguida do ajuste dos dados empíricos a diferentes modelos físico-químicos. Esses modelos fornecem parâmetros matemáticos que descrevem, em termos quantitativos, a adsorção do metal (Ncibi, 2008; Vegliò et al., 2003). O uso de diferentes modelos possibilita medir a extensão da interação entre o solo investigado com o metal selecionado, fornecendo informações sobre a capacidade de adsorção e a intensidade da interação entre adsorvente e adsorvato (Dąbrowski, 2001; Dandanmozd e Hosseinpour, 2010). Assim, parâmetros numéricos inerentes ao processo de adsorção podem ser correlacionados com atributos do solo de modo que sejam extraídas informações sobre como os componentes do solo influenciam a distribuição de espécies potencialmente tóxicas. Além disso, investigações a respeito da cinética e da termodinâmica da adsorção auxiliam na elucidação dos mecanismos que controlam o processo (Dandanmozd e Hosseinpour, 2010; Kumar e Sivanesan, 2006).

Usualmente, solos do bioma Cerrado são altamente intemperizados e apresentam baixas quantidades de nutrientes para as plantas, sendo que, os baixos teores de alguns micronutrientes são limitantes para o crescimento de algumas espécies (Vendrame et al., 2007). Assim, a deficiência de nutrientes essenciais pode exigir o emprego de fertilizantes, para assegurar produtividade adequada, o que pode ocasionar o aporte de metais potencialmente tóxicos e a contaminação do solo (Gonçalves and Pessoa, 2002).

O conhecimento da retenção de um metal em solos pode fornecer informações sobre biodisponibilidade e subsidiar estratégias de intervenção e controle do impacto deletério ao ambiente. Nesse contexto, esse trabalho buscou investigar o comportamento dos metais cobre, chumbo e níquel em uma topossequência de solos do Cerrado, por meio de abordagens múltiplas. Para isso, a interação entre os solos e os metais foi avaliada empregando-se modelos termodinâmicos e cinéticos (pseudo-primeira, pseudo-segunda ordem e Elovich), além dos modelos de adsorção não-lineares de Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich, para sistemas individuais, e de Sheindorf-Rebuhn-Sheintuch, para sistemas competitivos. Utilizou-se os seguintes critérios para seleção dos metais: i) o cobre por ser um bom modelo para estudos de adsorção em solos, ii) o chumbo pelo fato das fontes antrópicas representarem a maior contribuição para entrada desse metal no ambiente e iii) o níquel por ser um micronutriente do solo em concentrações extremamente baixas e por representar uma espécie que geralmente apresenta comportamentos distintos no solo em comparação aos outros metais investigados.

## **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

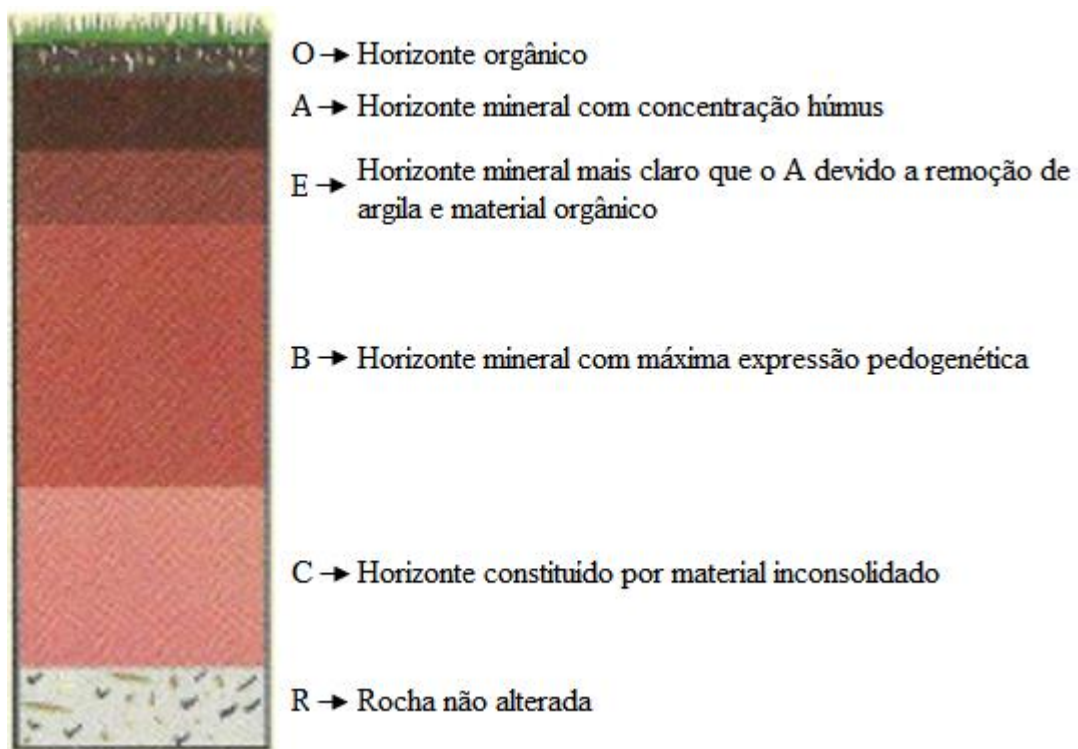
### **2.1 PEDOGÊNESE E PERFIL DE SOLOS**

Os solos são formados como resultado de processos contínuos de modificação que se iniciam com alterações físicas e químicas do material de origem, usualmente rochas. Essas alterações são geralmente reportadas como intemperismo, que é o fenômeno responsável pela formação de material semi-consolidado que dará início à formação do solo (Breemen e Buurman, 2002). O intemperismo pode ser: (i) físico, que envolve processos de fragmentação ou modificações no formato de rochas; (ii) químico, quando ocorrem reações químicas de dissolução, hidrólise, oxidação ou redução em minerais, provocadas principalmente pela ação da água; e (iii) biológico, relacionado a transformações da rocha a partir da ação de organismos vivos (Breemen e Buurman, 2002; Lepsch, 2010).

A formação do solo é dada pela ação simultânea e integrada de diversos fatores durante um certo período de tempo (Lima e Melo, 2007), o que dá origem a solos com características diferentes entre si. Os principais fatores ligados à formação do solo são o clima, o relevo, os organismos, o tempo e o material de origem (Jenny, 1994; Lepsch, 2010).

Os diversos tipos de solo distribuídos em uma paisagem e relacionados entre si, podem diferir uns dos outros devido sua posição no relevo ou seja, suas condições topográficas e, dessa forma, fazer parte de uma topossequência, uma sequência regular e sistemática de solos distribuídos de acordo com sua topografia sobre um mesmo material de origem (Bocquier, 1971).

A seção vertical do solo é chamada de perfil e é obtida por meio de um corte vertical a partir da superfície até o material mineral subjacente pouco ou nada transformado pelos processos pedogenéticos (Oliveira, 2011). A visualização do perfil possibilita distinguir uma sucessão de camadas de aspecto e constituição diferentes, resultado do transporte de matéria e energia, que são chamadas de horizontes do solo Figura 1 (Amundson, 2005).



**Figura 1.** Esquema de perfil de solo e principais horizontes. (Adaptado de Lepsch, 2010)

A identificação dos horizontes que compõem um perfil constitui a unidade básica de estudo para classificação dos solos. O Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (SiBCS), publicado pela Embrapa, constitui o sistema taxonômico oficial de classificação de solos do Brasil (Embrapa, 2013). Cada solo pertencente a determinada classe, se diferencia de outros de acordo com seus dados morfológicos, físicos, químicos e mineralógicos (Oliveira et al., 2011).

## 2.2 CONSTITUIÇÃO DO SOLO

O sistema físico do solo é constituído por três fases distintas: gasosa, também chamada de ar do solo; líquida, denominada solução do solo; e sólida, formada por frações orgânica e mineral. A proporção dessas fases varia entre diferentes tipos de solo e horizontes de um mesmo solo (Giasson, 2010).

A fase gasosa é constituída por uma mistura de gases que ocupam o espaço poroso do solo. De maneira geral, sua constituição, em termos qualitativos, se assemelha ao ar atmosférico, sendo majoritariamente formada pelos gases nitrogênio, oxigênio, dióxido de carbono e vapor d'água (Tan, 2010). Entretanto, sua composição percentual pode diferir consideravelmente como resultado da respiração das plantas, ação dos micro-

organismos e decomposição da matéria orgânica do solo. Em geral, a quantidade de O<sub>2</sub> é reduzida, enquanto a concentração de CO<sub>2</sub> chega a ser de 10 a 100 vezes maior em relação a atmosfera (Giasson, 2010; Stamford et al., 2006).

A solução do solo é um sistema aberto que apresenta constituição resultante da troca de matéria e energia com a biota e com as fases sólida e gasosa do solo (Sposito, 2008). De forma geral, é composta por água, material coloidal, espécies químicas dissolvidas e substâncias orgânicas, originadas, notadamente, a partir dos processos de degradação e estabilização da matéria orgânica dissolvida (Mulder e Cresser, 1994). Os nutrientes necessários às plantas encontram-se nessa fase. Portanto, a solução do solo apresenta importante função de disponibilizar nutrientes dissolvidos para absorção pelas plantas. Por outro lado, na solução do solo também podem estar presentes poluentes orgânicos e inorgânicos, como MPTs, agrotóxicos e pesticidas, como resultado de atividades humanas no solo ou em regiões próximas a ele (Bolt et al., 1978). A solução do solo é o meio em que ocorre grande parte das reações químicas e bioquímicas. O contato direto entre as fases sólida e líquida, bem como o equilíbrio estabelecido entre estas fases, propicia a transferência de espécies químicas de uma fase para outra e interfere diretamente na disponibilidade de nutrientes e/ou contaminantes para as plantas. Este equilíbrio é especialmente influenciado pelas propriedades do solo (Meurer e Anghinoni, 2004).

A fase sólida é formada por material orgânico e partículas minerais que são agrupadas em agregados formando a estrutura do solo (Bolt e Bruggenwert, 1978). Devido à sua importância para química de solos e entendimento dos processos de adsorção, frações minerais e orgânicas presentes nesta fase serão apresentadas separadamente a seguir (Broadbent, 1953).

### **2.2.1 COMPOSIÇÃO DA FRAÇÃO ORGÂNICA**

A fração sólida orgânica de solos consiste em uma variedade de substâncias orgânicas, incluindo biomassa, organismos vivos e restos de organismos mortos, detritos de plantas, produtos de decomposição e compostos produzidos por processos metabólicos no solo (Broadbent, 1953). É uma mistura de constituição extremamente complexa uma vez que se forma a partir de diversos tipos de reações e tem sua origem a partir de diferentes compostos. A matéria orgânica estabilizada depositada no solo, resultante da

decomposição microbiana de resíduos animais e plantas, é denominado húmus (Stevenson, 1994).

A matéria orgânica pode ser dividida em duas classes de compostos, as substâncias húmicas e as substâncias não-húmicas (Mulder e Cresser, 1994). As substâncias não-húmicas compreendem biomoléculas específicas com propriedades físicas e químicas definidas, tais como aminoácidos, carboidratos, ácidos e lipídeos (Passos et al., 2007). Enquanto que as substâncias húmicas são estruturas orgânicas complexas formadas a partir da associação entre fragmentos orgânicos resistentes à decomposição (Schnitzer, 1978). Apresentam grande complexidade estrutural, cadeias complexas, diversos grupos funcionais, massa molar elevada e são notadamente resistentes a bio-decomposição (Alloway, 1995; Kumada, 1987). Constituem cerca de 70 a 80% da matéria orgânica de solos (Passos et al., 2007). Com base na solubilidade em meio aquoso, as substâncias húmicas se dividem em: (i) ácidos fúlvicos, fração solúvel em meio alcalino e ácido; (ii) ácido húmico, fração solúvel em meio alcalino e insolúvel em meio ácido e (iii) humina, fração insolúvel em qualquer pH (Canellas et al., 2005; Stevenson, 1994).

A matéria orgânica exerce influência direta em diversas propriedades físicas, químicas e biológicas do solo e em reações que ocorrem nesse meio (Silva et al., 2010), as quais podem ser citados: o aumento na taxa de retenção e infiltração de água (Franzluebbers, 2002), a retenção de nutrientes por troca catiônica (Oorts et al., 2003), o aumento na capacidade de adsorção de íons e na capacidade de tamponamento (Xu et al., 2012). Alguns macronutrientes tais como nitrogênio, fósforo, enxofre são armazenados como constituintes da matéria orgânica, a partir do qual são lentamente liberados por mineralização (Weil e Brady, 2008).

A importância da matéria orgânica para compreensão da química de solos também está relacionada à presença e posição de diversos grupos funcionais orgânicos, como carboxilas e fenólicos (Tan, 2010), que participam de reações de troca catiônica e atuam como agentes complexantes de íons metálicos, além de adsorverem poluentes orgânicos, diminuindo a concentração dessas espécies no ambiente (Lockwood et al., 2015; Mulder e Cresser, 1994; Rocha e Rosa, 2003).



### 2.2.2 COMPOSIÇÃO DA FRAÇÃO INORGÂNICA

A fração inorgânica ou mineral, do solo é produzida a partir da ação intempérica sobre a rocha mãe. Dessa forma, a sua constituição depende da constituição do material de origem, do grau e do tipo de intemperismo sofrido. A maior parte da estrutura sólida de um solo consiste de partículas minerais, ou seja, sólidos que possuem composição química definida (Bolt et al., 1978), sendo que solos orgânicos contém mais de 20% de matéria orgânica (Costa, 2004).

As frações que compõem a porção inorgânica do solo são divididas em relação ao seu tamanho, sendo classificadas em: areia, silte e argila. De acordo com a Sociedade Internacional de Ciência do Solo (ISSS, do inglês *International Soil Science Society*) partículas de areia apresentam tamanho entre 2000 e 20  $\mu\text{m}$ , de silte entre 20 e 2  $\mu\text{m}$  e de argila  $< 2 \mu\text{m}$ . Devido ao tamanho maior, minerais encontrados na fração areia e a maior parte da fração silte apresentam área superficial específica pequena (Tan, 2010). Por outro lado, partículas de argila e húmus são tratadas como fração coloidal do solo devido ao seu tamanho extremamente pequeno e por exibirem comportamento e propriedades coloidais (Molina, 2014; Yariv e Cross, 1979). Entre essas propriedades, as mais importantes, no contexto estudado, são a elevada atividade química e a afinidade por diferentes espécies químicas dissolvidas, devido à existência de cargas elétricas na superfície e a vasta superfície específica (Lepsch, 2010).

Os minerais presentes no solo que foram herdados do material de origem e não sofreram alteração química desde a sua deposição são denominados minerais primários e são mais preponderantes nas frações grosseiras do solo. Enquanto que, minerais secundários são aqueles formados através de intemperismos químico e, eventualmente biológico, a partir de minerais primários (Klamt et al., 2010; Stamford et al., 2006). São sintetizados no próprio solo pela ruptura e desgaste de minerais menos resistentes ou formados a partir de reações de dissolução, hidrólise ou oxirredução em minerais primários, podendo ainda ser herdado do material originário. Estão concentrados principalmente na fração argila e são constituídos de óxidos e hidróxidos metálicos, normalmente ferro, alumínio e manganês, mas também de aluminossilicatos (Weil e Brady, 2008).

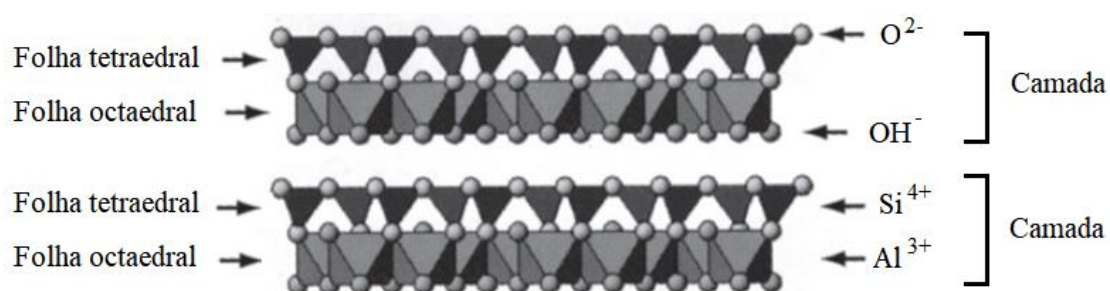
Os minerais da argila são importantes para compreensão da química de solos, uma vez que apresentam propriedades químicas e físicas diferentes dos minerais presentes nas frações maiores, além de elevada área superficial específica total (Pusch, 2006). A fração

argila do solo é constituída por uma mistura, em proporções variáveis, de óxidos/hidróxidos e minerais pertencentes à classe dos filossilicatos também chamados de argilominerais (Klamt et al., 2010).

## FILOSSILICATOS

Os filossilicatos apresentam em sua estrutura unidades tetraedrais de óxido de silício e octaedrais de oxidróxidos de alumínio ou magnésio. Nas unidades tetraedrais o átomo de silício ocupa a posição central do tetraedro sendo coordenado a quatro átomos de oxigênio ( $SiO_4^{4-}$ ) que ocupam os vértices formando a estrutura tetraedral. As unidades octaedrais são constituídas por seis átomos de oxigênio que coordenam o átomo central, que pode ser  $Al^{3+}$  ou  $Mg^{2+}$ . Ao compartilharem átomos de oxigênio com estruturas adjacentes, sempre em um mesmo plano, os filossilicatos formam um arranjo estrutural em folhas, no qual além das folhas constituídas pela expansão horizontal das unidades tetraedrais, ou seja, pela união de tetraedros de silício, há folhas octaédricas formadas pela união de octaedros de alumínio ou magnésio (Molina, 2014; Yin et al., 2012).

As folhas de tetraedros e octaedros dos argilominerais são combinadas e empilhadas umas às outras por meio do compartilhamento dos oxigênios apicais dos tetraedros com algumas das posições das folhas octaedrais, formando camadas. As camadas podem conter quantidades diferentes de folhas tetraédricas. Baseado nesta combinação os argilominerais são classificados em argilominerais 1:1 ou 2:1 (Brigatti et al., 2006; Cavalcanti et al., 2009). Nos argilominerais 1:1 as camadas são formadas por uma folha tetraédrica e uma octaédrica conforme representado na Figura 2.

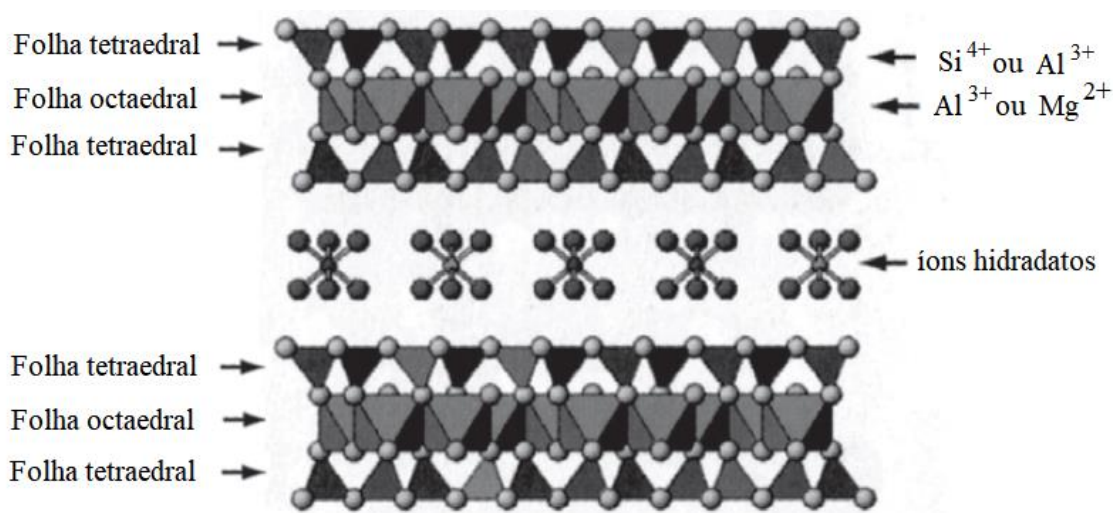


**Figura 2.** Visão lateral de duas camadas de um argilomineral 1:1. (Adaptado de Molina 2014)

Nos argilominerais 1:1, há grupos hidroxilas expostos na superfície. Como consequência, dependendo do pH do meio, estes grupos podem ser protonados ou

desprotonados, produzindo cargas negativas ou positivas (Tan, 2010). Além disso, nestes minerais os grupos hidroxilas das folhas octaédricas são unidos por meio de ligações de hidrogênio, aos oxigênios de superfície da folha tetraédrica da próxima camada, o que ocasiona certa rigidez a estrutura, impedindo a expansão entre as camadas. Por conta dessa característica, este tipo de mineral é denominado não-expansivo. Conseqüentemente, não são encontradas moléculas de água ou cátions entre as camadas estruturais neste tipo de mineral, eles apresentam área superficial menor e baixa capacidade de troca catiônica (Sparks, 2002; Weil e Brady, 2008).

Os argilominerais 2:1 são constituídos por uma folha octaédrica entre duas tetraédricas e, diferentemente dos minerais do tipo 1:1, alguns dos argilominerais 2:1 são expansivos (Tan, 2010). Esta característica está presente, por exemplo, na esmectita e em menor extensão na vermiculita. Em ambos, a atração entre as camadas não é tão forte, gerando espaços entre elas que são ocupados por moléculas de água e cátions trocáveis (Essington, 2003). Durante a formação de minerais do tipo 2:1 pode ocorrer a substituição de íons  $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$  na estrutura dos tetraedros de silício ou de  $\text{Al}^{3+}$  por  $\text{Mg}^{2+}$  nos octaedros de alumínio, que originam um excesso de carga negativa. Esse processo recebe o nome de substituição isomórfica (Figura 3) (Stumm, 1992; Tan, 2010).



**Figura 3.** Visão lateral de duas camadas de um argilomineral 2:1. (Adaptado de Molina, 2014)

## ÓXIDOS, HIDRÓXIDOS E OXIHIDRÓXIDOS

Os óxidos e hidróxidos também são produtos de origem secundária. Apresentam, entretanto, comportamento físico e químico diferentes dos argilominerais. Os óxidos mais frequentes em solos são os de Al, Fe, Mn e Ti. Ocorrem em solos sob forma cristalina ou amorfa, sendo variável a proporção de cada. As formas cristalinas mais presentes e abundantes no solo são a gibbsita -  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , a goetita -  $\text{FeOOH}$  e a hematita -  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Costa, 2004).

### **2.3 METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS EM SOLOS**

O termo “metal pesado” designa um grupo de elementos e seus íons, os quais apresentam em sua maioria densidade elevada e pertencem ao grupo dos elementos de transição, tais como Hg, Cr, Cu, Zn e Ni. Quando se trata de solos, normalmente o termo “metal pesado” é utilizado para designar metais que apresentam toxicidade (Su et al., 2014). Por isso, este termo tem sido gradativamente substituído pela denominação metais potencialmente tóxicos (MPTs), e se refere a metais que, a depender de sua distribuição no solo, apresentam-se disponíveis para exercer alguma resposta biológica ao interagir com organismos (Shi et al., 2011).

Alguns metais, como o Pb, não apresentam qualquer efeito benéfico aos organismos vivos e tornam-se preocupantes ao exercerem efeitos prejudiciais para plantas e animais (Kumar et al., 2012). Por outro lado, também há metais considerados micronutrientes, como o Cu e o Ni, que atendem aos critérios de essencialidade para plantas em quantidades mínimas (Fabiano et al., 2015; Yruela, 2005). Assim, em concentrações extremamente baixas ou em situações nas quais a espécie química se apresenta pouco solúvel, pode ocorrer deficiência para as plantas. Entretanto, quando presente em quantidades elevadas, estes metais podem tornar-se mais disponíveis e, conseqüentemente, mais tóxicos (Van Assche e Clijsters, 1990; Yusuf et al., 2011).

Os MPTs não se degradam por processos naturais, se acumulam no solo ao longo do tempo e podem afetar as suas propriedades físicas e químicas, ocasionando inibição de atividade microbiana e crescimento vegetal (Pan et al., 2016). Além de impactar o crescimento das plantas, podem ser transferidos para humanos através da ingestão, inalação ou contato pela pele, oferecendo risco a saúde tanto de homens quanto de animais (Wei et al., 2015).

Com relação a sua origem, os MPTs podem ser classificados em litogênicos ou antropogênicos. Os litogênicos são aqueles herdados diretamente de fontes geológicas ou liberados pela atuação do intemperismo (Kabata-Pendias, 1993). Os teores naturais dos metais litogênicos, em solos, dependem da composição do material de origem, dos processos pedogenéticos e do grau de desenvolvimento dos solos (Biondi et al., 2011). Os antropogênicos são aqueles depositados no solo como resultado direto ou indireto das atividades humanas (Hu e Cheng, 2016). No caso do Pb, por exemplo, as fontes antropogênicas expressam maior contribuição na entrada desse metal no ambiente.

Concentrações elevadas de metais e conseqüentemente, a contaminação do solo, estão relacionadas principalmente a atividade humana (Alloway, 1995; Su et al., 2014). As principais fontes antrópicas de MPTs estão relacionadas à utilização de suprimentos agrícolas (El-Taher e Althoyaib, 2012), aplicação de lodo de esgoto em solos (Fang et al., 2017), atividades de mineração/fundição (Kwon et al., 2017) e atividades industriais (Slavković et al., 2004).

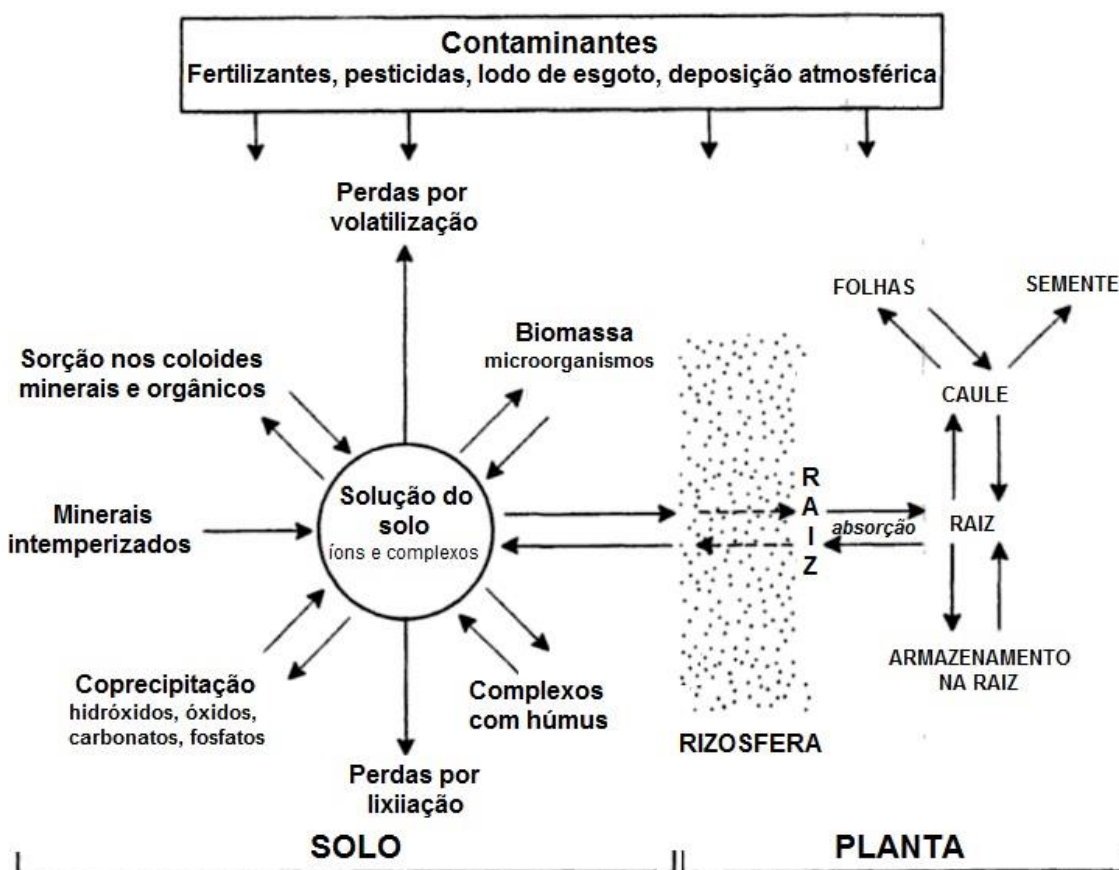
### **2.3.1 DINÂMICA DE MPTs EM SOLOS**

A dinâmica de MPTs depende de reações químicas entre os constituintes do solo. Uma vez no solo, metais se distribuem como espécies químicas separadas ou combinadas com outros componentes presentes no meio. Eles podem ser precipitados em formas pouco solúveis, por meio da interação com ânions fosfato e carbonato, ou formar hidróxidos, reagindo com íons hidroxila presentes na solução do solo (Chibuike e Obiora, 2014). Além disso, há possibilidade de ocorrer reações de complexação com substâncias húmicas e nas superfícies minerais (Rieuwertts et al., 1998).

Um dos fatores mais importantes no comportamento e o destino ambiental de metais em solos é o processo de adsorção (Boudesocque et al., 2007). Esse processo controla a concentração dos íons metálicos e complexos na solução do solo e, portanto, exerce maior influência na possibilidade de absorção do metal pelas raízes das plantas (Alloway, 1995). Basicamente, a adsorção engloba diversos mecanismos de retenção de íons e moléculas nas interfaces entre as fases líquida e sólida. Normalmente, o solo atua naturalmente imobilizando metais em seus componentes sólidos. Contudo, quando a capacidade máxima de adsorção de um solo é atingida ou quando o metal é transferido à solução do solo por meio de reações de dessorção, a espécie química pode ser

disponibilizada para as plantas ou sofrer lixiviação, sendo transportado para águas superficiais ou subterrâneas (Alghanmi et al., 2015).

A Figura 4 representa de forma esquemática a dinâmica de diferentes contaminantes em solos e as suas principais interações.



**Figura 4.** Dinâmica de metais e outros contaminantes em solos. (Adaptado de Alloway, 1995)

A Figura 4 mostra resumidamente que os diferentes contaminantes, que eventualmente possam estar presentes na solução do solo, entre eles os MPTs, participam de reações de precipitação, complexação ou adsorção (Alloway, 1995). Os constituintes mineralógicos e orgânicos do solo interagem de tal maneira que resultam em diversas formas de distribuição de metais na fase sólida e na solução do solo. Assim, a biodisponibilidade e o transporte de um metal para outros compartimentos ambientais dependerá de sua especiação, ou seja, das diferentes formas nas quais um metal se apresenta no solo (Ge et al., 2000; Knight et al., 1998). Caso seja encontrado em sua

forma biodisponível, o metal pode ser absorvido pelas plantas, possibilitando sua posterior translocação para o caule e as folhas (Alloway, 1995).

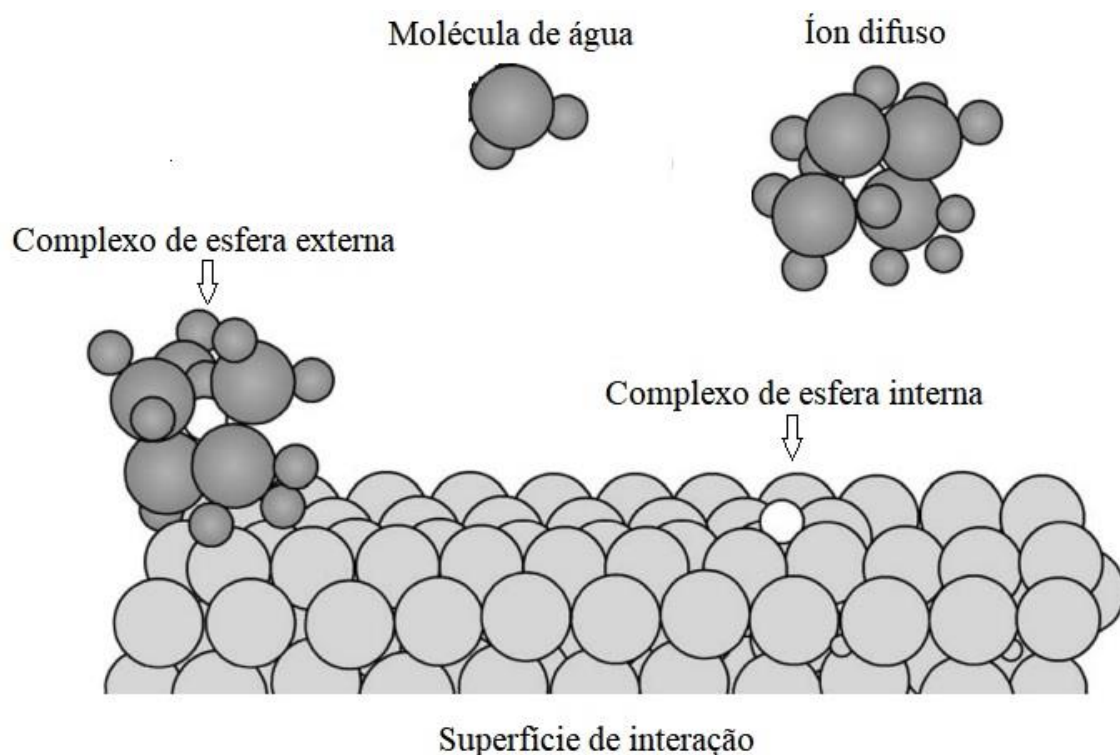
## **2.4 ADSORÇÃO DE METAIS E SUA RELAÇÃO COM PROPRIEDADES DE SOLOS**

A adsorção é um processo em que há acúmulo de espécies químicas no limite comum entre duas fases contínuas. No caso da adsorção em solos, há acumulação de substâncias entre a superfície de componentes sólidos e a fase líquida (Bajpai e Rajpoot, 1999; Sposito, 2008). Neste processo, o adsorvato é o material que se acumula na interface e o adsorvente é a superfície sólida em que o adsorvato se acumula, ou seja, a fase sólida do solo (Meurer et al., 2010).

A força de retenção do metal na superfície do solo está relacionada ao tipo de interação na interface sólido-solução (Meurer et al., 2010). De acordo com a energia da ligação da espécie química com a superfície, os processos de adsorção podem ser classificados em específicos e não-específicos (Tavares, 2013).

A adsorção não-específica ou adsorção física, ocorre por meio de interações eletrostáticas entre o metal e as superfícies do solo carregadas negativamente. Esse fenômeno envolve, notadamente, a formação de complexos de esfera externa, no qual há interposição de moléculas de água entre o íon metálico e o grupo funcional na superfície. Como não há formação de ligação química propriamente dita, a energia da interação é menor resultando na formação de complexos menos estáveis (Sposito, 2008; Zhou e Haynes, 2010). Segundo Alloway (1995), esse fenômeno é reversível, estequiométrico e em muitos casos há seletividade ou preferência do adsorvente por determinado íon em relação a outro.

Na adsorção específica, quimissorção ou adsorção química, predomina a formação de ligações covalentes ou iônicas em mecanismos de complexação e troca de cátions na superfície dos constituintes do solo (Alloway, 2013; Tavares, 2013). Na adsorção específica, ocorre coordenação direta entre o metal e o ligante, envolvendo a formação de complexos denominados complexos de esfera interna. Os MPTs adsorvidos por meio de complexos de esfera interna são mais estáveis devido à elevada energia das ligações formadas (Sposito, 2008; Zhou and Haynes, 2010). A Figura 5 a seguir ilustra ambos os mecanismos de adsorção de espécies químicas na superfície de solos.



**Figura 5.** Representação esquemática da formação de complexos de esfera interna e externa. (Adaptado de Sposito, 1992)

Como grande parte das espécies metálicas estão distribuídas em solos na forma de cátions, sua adsorção também depende da densidade de cargas negativas do solo (Tavares, 2013). Assim, o entendimento de como essas cargas superficiais surgem é fundamental para explicar o fenômeno de adsorção. Basicamente, as cargas elétricas nos coloides dos solos podem ser classificadas em permanentes e variáveis (Weber et al., 2005).

As cargas negativas permanentes originam-se por meio da substituição isomórfica em minerais de argila. Durante formação de minerais no solo, cátions de maior carga são substituídos por outros de tamanho similar, mas menor valência, resultando em densidade de carga negativa (White, 2006). O tipo mais comum de substituição isomórfica ocorre quando o íon  $Al^{3+}$  ocupa a posição do cátion  $Si^{4+}$  no tetraedro de silício. A carga negativa neste caso é considerada permanente uma vez que não se altera com a variação no pH (Yin et al., 2012). Weber et al. (2005) encontraram quantidades de cargas permanentes em Nitossolo até 5 vezes superior às encontradas em Latossolos, em função dos elevados teores de minerais 2:1, que constituem fonte potencial dessas cargas.

As cargas variáveis desenvolvem-se por meio da dissociação e associação de prótons e por isso são também denominadas cargas dependentes de pH (Stumm, 1992). Na matéria orgânica, está relacionada a dissociação de íons  $H^+$  em grupos orgânicos, tais



como carboxílicos e fenólicos, dependendo do pH do meio (White, 2006). Em argilominerais e nos hidróxidos de Fe ou Al, as cargas dependentes de pH podem ser originadas pela protonação ou desprotonação de grupos hidroxilas das bordas ou superfície externa desses minerais (White, 2006). A presença de carga variável negativa em mineral de argila foi observada por Khawmee et al. (2013) ao avaliar experimentalmente as características das cargas presentes em caulinita isolada de um solo intemperizado da Tailândia evidenciando a sua relativa capacidade, em condições naturais, de adsorver cátions.

Os solos podem apresentar, naturalmente, capacidade em reter íons e moléculas. A capacidade adsorviva de solos não depende apenas da concentração da espécie química, mas está intimamente ligada às propriedades físico-químicas do metal e às características químicas e mineralógicas do solo considerado, tais como pH, potencial de oxi-redução, teores de matéria orgânica, de argila e de minerais, entre outros (Mohamed et al., 2010; Naidu et al., 2006; Rinklebe et al., 2016). Dentre essas propriedades, o pH exerce papel fundamental nos processos que ocorrem na superfície por afetar a solubilidade e a especiação de metais, além de promover a protonação ou desprotonação de grupos funcionais na superfície de minerais e/ou substâncias húmicas. Correlação negativa entre o pH e a biodisponibilidade do metal tem sido reportada em diversos estudos envolvendo diferentes constituintes e tipos de solos (Lukman et al., 2013; Naidu et al., 2006; Yin et al., 1996; Zemanová et al., 2014). Dentre os quais podem ser citados trabalhos como os de Chaves et al. (2008) que estudaram o efeito do pH sobre a adsorção de Zn em Argissolos do estado da Paraíba e de Tahervand e Jalali (2017) que determinaram o comportamento de sorção e dessorção de MPTs, em função do pH, em solos naturais e tratados com bentonita, calcita e zeólita.

Assim como o pH, a concentração e o tipo de matéria orgânica são importantes propriedades que influenciam a retenção de íons metálicos. Ácidos húmicos e fúlvicos são considerados as frações mais reativas da matéria orgânica humificada dos solos e estão envolvidos na formação de complexos com MPTs, sendo que nesse caso, o destino do metal pode estar relacionado, dentre outros fatores, à estabilidade dos complexos formados (Atalay et al., 2013; Pédrot et al., 2010; Tipping, 2002).

O tipo de interação estabelecida entre as substâncias húmicas e o metal depende da reatividade da matéria orgânica presente no solo estudado, característica inerente ao tipo de grupos funcionais envolvidos, do tipo de metal e do ambiente físico químico do meio (Pillon et al., 2002). A formação de complexos com a matéria orgânica também está

relacionada a parâmetros que determinam o grau de protonação dos grupos fenólicos ou carboxilas, como constantes de dissociação e pH (Meurer et al., 2010; Seki e Suzuki, 1995).

O aumento da adsorção de metais por ácidos húmicos em pH mais elevado foi verificada por Li et al. (2010). Os autores concluíram que o aumento do pH favorece a troca iônica entre o íon metálico e o  $H^+$  dos grupos funcionais, permite a hidrólise do metal e conseqüentemente a formação de complexos  $M(OH)^+$ , mais facilmente adsorvidos. A desprotonação de grupos funcionais orgânicos está diretamente relacionada aos valores de seus pKa. Nesse sentido, Ritchie e Perdue (2003) avaliaram as propriedades ácidas em diferentes padrões de referência de substâncias húmicas e observaram que os grupos carboxila de ácidos fúlvicos, geralmente, são mais ácidos que os de ácidos húmicos.

A quantidade e tipo de minerais na fração argila do solo também é importante, já que estes minerais são os principais componentes inorgânicos que atuam na sorção em solos. Entre os argilominerais, os expansíveis possuem capacidade de troca catiônica muito maior em comparação aos não-expansíveis e, por isso, apresentam maior capacidade em reter íons metálicos (Bhattacharyya e Gupta, 2008). Assim, alguns minerais têm sido avaliados como adsorventes para remoção de metais em solução aquosa (Sari e Tuzen, 2014). A importância de minerais de argila na adsorção de metais foi demonstrada no trabalho de Zachara et al. (1992) no qual o comportamento do Cd foi determinado pela adsorção do metal em sítios localizados nas bordas dos silicatos ou nos óxidos de Fe e Al.

## **2.5 ADSORÇÃO EM SISTEMAS COMPETITIVOS**

Em condições naturais, mais de um metal está presente simultaneamente na solução do solo. Nesses casos, a competição entre as espécies químicas pelos mesmos sítios de adsorção é um fenômeno comum. Assim, a presença de um segundo íon metálico pode reduzir a adsorção de uma determinada espécie (Qing et al., 2009) e a investigação sobre a retenção seletiva de metais em sistemas competitivos é relevante para se inferir a respeito do potencial de biodisponibilidade e do possível destino de metais no ambiente. Avaliar dados sobre adsorção de metais em sistemas multicomponentes, subsidiado por informações sobre a adsorção em sistemas individuais, também é importante para

identificar mecanismos dominantes que governam o comportamento de metais em solos (Lu e Xu, 2009).

Diversos estudos têm sido conduzidos na tentativa de compreender a adsorção competitiva de metais em componentes isolados do solo, como minerais puros (Helios-Rybicka e Wójcik, 2012; Yang et al., 2015) e compostos orgânicos (Stern et al., 2014; Zhou et al., 2005). Alguns autores têm estudado a adsorção em sistemas competitivos, avaliando a constante de distribuição,  $k_d$ , que estabelece a razão entre a quantidade do metal adsorvido e sua concentração na solução (Jalali e Moharrami, 2007).

Qing et al. (2009) verificaram valores da constante de distribuição superiores para o Zn em relação ao Cd em três solos da China (*Brown soil, Fluvo-aquic soil and Lime soil*) e não evidenciaram fenômeno competitivo em concentrações menores que 50 mg/L. Jalali e Moharrami (2007) verificaram que Cu, Zn e Ni foram os metais adsorvidos em maior quantidade e com ligações mais fortes quando comparados ao Mn e Cd em solos do Irã. Os autores também observaram que o pH e os teores de silte e argila foram as características dos solos que mais se relacionaram com a constante de distribuição do Cu. Davari et al. (2015) estudaram a adsorção e dessorção competitiva de Ni e Cd em um solo calcário contaminado e concluíram que a contaminação do solo com dois ou mais íons metálicos diminuiu a adsorção, pois ambos metais competiram pelos mesmos sítios de interação, sendo que o impacto da presença do Cd na adsorção de Ni foi ligeiramente mais forte.

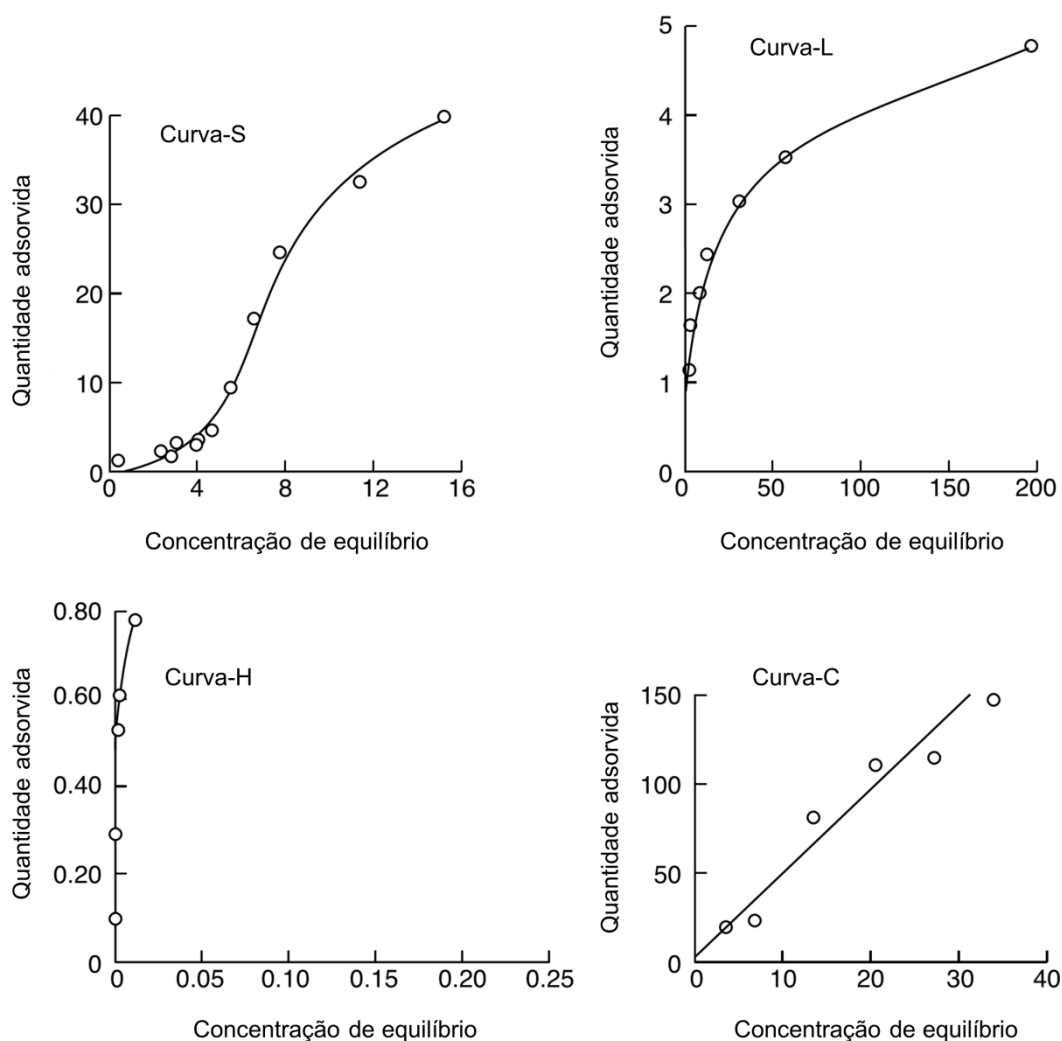
## **2.6 ISOTERMAS E MODELOS FÍSICO-QUÍMICOS DE ADSORÇÃO**

O comportamento de metais nos solos tem sido amplamente avaliado mediante a construção de isotermas de adsorção (Pierangeli et al., 2007; Pokrovsky et al., 2012; Sodré et al., 2001). Em geral, é representada por uma curva que descreve o equilíbrio de adsorção da espécie química à superfície sólida sob temperatura constante (Foo and Hameed, 2010). São construídas plotando-se a quantidade da espécie adsorvida em função da concentração remanescente da espécie na fase líquida, ou seja, em sua concentração de equilíbrio (Dąbrowski, 2001; Desta, 2013).

Experimentos de adsorção para construção de isotermas são usualmente realizados adicionando-se concentrações crescentes da espécie química em porções do solo. Após um período de contato a concentração remanescente na solução é medida e a quantidade adsorvida é então calculada a partir da diferença entre a concentração

remanescente (concentração de equilíbrio) e a concentração inicialmente adicionada (Desta, 2013; Shaheen et al., 2015; Sposito, 2008).

A análise do formato das isotermas fornece informações iniciais sobre os mecanismos do processo e, portanto, pode auxiliar na identificação da natureza da adsorção (Giles et al., 1974). As isotermas de adsorção de solutos foram classificadas por Giles et al. (1960) em quatro tipos, de acordo com a sua inclinação inicial, denominadas: S, L, H e C, conforme apresentado na Figura 6.



**Figura 6.** Tipos de isotermas de adsorção (Adaptado de Sposito, 2008).

Na isoterma do tipo-S, observa-se uma curvatura inicial voltada para cima, que reflete a possível afinidade do adsorvato por moléculas do solvente ou componentes dissolvidos na solução, no início da adsorção. A isoterma do tipo-L caracterizam-se por

uma diminuição da inclinação a medida que a concentração aumenta uma vez que há uma quantidade menor de sítios de adsorção disponíveis devido a progressiva cobertura da superfície. A isoterma do tipo-H, também chamada de curva de alta afinidade, é obtida quando o soluto tem afinidade inicial extremamente elevada pelo sólido, indicando a existência de algum sítio adsorvente prioritário. Este tipo de curva é considerado um tipo especial de curva-L. Em algumas situações, a adsorção apresenta um comportamento linear e a curva é representada por uma isoterma do tipo-C. Nesse caso, o processo de adsorção é caracterizado por uma partição constante do soluto entre a solução e o adsorvente. Esse comportamento é comum quando novos sítios de adsorção se tornam disponíveis a medida que o soluto é adsorvido ou quando não há predominância de algum sítio de adsorção em relação a outros (Giles et al., 1974; Sposito, 2008).

Os resultados empíricos utilizados para construção das isotermas de adsorção de metais em solos podem ser ajustados por modelos físico-químicos de adsorção, ou seja, equações matemáticas utilizadas para descrever, em termos quantitativos, a adsorção dos solutos (Alleoni et al., 1998). Dessa forma, ao usar diferentes modelos, é possível dimensionar a extensão da interação entre metais e solos por meio da obtenção de parâmetros numéricos inerentes ao processo de adsorção e, eventualmente, correlacioná-los com atributos físicos, químicos e mineralógicos dos solos (Foo e Hameed, 2010; Linhares et al., 2008; Vidal et al., 2009). Os dados obtidos por meio desta abordagem permitem, de maneira holística, ou seja, sem o isolamento dos diferentes componentes do solo, compreender o comportamento da espécie química de interesse no meio em estudo.

Os vários modelos disponíveis podem fornecer parâmetros complementares uns aos outros que, tornam-se úteis na elucidação dos processos que governam a adsorção de determinado metal em solos. Dentre os diversos modelos, as equações de Langmuir e Freundlich são as que têm sido mais utilizadas já que têm apresentado melhores ajustes em estudos de adsorção de metais em solos (Ghorbel-Abid e Trabelsi-Ayadi, 2015; Huang et al., 2014; Shaheen et al., 2015; Tan et al., 2015). Embora menos comum, a descrição de resultados empíricos pelos modelos de Temkin e Dubinin-Radushkevich também tem sido reportada na literatura (Huang et al., 2013; Wang et al., 2009).

### **2.6.1 MODELO DE ADSORÇÃO DE LANGMUIR**

A equação de Langmuir foi originalmente desenvolvida para descrever a adsorção de gases em superfícies homogêneas (Langmuir, 1918). Este modelo baseia-se nos

seguintes pressupostos: a adsorção ocorre em monocamada, os sítios de adsorção são homogêneos e a afinidade iônica é independente da quantidade de material adsorvido (Vijayaraghavan et al., 2006). Baseado nessas considerações, o modelo de Langmuir é representado pela Equação 1:

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

em que  $q_e$  é a massa do soluto por unidade de massa do adsorvente ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $C_e$  é a concentração do metal no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $q_m$  é a quantidade máxima de soluto que pode ser adsorvida ( $\text{mg g}^{-1}$ ) e  $K_L$  é a constante de Langmuir ( $\text{L mg}^{-1}$ ) relacionada a afinidade do metal pelos sítios de ligação (Ghosal e Gupta, 2017) e indica a energia de ligação das espécies na superfície (Sheikhhosseini et al., 2013).

Chaves et al. (2009) empregaram o modelo de Langmuir para investigar a adsorção de Cu em diferentes amostras de Plintossolos do Estado do Piauí. Os solos apresentaram afinidades diferentes pelo Cu como observado pelos valores de  $K_L$ , que ficaram entre 0,55 a 2,38  $\text{L mg}^{-1}$ . As amostras de solo com elevada afinidade pelo metal apresentaram, em relação as demais, maior pH, CTC e teor de argila, enquanto o valor superior da capacidade máxima de adsorção,  $q_m$ , em determinadas amostras, foi relacionado ao teor de matéria orgânica.

Li et al. (2013) estudaram a adsorção de Cd e Pb em solos sob cultivo de arroz do leste da China e obtiveram coeficientes de correlação maior que 0,95 para o ajuste dos dados ao modelo de Langmuir. Os valores estimados de  $q_m$  variaram de 26,3 a 41,6  $\mu\text{mol kg}^{-1}$  para o Pb e de 17,4 a 30,6  $\mu\text{mol kg}^{-1}$  para o Cd. Os autores observaram que solos com valor elevado de pH e teor de argila apresentaram maior capacidade adsortiva.

## 2.6.2 MODELO DE ADSORÇÃO DE FREUNDLICH

O modelo de Freundlich é normalmente empregado para descrever processos de adsorção que ocorrem em multicamadas, por assumir a existência de superfícies heterogêneas (Shen et al., 2016). A expressão não linearizada do modelo de Freundlich pode ser descrita pela Equação 2:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (2)$$

em que  $K_F$  é a constante de Freundlich, relacionada a capacidade adsortiva do solo ( $\text{mg g}^{-1}$ ) e  $n$  mede a intensidade da adsorção (Fawzy, 2016) ou a heterogeneidade da superfície (Tan et al., 2007). Para  $n = 1$  a equação assume a forma linear e valores de  $n$  superiores a 1 indicam sítios de adsorção mais heterogêneos. A sua limitação reside no fato de explicar processos de adsorção até determinados limites de concentração iônica (Sparks, 2002).

Mattos et al. (2016) estudaram a sorção de Cd e Pb em Latossolo Amarelo, Cambissolo, Argissolo Vermelho Amarelo e Neossolo da região do médio rio Paraíba e obtiveram boas correlações com o modelo de Freundlich para o Pb. Os valores de  $K_F$  variaram de 185,7 a 2685,9  $\text{mg g}^{-1}$  e de  $n$  entre 1,28 a 4,54. Os autores verificaram que o parâmetro  $K_F$  relativo a adsorção de Pb é mais influenciado pelo pH e pelas concentrações de Ca e óxidos de Mn nesses solos.

Ramachandran e D'Souza (2013) determinaram os parâmetros do modelo de Freundlich para adsorção de Ni em diferentes solos da Índia e observaram correlação positiva significativa entre  $K_F$  e os valores de pH, capacidade de troca catiônica e teor de  $\text{CaCO}_3$ . Os teores de carbono orgânico e argila, entretanto, não apresentaram correlação significativa com a capacidade adsortiva dos solos.

### 2.6.3 MODELO DE ADSORÇÃO DE TEMKIN

Esta abordagem assume que o calor de adsorção das espécies químicas na camada diminui linearmente com a cobertura devido às interações adsorvente-adsorvato e que o processo de adsorção é caracterizado por uma distribuição uniforme de energias de ligação (Kundu e Gupta, 2006; Srivastava et al., 2015). A isoterma de Temkin é descrita pela Equação 3:

$$q_e = \beta \ln(K_T C_e) \quad (3)$$

em que  $\beta = RT/b$  é um fator relacionado ao calor de adsorção,  $b$  a variação na energia de adsorção ( $\text{J mol}^{-1}$ ),  $R$  é a constante universal dos gases ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ),  $T$  a temperatura (K) e  $K_T$  é a constante de equilíbrio de ligação ( $\text{L mg}^{-1}$ ).

Shahmohammadi-Kalalagh et al. (2010) estudaram a adsorção de Pb, Zn e Cu à caulinita e determinaram os parâmetros da equação de Temkin para o sistema estudado. Os autores observaram valor inferior da constante  $K_T$  para adsorção de Cu e atribuíram esse resultado ao menor raio iônico desse metal.

#### 2.6.4 MODELO DE ADSORÇÃO DE DUBININ-RADUSHKEVICH

Este modelo é geralmente aplicado para expressar o mecanismo de adsorção com uma energia de distribuição gaussiana sobre superfícies heterogêneas (Elmoubarki et al., 2015) e é expresso conforme a equação 4:

$$q_e = q_s e^{-K\varepsilon^2} \quad (4)$$

em que  $q_s$  representa a capacidade de saturação teórica ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $\varepsilon$  (potencial de Polanyi)  $= RT \ln(1 + 1/C_e)$ ,  $K$  é a constante da isoterma de Dubinin-Radushkevich ( $\text{mol}^2 \text{kJ}^{-2}$ ) e está relacionado a energia livre média de sorção,  $E$ , por meio da seguinte equação:

$$E = \frac{1}{\sqrt{2K}} \quad (5)$$

A energia média de sorção indica energia envolvida quando 1 mol do adsorvato é transferido para a superfície do sólido. Quando o valor de  $E$  é superior a  $8 \text{ kJ mol}^{-1}$  o processo é de natureza química, enquanto que na adsorção física, o valor de  $E$  varia de 1 a  $8 \text{ kJ mol}^{-1}$  (Wambu et al., 2011).

Roth et al. (2012), por exemplo, encontraram energias de sorção entre  $8,2$  a  $9,9 \text{ kJ mol}^{-1}$  para adsorção de Cd em frações granulométricas de um solo da França com baixo teor de matéria orgânica e concluíram que há uma mistura de fenômenos químicos e físicos, na qual ocorre provavelmente adsorção específica e complexação na superfície.

#### 2.6.5 MODELO DE ADSORÇÃO DE SHEINDORF-REBUHN-SHEINTUCH (OU MODELO MULTICOMPONENTE DE FREUNDLICH)

Os parâmetros das isotermas dos modelos detalhados anteriormente normalmente não descrevem o comportamento de adsorção de íons metálicos em sistemas



competitivos. Por essa razão, o comportamento de espécies químicas em sistemas multi-componentes pode ser avaliado empregando equações modificadas dos modelos de adsorção utilizados em sistemas monocomponentes (Srivastava et al., 2009; Vidal et al., 2009).

Uma das equações utilizadas para representar os dados de adsorção competitiva é a equação de Sheindorf-Rebuhn-Sheintuch (SRS) (Sheindorf et al., 1981). Este modelo é derivado da equação de Freundlich e é comumente denominado modelo de Freundlich competitivo. O pré-requisito é que cada metal siga individualmente a equação de Freundlich. O modelo SRS assume uma distribuição exponencial de energia dos sítios de adsorção. A equação SRS é expressa como:

$$q_{e1} = K_{F1} C_{e1} (C_{e2} + a_{12} C_{e2})^{(n-1)} \quad (6)$$

em que, o número 1 é designado para o metal alvo, aquele que foi adicionado nos experimentos de adsorção em concentrações crescentes e o número 2 para o metal competitivo, que foi adicionado em concentração fixa,  $q_{e1}$  é a quantidade adsorvida do metal 1 ( $\text{mg g}^{-1}$ ) e  $C_{e1}$  e  $C_{e2}$  são as concentrações dos metais 1 e 2 no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

O parâmetro  $a_{12}$  é definido como o coeficiente de competição e serve para estimar a afinidade do adsorvente pelo metal competitivo em relação ao metal alvo. Valores elevados desse coeficiente refletem o alto grau de competição entre os metais (Gutierrez e Fuentes, 1991). Quando a concentração do metal competitivo permanece praticamente constante ao longo do experimento de adsorção, o gráfico de  $C_{e1}$  versus  $\beta$  apresentará relação linear, permitindo o cálculo da constante  $a_{12}$  a partir das seguintes equações (Vidal et al., 2009):

$$\beta = (K_{F1} C_{e1} / q_{e1})^{1/(1-n)} \quad (7)$$

$$C_{e1} = -a_{12} C_{e2} + \beta \quad (8)$$

Inicialmente, para o cálculo de  $\beta$ , e conseqüentemente de  $a_{12}$ , os dados experimentais são ajustados ao modelo de Freundlich (Equação 1) para determinação de  $K_{F1}$  e  $n$ . Em seguida, após o valor de  $a_{12}$  ser calculado, os resultados são reajustados à Equação 6 para se determinar os parâmetros  $K_{F1}$  e  $n$  do modelo SRS competitivo (Vidal et al., 2009).

O modelo foi inicialmente aplicado para investigação da adsorção de micropoluentes orgânicos em carbono ativado (Sheindorf et al., 1981), mas, atualmente, também tem sido utilizado para representar a adsorção competitiva de espécies químicas em minerais (Zermane et al., 2013), biomassa (Vijayaraghavan et al., 2016), nanopartículas (Bekkouche et al., 2012), entre outros.

Com relação a aplicação da equação para explicar sorção de metais em solos, o modelo SRS foi utilizado por Antoniadis e Tsadilas (2007) para prever a adsorção de Cd, Ni e Zn em um solo da Grécia (*Vertic Xerochrept*). Os autores observaram valores de  $a_{12}$  superiores para adsorção de Cd na presença de Zn e concluíram que a sorção de Cd é fortemente influenciada na presença do metal Zn como competidor. Esse modelo também foi empregado com sucesso por Liao et al. (2010) para avaliar a adsorção competitiva de Ni e Cd em solos (*Webster loam, Windsor sand e Oliver loam*) dos Estados Unidos.

## 2.7 TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO EM SOLOS

Grande parte dos estudos sobre a adsorção de espécies químicas em solos não vem acompanhada por uma descrição mais aprofundada, embasada em dados termodinâmicos (Soares et al., 2005). Alguns trabalhos limitam-se a estudar a termodinâmica em superfícies homogêneas, por exemplo, em frações orgânicas ou em minerais como caulinita e óxidos de ferro e alumínio (Albadarin et al., 2012; Bhattacharyya e Gupta, 2008). O cálculo de parâmetros termodinâmicos auxilia na compreensão da extensão da reação de adsorção do metal pelo solo, fornecendo informações sobre alterações que ocorrem no sistema durante o processo, revelando, portanto, sua espontaneidade (Dandanmozd e Hosseinpur, 2010).

No que diz respeito à termodinâmica de adsorção em solos, alguns trabalhos como os de Roth et al. (2012), que estudaram a adsorção de Cd em frações granulométricas de solos, e de Aziz (2005), que investigaram o comportamento de Pb em solos da Palestina, indicam que a adsorção de metais ocorre espontaneamente ( $\Delta G^\circ < 0$ ). Por outro lado, valores de energia de Gibbs positivas também tem sido reportadas (Karak et al., 2014).

Os parâmetros termodinâmicos de variação de entalpia padrão ( $\Delta H^\circ$ ), variação de entropia padrão ( $\Delta S^\circ$ ) e variação da energia de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) são determinados realizando experimentos de adsorção do metal em diferentes temperaturas (Roth et al., 2012). Esses parâmetros podem ser calculados por meio da avaliação na variação da constante de distribuição,  $k_d$  ( $L\ kg^{-1}$ ), em função da temperatura (Li et al., 2015). A relação matemática

entre a constante de distribuição e os parâmetros termodinâmicos  $\Delta H^\circ$  (kJ mol<sup>-1</sup>) e  $\Delta S^\circ$  (kJ mol<sup>-1</sup>) é expressa pela equação de Van't Hoff, linearizada, de acordo com Equação 9 a seguir (ElShafei et al., 2009):

$$\ln k_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (9)$$

em que  $R$  é a constante universal dos gases, cujo valor é 8,314 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup> e  $T$  a temperatura (K).

Os valores de  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$  são calculados plotando-se  $\ln k_d$  versus  $1/T$  e determinando-se o intercepto e a inclinação da reta obtida por meio de regressão linear simples (Li et al., 2015). O valor da variação de energia de Gibbs padrão pode ser calculado a partir da Equação 10:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (10)$$

## 2.8 CINÉTICA DE ADSORÇÃO EM SOLOS

O estudo cinético é útil para se determinar condições experimentais, tais como o tempo de contato necessário nos experimentos para atingir o equilíbrio de adsorção (Wang et al., 2015). Possibilita, também, compreender fatores que afetam a velocidade e calcular parâmetros cinéticos do processo que auxiliam no entendimento da dinâmica da adsorção em termos das constantes de velocidade (Kumar e Sivanesan, 2006).

Normalmente, a cinética de adsorção de metais em constituintes puros que foram separados do solo ocorre por meio de uma velocidade inicial rápida, provavelmente associada a formação de complexos de esfera interna, seguida por uma reação mais lenta (Komy et al., 2014; Sen e Koo, 2014). Drweesh et al. (2016) observaram que a difusão dentro dos poros é responsável pela etapa lenta da reação de adsorção de Pb em caulim tratado com HCl. Resultado similar foi encontrado por Anthony et al. (2012) para adsorção de Cu em caulinita. Uma vez que o solo é um material constituído por componentes orgânicos e inorgânicos, que contém diferentes tipos de sítios de adsorção, é esperado que vários mecanismos sejam responsáveis pelas reações de adsorção lenta, que ocorrem por exemplo por difusão, precipitação e sorção em sítios que possuem energia elevada (Strawn e Sparks, 2000).

Modelos cinéticos de adsorção têm sido empregados a fim de se investigar o comportamento de determinada espécie no meio em estudo e auxiliar na elucidação do mecanismo que controla a velocidade do processo de adsorção em solos (Spinelli et al., 2005). Alguns modelos cinéticos, tais como o de primeira ordem, de segunda ordem e reversível de primeira ordem, descrevem a ordem da reação de adsorção baseados na concentração da solução. Entretanto, normalmente é incorreto aplicar as equações desses modelos cinéticos simples para adsorção em superfícies sólidas pouco homogêneas, tais como solos, além disso os efeitos dos fenômenos de transporte e reações químicas são muitas vezes experimentalmente inseparáveis (Ho e McKay, 1999). Nesse sentido, as ordens de reação com base na capacidade do adsorvente também têm sido propostas e incluem os modelos de pseudo-primeira ordem de Lagergren, pseudo-segunda ordem e Elovich que são descritos a seguir (Rajabi et al., 2016).

### 2.8.1 MODELO CINÉTICO DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM

O modelo de pseudo-primeira ordem foi proposto em 1898 por Lagergren e é conhecido como o primeiro modelo a descrever a velocidade de adsorção baseada na capacidade de sorção (Ho, 2006). Neste modelo a velocidade é dada em função da concentração dos sítios não ocupados. A equação de primeira ordem de Lagergren é expressa da seguinte forma:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_{e,calc} - k_1 t \quad (11)$$

em que  $q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) e  $q_t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) são as quantidades adsorvidas do metal no equilíbrio e no tempo  $t$ , respectivamente, e  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) é a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem. O valor de  $k_1$  e o coeficiente de correlação  $r^2$  são determinados plotando-se  $\ln(q_e - q_t)$  versus  $t$  (Yari et al., 2015). A quantidade adsorvida,  $q_{e,calc}$ , estimada pelo modelo de pseudo-primeira ordem é obtida a partir do intercepto da reta.

Este modelo tem sido amplamente utilizado para estudos de adsorção de poluentes presentes em solução aquosa, tais como íons metálicos e compostos orgânicos (Gupta e Singh, 2018; Kadirvelu e Namasivayam, 2000; Onganer e Temur, 1998; Yuh-Shan, 2004). Alguns trabalhos reportaram que este modelo não tem se ajustado bem durante

todo o período da adsorção, sendo geralmente aplicável aos estágios iniciais (Ncibi et al., 2008; Tan et al., 2007).

### 2.8.2 MODELO CINÉTICO DE PSEUDO-SEGUNDA ORDEM

A equação cinética de pseudo-segunda ordem também baseia na capacidade de sorção da fase sólida e indica que a etapa limitante da velocidade da reação é de natureza química e envolve o compartilhamento ou troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato (Ncibi et al., 2008).

Esta equação é expressa como (Ho e McKay, 1998):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (12)$$

O valor da constante de velocidade de pseudo-segunda ordem  $k_2$  (g/mg min) pode ser calculado pelo intercepto do gráfico de  $t/q_t$  versus  $t$ . Enquanto que, o valor da quantidade adsorvida estimada pelo modelo ( $q_e$ ), representada nos resultados como  $q_{e,calc}$ , pode ser determinada a partir da inclinação dessa mesma reta. Com este modelo é ainda possível calcular a taxa inicial de sorção usando a seguinte relação (Mane et al., 2007):

$$k_0 = k_2 q_e^2 \quad (13)$$

Os poucos trabalhos envolvendo aplicação de modelos para explicar a cinética de adsorção de MPTs em solos reportam melhores correlações ao modelo de pseudo-segunda ordem. Chaturvedi et al. (2006), por exemplo, relataram que a cinética de adsorção de metais pesados em solos contaminados tratado com húmus e hidroxiapatita foi descrita pela equação de pseudo-segunda ordem. Resultado semelhante foi observado por Huang et al. (2014) que também sugeriram a quimissorção como a etapa que controla a velocidade da reação de adsorção de Cu e Zn em frações de um solo cultivado na China.

### 2.8.3 MODELO CINÉTICO DE ELOVICH

A Equação 14 representa a forma linear do modelo de Elovich:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (14)$$

em que  $\alpha$  (mg/g min) é a taxa inicial de sorção e  $\beta$  (g mg<sup>-1</sup>) está relacionado a extensão da cobertura da superfície. Os valores de  $\alpha$  e  $\beta$  podem ser determinados a partir do gráfico de  $q_t$  versus  $\ln t$  (Riahi et al., 2017).

A maioria dos trabalhos que buscaram desenvolver uma base teórica para o modelo de Elovich pressupõem a adsorção na superfície de adsorventes altamente heterogêneos (Piasecki e Rudziński, 2007). Embora a equação de Elovich tenha sido inicialmente desenvolvida para explicar a cinética de adsorção de gases em sólidos, ela tem sido utilizada com sucesso para adsorção de solutos presentes em solução líquida e é um dos modelos mais utilizados para descrever a adsorção química (Elkady et al., 2011; Largitte e Pasquier, 2016). Lim e Lee (2015) investigaram a cinética de remoção de metais pesados da água utilizando solos e relataram que os coeficientes de correlação do modelo de Elovich mostraram boa linearidade, sugerindo a quimissorção como fenômeno dominante.

### 3. OBJETIVOS

Esse trabalho teve como objetivo geral investigar o comportamento de Cu, Pb e Ni em solos de uma topossequência do Cerrado.

#### 3.1. Objetivos específicos:

- Estimar a capacidade adsortiva dos metais Cu, Pb e Ni em dois LATOSSOLOS VERMELHO Ácrico, um GLEISSOLO HÁPLICO Tb distrófico e um ORGANOSSOLO HÁPLICO Sáprico, empregando modelos de adsorção;
- Avaliar a capacidade adsortiva dos metais Cu, Pb e Ni nesses solos, empregando os modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubini-Radushkevich;
- Estudar a adsorção dos metais Cu, Pb e Ni, em sistemas competitivos, empregando o modelo de Sheindorf-Rebuhn-Sheintuch;
- Obter parâmetros relativos a adsorção desses metais e correlacionar os parâmetros das equações às características químicas e mineralógicas dos solos;
- Determinar os principais atributos químicos e mineralógicos que influenciam a adsorção de Cu, Pb e Ni nos solos estudados;
- Estudar a cinética de adsorção por meio do ajuste dos dados experimentais aos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich.
- Calcular os parâmetros termodinâmicos  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  e  $\Delta H^\circ$ , para adsorção de Cu, Pb e Ni;
- Determinar a espontaneidade dos processos de adsorção;
- Inferir sobre a possibilidade de contaminação ambiental e a biodisponibilidade desses metais em cada solo e na topossequência investigada com base nos parâmetros de adsorção gerados.

## **4. MATERIAIS E MÉTODOS**

### **4.1 COLETA E ARMAZENAGEM DOS SOLOS**

Para a realização dos experimentos, foram selecionados quatro solos localizados em uma topossequencia existente na Fazenda Água Limpa (FAL), localizada no Distrito Federal e pertence à Universidade de Brasília. A fitofisionomia predominante é o Cerrado *sensu stricto* e grandes áreas de campo sujo e campo limpo, fazendo parte do sistema Terras Altas da Superfície Pratinha e da Reserva da Biosfera do Cerrado do Distrito Federal (Felfili et al., 2000). O clima da região, conforme a classificação de Köpen, é do tipo Aw, caracterizado por clima tropical com estação seca de Inverno. Os solos empregados no estudo foram classificados de acordo com o Sistema Brasileiro de Classificação dos Solos (Embrapa, 2013) como: um ORGANOSSOLO HÁPLICO Sáprico (OXs), um GLEISSOLO HÁPLICO Tb distrófico (GXbd) e dois LATOSSOLO VERMELHO Ácrico (LVw<sub>1</sub> e LVw<sub>2</sub>) (Junior et al., 2015). As coordenadas dos pontos de coleta de cada um dos solos foram: OXs – 15°56'12.9"S 47°56'09.1"W, GXbd - 15°56'15.0"S 47°56'06.9"W, LVw<sub>2</sub> -15°56'44.9"S 47°56'43.9"W e LVw<sub>1</sub> - 15°58'07.1"S 47°59'17.8"W.

Cerca de 5 kg de cada um dos tipos de solo foram coletados na camada superficial de 0-20 cm. Inicialmente, retirou-se a cobertura vegetal e o material grosseiro da superfície dos solos nos locais de coleta, utilizando uma enxada. As amostras de solo foram retiradas com pá, transferidas para sacos plásticos previamente identificados e transportados para o Laboratório de Química de Solos da Universidade de Brasília. No laboratório foram secos ao ar e peneirados em peneira de malha 2 mm diâmetro. Após este tratamento esta fração foi denominada de “terra fina seca ao ar” (TFSA). Posteriormente, as amostras foram armazenadas em sacos plásticos, à temperatura ambiente.

### **4.2 ANÁLISES QUÍMICAS E FÍSICAS DOS SOLOS**

As análises químicas e físicas foram realizadas, respectivamente, no Laboratório de Química de Solos e Laboratório de Análises Físicas de Solos da Universidade de Brasília, seguindo procedimentos de rotina dos laboratórios adaptados do Manual de Métodos de Análise de Solos da Embrapa (EMBRAPA, 2011). Todos procedimentos foram realizados em triplicata.



A textura foi determinada pelo método do densímetro que consiste na determinação da proporção das frações areia, silte e argila baseado no tempo de sedimentação das partículas. O pH foi medido na suspensão solo água (1:2,5) e em solução de KCl 1 mol L<sup>-1</sup>, em um equipamento da marca HANNA, modelo pH 21, utilizando eletrodo de vidro combinado. A acidez potencial (H + Al<sup>3+</sup>) foi determinada por titulação com NaOH após extração com solução Ca(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> a pH 7. O alumínio trocável (Al<sup>3+</sup>) e os íons cálcio e magnésio trocáveis (Ca<sup>2+</sup> + Mg<sup>2+</sup>) foram extraídos com solução de KCl. O primeiro foi determinado por titulação com NaOH e o segundo utilizando EDTA como titulante. A extração de potássio trocável (K<sup>+</sup>) e de fósforo foi realizada utilizando solução Mehlich I (HCl 0,05 mol L<sup>-1</sup> e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,0125 mol L<sup>-1</sup>). A concentração de potássio no extrato foi determinada por fotometria de chama, utilizando o equipamento, TECNOW modelo 7000. A concentração de fósforo foi determinada por espectrofotometria UV-Vis, posterior a formação do complexo fósforo-molibdico de cor azul após a redução do molibdato com ácido ascórbico, em equipamento da marca Spectrum, modelo SP-1105. A Capacidade de Troca Catiônica (CTC) foi calculada pela soma das bases trocáveis (Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>) com a acidez trocável (H+Al<sup>3+</sup>). O teor de matéria orgânica foi determinado por meio da oxidação da matéria orgânica com K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> em presença de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, seguida da titulação com sulfato ferroso amoniacal 0,5 mol L<sup>-1</sup>.

#### 4.2.1 DETERMINAÇÃO DE CARGAS ELÉTRICAS DOS SOLOS

A determinação de cargas permanentes ( $\sigma_o$ ) e variáveis ( $\sigma_h$ ) dos solos foi realizada conforme método descrito por Anderson e Sposito (1991). Para isto, 2 g de TFSA foram transferidos para tubos *Falcon* de 50 mL. Adicionaram-se 25 mL de solução CsCl 0,01 mol L<sup>-1</sup> e agitou-se por 30 minutos. Centrifugou-se a 8000 rpm por 3 minutos e descartou-se o sobrenadante. Este procedimento foi repetido 15 vezes para garantir a completa saturação dos solos pelo céσιο. Em seguida, foram adicionados 20 mL de etanol 95%, agitando por 1 minuto e centrifugando a seguir por 3 minutos a 8000 rpm. Este procedimento foi repetido duas vezes e foi realizado para retirar o excesso de céσιο presente na solução que se encontra entre as partículas do solo, e não estão diretamente ligados aos pontos de cargas. O material sólido foi seco em estufa a 65°C por 48 horas, a fim de garantir a retenção do Cs pelas cargas do solo.

Para extração do céσιο adsorvido às cargas variáveis, o material seco foi destorroado e 1 g foi transferido a tubos de centrifuga previamente pesados. Adicionaram-

se 25 mL de solução LiCl 0,01 mol L<sup>-1</sup>. Submeteu-se a agitação por 30 minutos. Após a centrifugação (8000 rpm, 3 minutos), filtrou-se o material em papel de filtro faixa azul previamente embebidos com LiCl 0,01 mol L<sup>-1</sup>. Transferiu-se o extrato para balões volumétricos de 50 mL. Completou-se o volume com solução LiCl 0,01 mol L<sup>-1</sup> e armazenou-se o extrato para análise. O material sólido obtido por meio da filtração anterior foi armazenado para extração das cargas permanentes.

Para extração do céσιο adsorvido às cargas permanentes, ao material sólido obtido após a extração com LiCl, foram adicionados 15 mL de solução CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> 1 mol L<sup>-1</sup>, agitando-se por 20 minutos. Submeteu-se a centrifugação (8000 rpm, 3 minutos) e recolheu-se o sobrenadante, por meio da filtração em papel de filtro faixa azul previamente embebido com CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> 1 mol L<sup>-1</sup>. O procedimento de adição de CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> foi repetido outras duas vezes, totalizando um volume final de 45 mL. Foram adicionados 5 mL de solução KCl (3000 µg mL<sup>-1</sup>), como solução supressora de ionização, totalizando volume final de 50 mL.

A determinação do teor de Cs<sup>+</sup> nos extratos de LiCl e CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> foi realizada por espectrometria de emissão atômica (EEA) com plasma de micro-ondas, utilizando o equipamento da marca Agilent, modelo 4200 MP-AES disponível nas dependências do Laboratório do Grupo de Automação, Quimiometria e Química Ambiental (AQQUA). O comprimento de onda utilizado para análise foi de 697 nm. As curvas analíticas foram construídas utilizando soluções padrões nas concentrações de 0, 5, 10, 15 e 20 µg mL<sup>-1</sup> de Cs<sup>+</sup>. As soluções foram obtidas a partir da diluição de uma solução estoque de 1000 µg mL<sup>-1</sup> de Cs<sup>+</sup>, preparada utilizando o sal CsCl (Sigma Aldrich). Durante as diluições foram adicionadas 5 mL de LiCl 0,01 mol L<sup>-1</sup> nas soluções padrões utilizados para determinação da carga variável e 5 mL de CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> 1 mol L<sup>-1</sup> naquelas utilizadas para determinação da carga permanente, além de 15 mL de solução KCl 1000 µg L<sup>-1</sup> como supressora de ionização. A carga variável foi determinada por quantificação do Cs<sup>+</sup> extraído com LiCl. A carga permanente foi calculada a partir da determinação do Cs<sup>+</sup> deslocado pela solução de CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>.

### **4.3 ANÁLISES MINERALÓGICAS**

#### **4.3.1 ANÁLISE MINERALÓGICA QUALITATIVA POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)**

Foram realizadas análises prévias da mineralogia dos solos no Laboratório de Raios X do Instituto de Geociências da Universidade de Brasília a fim de identificar os principais minerais presentes. Esta análise qualitativa foi realizada em equipamento da marca Rigaku, modelo D-MAXB com radiação de  $\text{CuK}\alpha$ , velocidade de varredura de  $2^\circ \text{min}^{-1}$  e intervalo de medida de  $0,05^\circ$ . A análise consistiu de quatro varreduras distintas: uma da amostra total e três da fração argila, na qual a primeira com a amostra orientada e seca ao ar, a segunda com solvatação em etilenoglicol e a terceira com a amostra aquecida.

O preparo das lâminas para análise por Difractometria de Raios-X (DRX) seguiu a rotina do laboratório. Inicialmente, realizou-se análise das amostras de solo pulverizadas e compactadas em lâminas vazadas. Para determinação da mineralogia da fração argila, adicionaram-se 7,5 g de cada um dos solos e 150 mL de água destilada a tubos *Falcon* de 50 mL, agitando em seguida. A mistura foi submetida a centrifugação à 750 rpm por 7 minutos. O sobrenadante turvo, indicando a presença de argila em suspensão, foi adicionado a outro tubo e centrifugado à 3000 rpm por 30 minutos para concentração da fração argila. Após este procedimento, descartou-se o sobrenadante e a partir do precipitado obtido elaborou-se três lâminas, de cada tipo de solo, orientadas por esfregaço. Uma delas foi seca ao ar e levada para análise no DRX, sendo denominada nos difratogramas como “normal”. A segunda foi submetida a tratamento de com etilenoglicol e a última foi aquecida por 4 horas e 30 minutos a  $490^\circ\text{C}$ , sendo realizada em seguida a análise no DRX. Nos difratogramas foram denominadas como amostras com “etilenoglicol” e “aquecida”, respectivamente.

#### **4.3.2 ANÁLISE MINERALÓGICA QUANTITATIVA**

A quantificação dos minerais presentes na fração argila foi realizada no Departamento de Agronomia da Universidade Estadual de Maringá. Inicialmente, 50 g de TFSA foram dispersas utilizando-se solução de  $\text{NaOH}$   $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ . A fração argila foi separada por meio da técnica de sedimentação, de acordo com a lei de Stokes, após sucessivos sifonamentos. A matéria orgânica da fração argila foi removida utilizando

solução hipoclorito com 6% de cloro ativo (pH 9,5) aquecida a 90° C durante 1 h sob agitação periódica. O sobrenadante foi descartado e este procedimento foi repetido por 3 vezes (Moore e Reynolds Jr., 1997). A fração argila livre de matéria orgânica foi floculada com solução  $MgCl_2$  1 mol  $L^{-1}$ , lavada com água desionizada para remover o excesso de sais, congelada em nitrogênio líquido, liofilizada (Apha 1-2 LDplus, Martin Christ Gefriertrocknungsanlagen) e armazenada para análise.

Os teores de Fe e Al livres presentes na fração argila sem matéria orgânica foram extraídos com ditonito-citrato-bicarbonato de sódio (DCB) e medidos por espectrometria de absorção atômica (Perkin-Elmer PinAAcle 900 F), empregando a chama com misturas ar/acetileno para Fe ( $\lambda=372,0nm$ ) e óxido nitroso/acetileno para Al ( $\lambda=396,2nm$ ) (Mehra e Jackson, 2013). A fração argila tratada com DCB foi congelada em nitrogênio líquido, liofilizada e armazenada para análises por termogravimetria e por DRX. Uma parte da fração argila tratada com DCB foi utilizada para identificação das espécies presentes em lâminas orientadas, montadas com amostras saturadas com Mg ou K. As amostras saturadas com Mg foram analisadas com e sem solvatação com etilenoglicol e aquelas saturadas com K foram analisadas a 25, 350 e 550 °C (Amonette, 1994; Moore e Reynolds Jr., 1997). Os difratogramas foram adquiridos entre 3-40°2 $\theta$  em intervalos de 0,02° 2 $\theta$  por 0,6 segundos. A outra parte da fração argila tratada com DCB foi submetida a análise termogravimétrica (TG) realizada no equipamento modelo DTG-60H, Shimadzu, disponível na Central Analítica do Instituto de Química da UnB. Por meio da análise térmica, quantificou-se os teores de gibbsita e caulinita, com base na redução de massa das amostras como resultado da desidroxilação dessas espécies minerais nas temperaturas de aproximadamente 250 e 500 °C, respectivamente (Amonette, 1994).

Os óxidos de ferro presentes na fração argila foram concentrados pela dissolução seletiva da caulinita, gibbsita e dos minerais aluminossilicatados de baixa cristalinidade utilizando-se NaOH 5 mol  $L^{-1}$  fervente (Kampf and Schwertmann, 1982). A composição mineralógica da fração argila concentrada em óxidos de ferro foi analisada por DRX nas amostras em pó, após adição de silício (~5% v/v), como padrão interno, entre 10 e 80°2 $\theta$  em intervalos de 0,02° 2 $\theta$  por 0,6 segundos. O conteúdo de minerais 2:1 foram obtidos considerando-os complementares aos níveis de caulinita, gibbsita e  $Fe_2O_3$  e foram calculados utilizando a seguinte equação: 2:1 = 100-(Ka+Gb+ $Fe_2O_3$ ) (Amonette, 1994; Costa et al., 2004)

Nos experimentos de quantificação mineralógica, todos os difratogramas foram obtidos utilizando radiação  $CoK\alpha$  em um equipamento Shimadzu XRD-6000, equipado

com monocromador, pertencente ao Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP) da Universidade Estadual de Maringá.

#### **4.4 EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO**

Os estudos de adsorção foram realizados em sistemas individuais, contendo um único metal e em sistemas competitivos, contendo simultaneamente dois metais. Para os estudos envolvendo sistemas competitivos, um dos metais foi adicionado em concentração fixa e o outro em concentrações variadas.

##### **4.4.1 EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO EM SISTEMAS INDIVIDUAIS**

Para a construção das isotermas de adsorção, inicialmente, foram determinadas as concentrações das soluções dos metais a serem utilizadas nos experimentos de adsorção. Para isso, realizou-se experimentos semelhantes aos descritos a seguir, empregando soluções contendo o metal em uma faixa de concentração ampla, entre 0 e 500 mg L<sup>-1</sup>, em que buscou-se avaliar o formato e a curvatura das isotermas para então se definir quais as faixas de concentração utilizada nos experimentos de adsorção de cada metal.

Os solos foram peneirados em malha de 56 µm e porções de 0,1 g de cada um dos quatro tipos de solo foram pesadas, em triplicata e transferidos para tubos *Falcon* de 25 mL. Para os experimentos de adsorção em sistemas individuais, foram adicionados aos tubos 7 mL de solução de CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O 0,002 mol L<sup>-1</sup> (Sodré et al., 2001) contendo um único metal nas concentrações de 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 100 e 120 mg L<sup>-1</sup> para o Cu; 0, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240 e 270 mg L<sup>-1</sup> para o Pb ou 1, 2,5, 5, 10, 20, 30, 40, 60 e 80 mg L<sup>-1</sup> para o Ni. A solução de CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O foi empregada como eletrólito suporte, por conferir força iônica ao meio em estudo. Assim, os sítios de adsorção são ocupados pelo íon Ca<sup>2+</sup>, que é posteriormente trocado por Cu, Pb ou Ni.

Os metais foram adicionados na forma de sais de cloreto, para o Cu e Ni, e nitrato no caso do Pb. O pH das soluções foi ajustado para 6 com solução de hidróxido de sódio 0,1 mol L<sup>-1</sup>, utilizando o pHmetro da marca HANNA modelo pH 21. As suspensões foram agitadas por 24 h (Dias et al., 2001; Sodré et al., 2001), período suficiente para que a concentração do metal se mantenha constante, em mesa agitadora orbital, à temperatura ambiente, para garantir a completa adsorção do metal. Após este período, as suspensões

foram centrifugadas a 2000 rpm por 15 minutos. Uma alíquota de 4 mL do sobrenadante foi filtrada e separada para análise.

A determinação da concentração de Cu, Pb e Ni remanescente no sobrenadante foi realizada por espectrometria de emissão atômica (EEA) com plasma de micro-ondas, em equipamento MP-AES 4200 (Agilent Technologies), disponível no laboratório do Grupo de Automação, Quimiometria e Química Ambiental do IQ-UnB. O comprimento de onda escolhido para análise foi de 324,75 nm para o Cu, 405,78 nm para o Pb e 352,45 nm para o Ni por apresentar a maior intensidade de emissão e ausência de sobreposição de picos de possíveis interferentes.

#### **4.4.2 EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO EM SISTEMAS COMPETITIVOS**

Para avaliar o efeito de um segundo metal no processo de adsorção, foram conduzidos experimentos em sistemas competitivos nos quais empregaram-se soluções de  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$   $0,002 \text{ mol L}^{-1}$  contendo um dos metais nas concentrações iniciais mencionadas anteriormente, acrescida de um metal competitivo em uma concentração fixa de  $80 \text{ mg L}^{-1}$ , estabelecida como a maior concentração para o Ni, o metal que apresentou menor capacidade adsorptiva. Assim, em cada solo, foram adicionadas soluções dos metais nas seguintes concentrações:

- a) Cu nas concentrações de 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 100 e  $120 \text{ mg L}^{-1}$  contendo Pb ou Ni  $80 \text{ mg L}^{-1}$ , identificados nos resultados como Cu+Pb80 ou Cu+Ni80, respectivamente;
- b) Pb nas concentrações de 0, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240 e  $270 \text{ mg L}^{-1}$  contendo Cu ou Ni  $80 \text{ mg L}^{-1}$ , identificados nos resultados como Pb+Cu80 ou Pb+Ni80, respectivamente;
- c) Ni nas concentrações de 1, 2,5, 5, 10, 20, 30, 40, 60 e  $80 \text{ mg L}^{-1}$  contendo Cu ou Pb na concentração de  $80 \text{ mg L}^{-1}$ , identificados nos resultados como Ni+Cu80 ou Ni+Pb80, respectivamente.

Os demais procedimentos e determinações foram realizados conforme mencionados na seção anterior.

#### 4.5 CONSTRUÇÃO DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Construiu-se isotermas de adsorção, nas quais a quantidade do metal adsorvida pelo solo é dada em função da concentração remanescente na solução. A quantidade do metal adsorvida foi calculada pela diferença entre a concentração do metal na solução inicial e a concentração do metal após o experimento de adsorção, conforme Equação 15:

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)}{m} \times V \quad (15)$$

em que  $q_e$  é quantidade da espécie adsorvida ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $C_i$  é a concentração inicial da espécie química na solução ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $C_e$  é a concentração da espécie química no equilíbrio,  $V$  é o volume da solução adicionada ao tubo (L) e  $m$  é a massa do solo pesada (g).

A isoterma da sorção para cada solo foi descrita quantitativamente por parâmetros obtidos a partir do ajuste dos dados experimentais as equações não linearizadas dos modelos de adsorção de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin-Radushkevich. Para isso, os dados obtidos foram ajustados e as isotermas de adsorção construídas utilizando o programa OriginPro 8.0, plotando-se a concentração do metal em equilíbrio,  $C_e$ , na abscissa e a quantidade do metal adsorvido,  $q_e$ , na ordenada.

#### 4.6 TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO

Para o estudo termodinâmico de adsorção, transferiu-se 0,1 g de solo peneirado em malha 56  $\mu\text{m}$  para tubos *Falcon* de 25 mL. Em seguida, adicionaram-se 7 mL de solução de  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$   $0,002 \text{ mol L}^{-1}$ , enriquecida com metal  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  ou  $\text{Ni}^{2+}$ , na concentração de  $50 \text{ mg L}^{-1}$ . Este procedimento foi realizado a 25, 35, 45 e  $55^\circ\text{C}$  para todos os tipos de solo. As suspensões foram mantidas sob agitação por um período de 24 h. Após esse intervalo de tempo, foram centrifugadas a 2000 rpm por 2 minutos. Uma alíquota de 4 mL do sobrenadante foi filtrada e separada para análise. Para determinação da concentração do metal remanescente na solução sobrenadante, seguiram-se os mesmos procedimentos adotados no experimento de adsorção.

#### 4.7 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Nestes experimentos, 0,1 g de solo, peneirado em malha 56  $\mu\text{m}$ , foi transferido para tubos *Falcon* de 25 mL. Em seguida, adicionaram-se 7 mL de solução de  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  0,002 mol  $\text{L}^{-1}$  enriquecida com 50 mg  $\text{L}^{-1}$  de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  ou  $\text{Ni}^{2+}$ . As suspensões foram agitadas por diferentes intervalos de tempo, a saber: 1, 5, 8, 10, 12, 16, 20 e 24 horas. Após a agitação pelo período determinado, o tubo foi retirado e a suspensão foi centrifugada por 2 minutos a 2000 rpm. Uma alíquota de 4 mL do sobrenadante foi filtrada e separada para análise. Para determinação da concentração do metal remanescente na solução sobrenadante, seguiram-se os mesmos procedimentos adotados no experimento de adsorção. Os dados cinéticos de adsorção foram ajustados aos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich.

#### 4.8 CURVAS ANALÍTICAS E LIMITES DE DETECÇÃO

Para a análise das concentrações remanescentes dos metais na solução de equilíbrio nos experimentos de adsorção, foram construídas curvas analíticas utilizando soluções padrão contendo os metais  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  nas concentrações de 2, 4, 6, 8, 10 e 12 mg  $\text{L}^{-1}$ , preparadas por meio de diluições a partir de uma solução padrão 1000 mg  $\text{L}^{-1}$  (Tritsol, Merck). As curvas foram construídas utilizando o software Microsoft Excel 2010. A determinação da concentração de Cu, Pb e Cu remanescente foi determinada por meio da equação obtida a partir do ajuste das curvas analíticas pelo método dos mínimos quadrados ordinários.

O limite de detecção (LD) é a menor quantidade do analito presente em uma amostra que pode ser detectado, porém não necessariamente quantificado, sob as condições experimentais estabelecidas. Foi estimado através da Equação 16 (Shrivastava, 2011):

$$LD = 3 \frac{DP_a}{IC} \quad (16)$$

em que  $DP_a$  é o desvio padrão do intercepto com o eixo y e  $IC$  é a inclinação da curva de calibração.



## 4.9 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Para avaliar a significância do coeficiente de correlação ( $r$ ), existente entre os atributos dos solos e os parâmetros das equações de Langmuir, Freundlich, Tenkim e Dubinin-Radushkevich, foi realizado o teste- $t$ . Admitiu-se as seguintes hipóteses:

$$H_0: r = 0 \text{ (hipótese nula)}$$

$$H_a: r \neq 0 \text{ (hipótese alternativa)}$$

A estatística do teste é dada pela equação 17 a seguir:

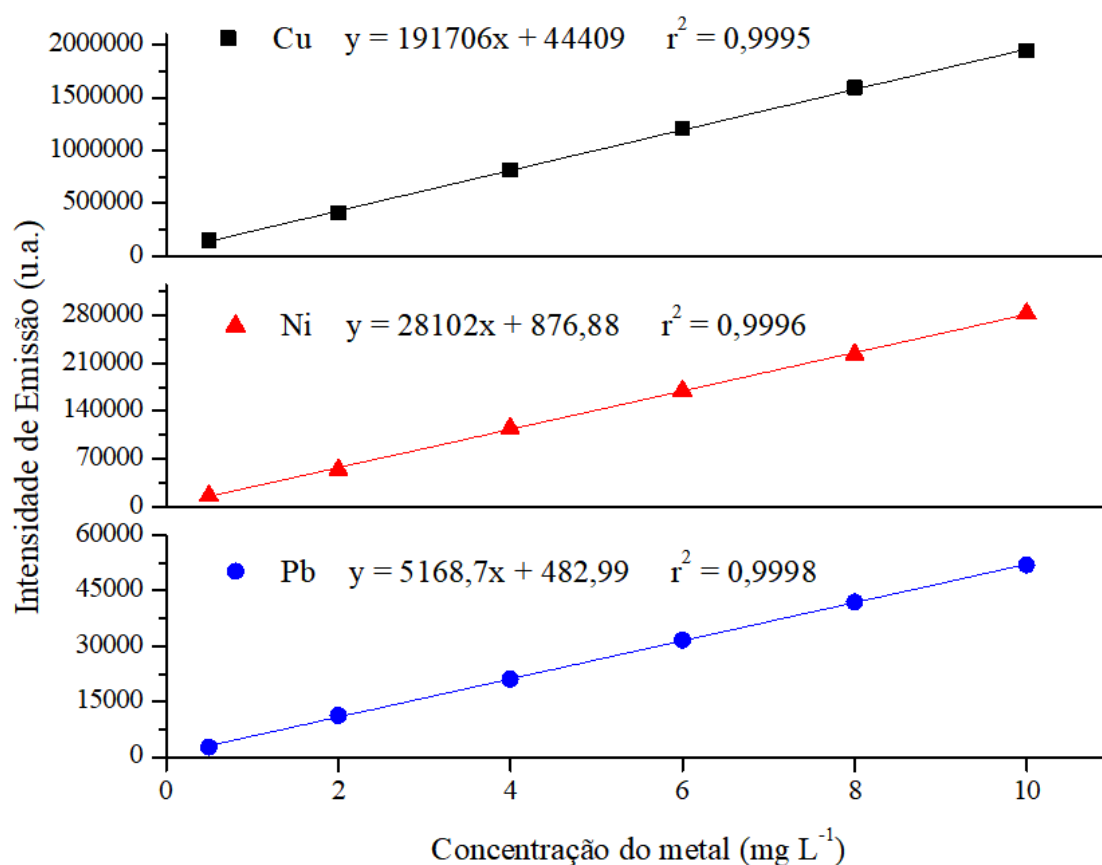
$$t = \frac{|r|\sqrt{n-2}}{\sqrt{1-r^2}} \quad (17)$$

Rejeitou a hipótese nula  $H_0: r = 0$  e considerou-se a existência de correlação linear entre os parâmetros das equações e os atributos dos solos, quando o valor de  $t$  foi superior ao valor de  $t$ -tabelado da distribuição de Student para 95% e 90% de confiança e  $N-2$  graus de liberdade (Miller and Miller, 2005).

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 CURVAS ANALÍTICAS

A Figura 7 ilustra curvas analíticas típicas obtidas para determinação de Cu, Pb e Ni, respectivamente, nos extratos obtidos por meio dos experimentos de adsorção.



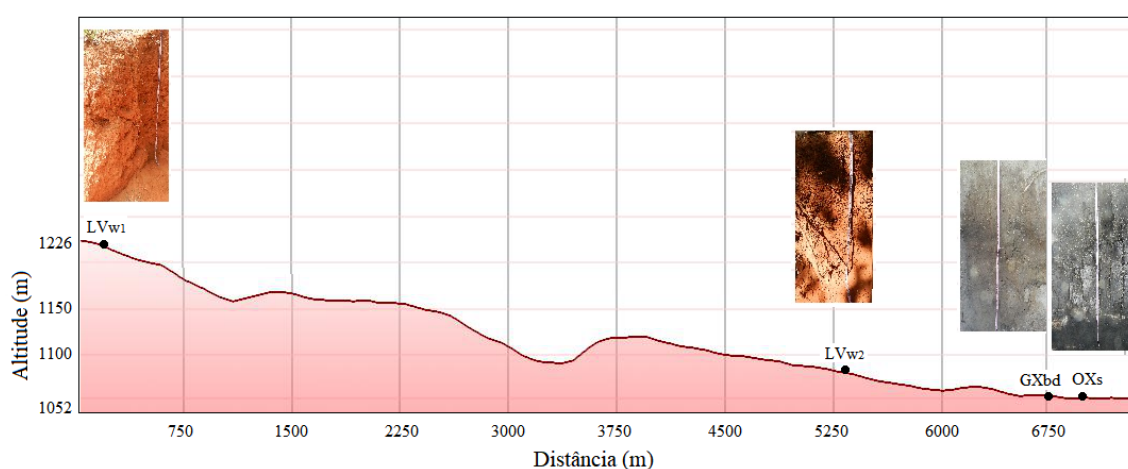
**Figura 7.** Curvas analíticas típicas utilizadas para determinação de Cu, Pb e Ni.

Os coeficientes de correlação ( $r$ ) foram utilizados para avaliar a linearidade da curva analítica. Os valores obtidos foram superiores a 0,99 ( $p < 0,01$ ) indicando a relação linear entre a resposta instrumental e a concentração dos metais na faixa de concentração empregada.

Considerando-se que foram construídas curvas analíticas a cada vez que o equipamento foi operado, os valores do limite de detecção calculados para o Cu variaram de 0,08 mg L<sup>-1</sup> a 0,10 mg L<sup>-1</sup>, para o Pb de 0,11 mg L<sup>-1</sup> a 0,20 mg L<sup>-1</sup> e para o Ni de 0,10 a 0,18 mg L<sup>-1</sup>.

## 5.2 CARACTERÍSTICAS DOS SOLOS DA TOPOSEQUÊNCIA

Os solos investigados encontram-se dispostos na toposequência sob a seguinte ordem, de acordo com suas altitudes: LVw<sub>1</sub> (1220 m), LVw<sub>2</sub> (1082 m), GXbd (1061 m) e OXs (1057 m). A Figura 8 mostra os perfis dos solos coletados e traz a representação gráfica da toposequência. O solo LVw<sub>1</sub> encontra-se no topo, próximo a estrada principal da FAL, enquanto que LVw<sub>2</sub> está em uma região intermediária, localizado próximo à barragem da FAL, no Ribeirão do Gama. Os solos GXbd e OXs estão em altitudes mais baixas e mais próximos entre si.



**Figura 8.** Disposição dos solos coletados para estudo na toposequência.

Os difratogramas para cada solo são apresentados em Anexo (Figuras 28 a 31). Os atributos químicos, físicos e mineralógicos dos solos, bem como o coeficiente de correlação linear entre as características químicas, são apresentados nas Tabela 1 e Tabela 2.

**Tabela 1.** Características químicas dos solos.

Solos	pH <sub>H2O</sub>	pH <sub>KCl</sub>	MO %	H+Al <sup>3+</sup>	Ca <sup>2+</sup> +Mg <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup> cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup>	K <sup>+</sup>	CTC	P mgdm <sup>-3</sup>	σ <sub>h</sub>	σ <sub>o</sub> mmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup>
LV <sub>w1</sub>	5,27±0,01	5,11±0,02	4,76±0,02	8,95±0,1	0,05±0,01	0,70±0,02	0,09±0,01	9,09±0,1	0,7	25,4±0,3	8,5±0,3
LV <sub>w2</sub>	5,32±0,04	5,18±0,02	4,42±0,08	8,27±0,09	0,02±0,01	0,78±0,01	0,03±0,01	8,32±0,09	0,5	19,2±0,3	6,6±0,2
GXbd	5,39±0,04	5,05±0,01	9,88±0,08	13,3±0,1	0,20±0,01	1,08±0,02	0,04±0,01	13,5±0,09	1,7	31,1±0,3	18,7±0,4
Oxs	5,56±0,01	5,12±0,01	21,50±0,02	23,9±0,1	0,15±0,01	1,52±0,02	0,02±0,01	24,1±0,08	2,4	34,0±0,4	23,6±0,3
<i>Coefficiente de correlação de Pearson</i>											
pH <sub>H2O</sub>	1	-0,153	0,983**	0,978**	0,631ns	0,994**	-0,728ns	0,978**	0,965*	0,779ns	0,911*
pH <sub>KCl</sub>		1	-0,213ns	-0,216ns	-0,832ns	-0,260	-0,201ns	-0,226ns	-0,391	-0,699ns	-0,547ns
MO			1	1,000**	0,629ns	0,986**	-0,590ns	1,000**	0,947*	0,841ns	0,923*
H+Al <sup>3+</sup>				1	0,625ns	0,982**	-0,572ns	1,000**	0,942*	0,845ns	0,921*
Ca <sup>2+</sup> +Mg <sup>2+</sup>					1	0,705ns	-0,356ns	0,632ns	0,813ns	0,880*	0,880*
Al <sup>3+</sup>						1	-0,681ns	0,983ns	0,984*	0,841ns	0,950*
K <sup>+</sup>							1	-0,569ns	0,682ns	-0,247ns	-0,527ns
CTC								1	0,944*	0,934*	0,924*
P									1	0,875ns	0,979*
σ <sub>h</sub>										1	0,954*
σ <sub>o</sub>											1

\*correlação significativa a 5% (bilateral) \*\*correlação significativa a 1% (bilateral) ns: não significativo pelo teste t.

**Tabela 2.** Características físicas e mineralógicas dos solos.

Solos	Areia	Silte	Argila	Fe <sub>d</sub>	Al <sub>d</sub>	Si (DCB) %	Gb	Ka	Minerais 2:1	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
LV <sub>w1</sub>	39,7	10,4	49,9	9,7	2,2	18,9	33,5	41,8	10,8	13,9
LV <sub>w2</sub>	30,3	11,4	58,2	8,4	2,0	19,1	36,5	41,4	10,1	11,9
GXbd	51,8	21,4	26,8	0,40	1,5	78,8	33,8	51,3	14,4	0,6
Oxs	58,6	34,1	7,3	1,8	6,4	78,6	25,9	42,4	29,2	2,5

As diferenças nas características físico-químicas e mineralógicas dos solos deve-se, provavelmente, aos efeitos dos processos pedogenéticos, o clima e o relevo da região. Além disso, a variabilidade nas propriedades do solo é muitas vezes causada por pequenas mudanças na topografia, que afetam o escoamento e a drenagem da água através e dentro do perfil do solo (Hussain et al., 1984; Mulla e McBratney, 2001).

A argila é a fração dominante nos solos LVW<sub>1</sub> e LVW<sub>2</sub>, enquanto que nos demais os teores de areia são superiores. Os solos apresentaram o pH ácido variando de 5,27 (LVW<sub>1</sub>) a 5,56 (OXs), valores que estão dentro do intervalo geralmente relatado para solos ácidos do Cerrado (Lopes and Guilherme, 2016). Exibiram pobreza em bases trocáveis (Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup> e K<sup>+</sup>), sendo que os valores de saturação por bases foi de no máximo 1,8%, caracterizando solos distróficos. Os maiores teores de alumínio trocável foram encontrados para os solos OXs e GXbd. Com relação ao potássio trocável (K<sup>+</sup>), os valores ficaram entre 0,02 a 0,09 cmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup>. Comparando-se os teores de íons trocáveis com aqueles relatados por Lopes e Guilherme (2016), ao determinar atributos físicos e químicos em solos de 57 áreas pertencentes ao bioma Cerrado, observa-se que os valores estão dentro da faixa normalmente encontrada em solos do Cerrado.

O pH em KCl foi menor que o pH medido na suspensão solo/água, para todos os solos. Assim, os valores de ΔpH (pH em KCl - pH em H<sub>2</sub>O), foram negativos e variaram de -0,14 (LVW<sub>2</sub>) a -0,44 (OXs), indicando a predominância de cargas negativas (da Silva et al., 2015), devido à carga negativa dos componentes orgânicos dos solos (Lopes and Guilherme, 2016).

A quantidade de carga elétrica variável e permanente, analisada pelo método do cloreto de cério, foi maior para os solos GXbd e OXs, da mesma forma que os resultados da CTC. O solo OXs apresentou carga permanente aproximadamente 3,5 vezes maior em relação ao solo LVW<sub>2</sub>, o que deve estar relacionado à sua constituição mineralógica, principalmente em função dos mais altos teores de minerais 2:1 (vermiculita/esmectita) e caulinita (Weber et al., 2005). A carga variável representou cerca de 75% da carga total para os solos LVW<sub>1</sub> e LVW<sub>2</sub> e 59% para o solo OXs. Os resultados de carga variável variaram de 19,2 a 34 mmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup> e em alguns casos foram muito próximos aos reportados por Cunha et al. (2014) que encontraram valores entre 11,7 a 25,2 mmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup> em Latossolos do estado de Pernambuco.

Os menores valores de CTC, bases trocáveis, pH e cargas permanentes para os Latossolos comparado aos demais, sugerem que estes sejam os menos jovens e indicam o avançado grau de intemperismo. Resultados que corroboram com as próprias

características dos Latossolos, ou seja, solos muito evoluídos, fortemente ácidos e típicos de regiões tropicais (Embrapa, 2013). Os solos GXbd e OXs sofrem menos lixiviação devido a sua localização em baixas altitudes e apresentam enriquecimento em cátions, uma vez que alguns constituintes do solo são depositados na parte inferior da topossequência (Baskan et al., 2016).

Os cátions trocáveis H e  $Al^{3+}$  foram os principais íons que contribuem para a CTC representando de 98 a 99% do total de cátions no sítio de troca. Nota-se valores baixos para a relação  $Al^{3+}/H+Al^{3+}$ , indicando que grande parte da acidez trocável nestes solos, não provém da hidrólise do  $Al^{3+}$ . Para a sequência de solos estudada, esta acidez deve estar relacionada, principalmente, à liberação de  $H^+$  proveniente dos compostos orgânicos e da hidrólise de outros compostos, observação corroborada pela correlação positiva e significativa ( $p<0,05$ ) entre a acidez potencial e a matéria orgânica (MO). Resultados semelhantes foram encontrados por Ebeling et al. (2008) estudando solos de diferentes estados brasileiros com elevado teor de matéria orgânica. Os resultados também sugerem que o aumento do teor de material orgânico foi responsável pelo aumento da CTC, como pode ser observado por meio do coeficiente de correlação positivo e significativo ( $p<0,05$ ) entre os dois parâmetros.

Os solos LVw<sub>1</sub> e LVw<sub>2</sub> apresentaram baixos teores de MO, entre 4,42 e 4,76%, enquanto que para o solo OXs foi de 21,5%. O solo OXs está localizado na base da topossequência, em condições de drenagem restrita. Os organossolos, tais como o pertencente a esta topossequência, são solos pouco evoluídos, constituídos e formados quase que exclusivamente sob condições de saturação por água (Matos et al., 2017).

Quanto à geologia, a área da FAL desenvolveu-se sob litologias do Grupo Paranoá que representa cerca de 65% da área total do Distrito Federal e é constituído por sete unidades litoestratigráficas (Campos, 2004), sendo a unidade ardósia representativa da região estudada. A composição mineralógica de solos formados sob litologias como as da região estudada é geralmente constituída por assembleia de minerais cauliníticos e sequióxidos de Fe e Al (Barbosa et al., 2009). A caulinita foi, de fato, o mineral encontrado em maior quantidade nas frações argila dos solos investigados, corroborando com a geologia da região e contribuindo com pelo menos 40% da composição mineralógica dos solos.

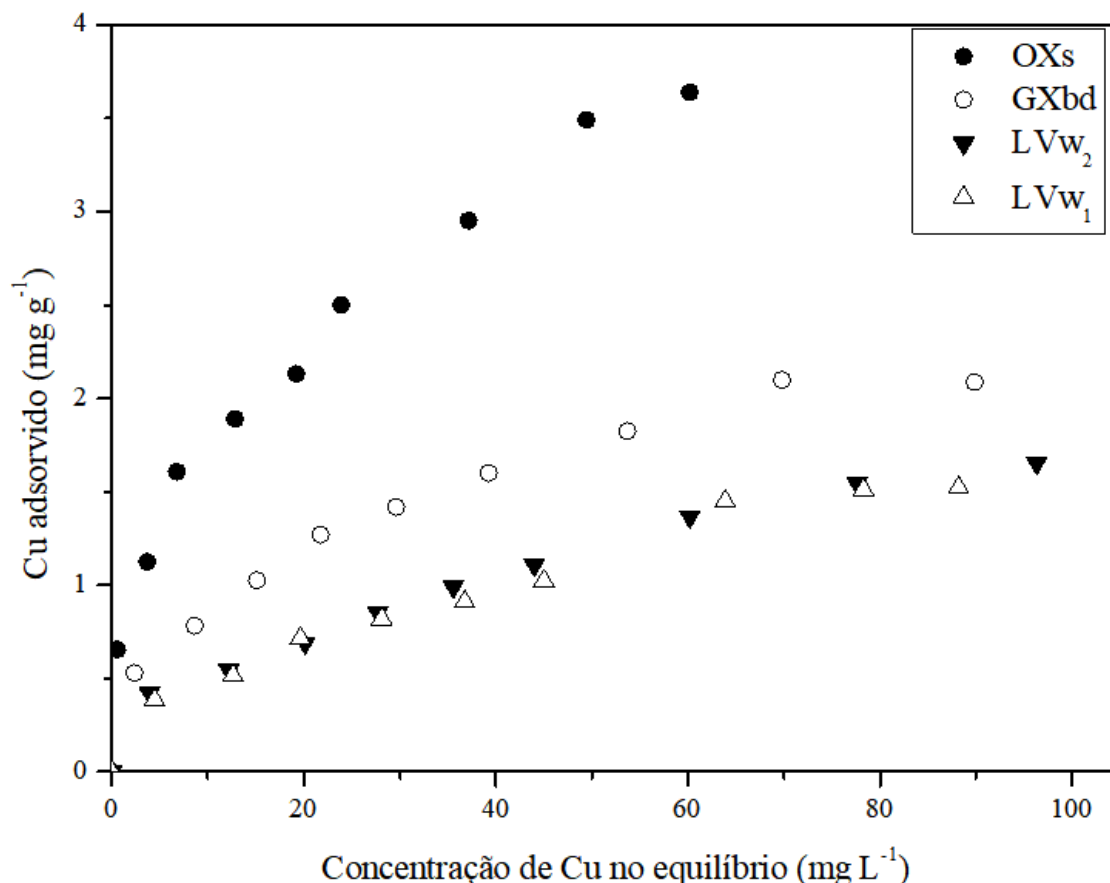
As características mineralógicas da fração argila permitem inferir sobre o grau de evolução dos solos (Almeida et al., 2000). Nos solos LVw<sub>1</sub> e LVw<sub>2</sub>, bem drenados, a predominância de minerais secundários como caulinita e gibbsita, além de níveis mais

baixos de argilominerais 2:1 (vermiculita/esmectita), confirmam que estes são altamente desenvolvidos. As argilas de atividade alta estão presentes em pequenas quantidades em solos bastante degradados (Hussain et al., 1984). Os baixos níveis de silício em ambos (LVw<sub>1</sub> e LVw<sub>2</sub>) é um indicativo do processo de laterização, ou seja, ocorre a remoção de sílica e cátions básicos do perfil do solo e acumulação de óxidos de ferro e/ou alumínio (Krauskopf e Bird, 1995).

## 5.2 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

### 5.2.1. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE COBRE

As isotermas de adsorção de Cu obtidas por meio dos experimentos de adsorção são apresentadas na Figura 9.



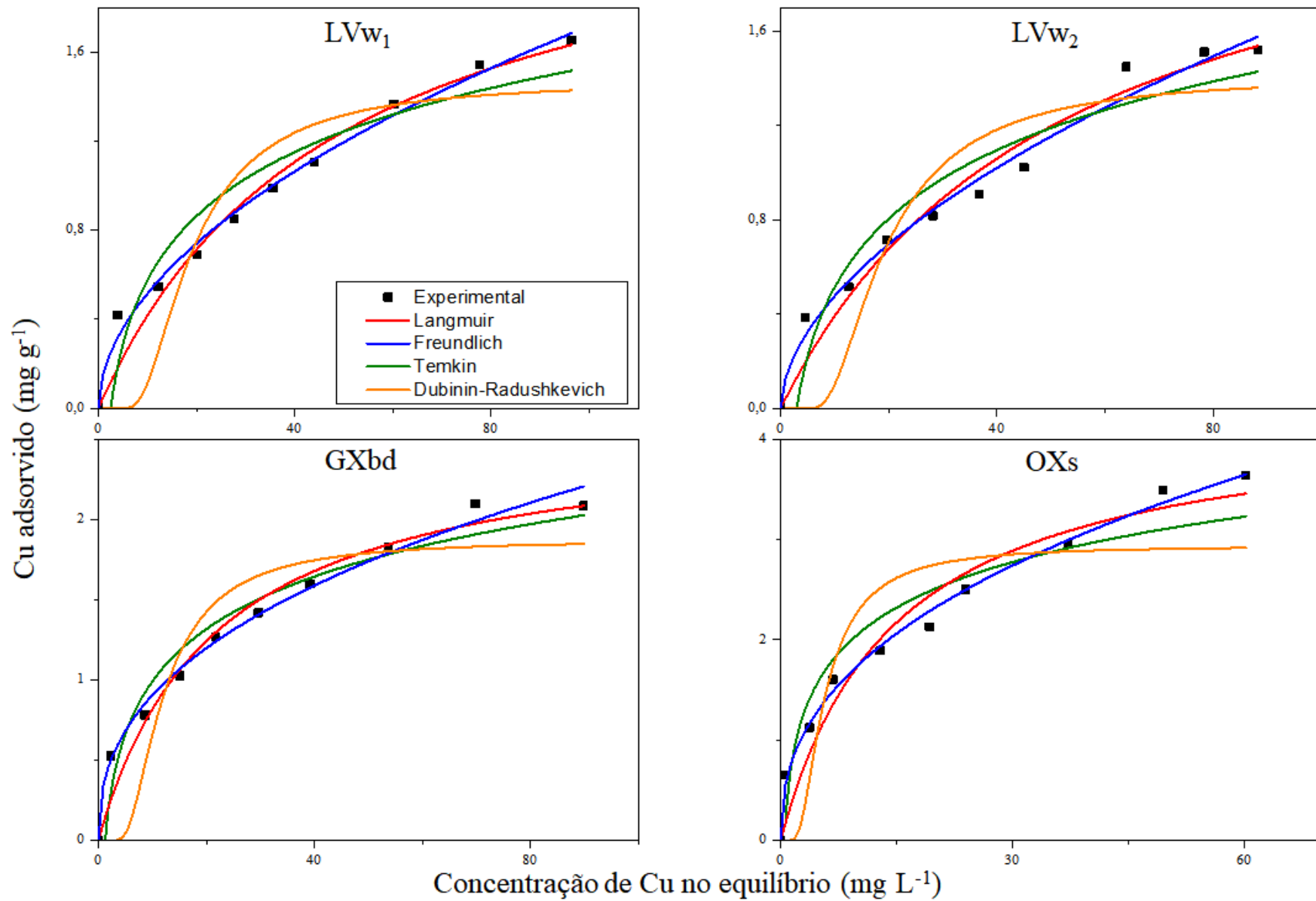
**Figura 9.** Isotermas de adsorção de Cu para os solos LVw<sub>1</sub>, LVw<sub>2</sub>, GXbd e OXs.

O formato das isotermas pode ser relacionado ao mecanismo de adsorção. As isotermas obtidas neste estudo apresentaram formato tipo-L, caracterizadas por uma

diminuição na disponibilidade dos sítios de adsorção quando a concentração da solução aumenta (Giles et al., 1974; Sposito, 2008). Tal comportamento sugere uma progressiva saturação dos sítios de adsorção do solo e pode ser explicado pela elevada afinidade inicial do metal para adsorção sob baixas concentrações, que em seguida, diminuiu com o aumento da concentração.

As isotermas de adsorção de Cu ajustadas aos modelos de Langmuir, Freundlich Temkin e Dubinin-Radushkevich são apresentadas na Figura 10 e os valores dos parâmetros de adsorção para cada uma das equações, bem como os respectivos valores de coeficiente de determinação ( $r^2$ ), são apresentados na Tabela 3.





**Figura 10.** Isothermas de adsorção de Cu para os solos LVw<sub>1</sub>, LVw<sub>2</sub>, GXbd e OXs, ajustadas aos modelos de Freundlich, Langmuir, Temkin e Dubinin-Radushkevich.

**Tabela 3.** Valores dos parâmetros das equações de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin-Radushkevich para adsorção de Cu.

Solos	Langmuir			Freundlich			Temkin			Dubinin-Radushkevich		
	$q_m$ (mg g <sup>-1</sup> )	$K_L$ (L mg <sup>-1</sup> )	$r^2$	$K_F$ (mg g <sup>-1</sup> )	$n$	$r^2$	$K_T$ (L mg <sup>-1</sup> )	$\beta$	$r^2$	$q_s$ (mg g <sup>-1</sup> )	$E$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$r^2$
LVw <sub>1</sub>	2,7±0,2	0,016±0,005	0,9320	0,14±0,02	1,8±0,2	0,9965	0,4±0,1	22±2	0,8730	1,4±0,1	3,1±0,2	0,7266
LVw <sub>2</sub>	2,5±0,3	0,019±0,005	0,9629	0,13±0,02	1,8±0,1	0,9818	0,3±0,1	23±3	0,9205	1,4±0,1	3,2±0,2	0,8021
GXbd	2,6±0,2	0,046±0,009	0,9722	0,35±0,03	2,4±0,1	0,9903	0,8±0,2	26±4	0,9599	1,9±0,1	5,1±0,6	0,8229
OXs	4,3±0,4	0,06±0,02	0,9489	0,68±0,04	2,5±0,1	0,9937	2±1	36±4	0,9199	2,9±0,2	10,4±0,2	0,7874

Os coeficientes de determinação foram superiores para o ajuste das isotermas ao modelo de Freundlich ( $r^2 = 0,98-0,99$ ) seguido dos modelos de Langmuir ( $r^2 = 0,93-0,97$ ) Temkin ( $r^2 = 0,87-0,95$ ) e Dubinin-Radushkevich ( $r^2 = 0,72-0,82$ ). Os elevados valores de  $r^2$ , para cada solo, obtidos por meio do ajuste a equação de Freundlich, indicam que este explica mais adequadamente a adsorção de Cu, sugerindo a ocorrência de adsorção em superfícies heterogêneas. Analisando os parâmetros da equação a qual obteve-se o melhor ajuste, observa-se que os valores de  $n$  foram superiores a 1 o que demonstra a presença de sítios altamente energéticos e a distribuição heterogênea dos sítios ativos na superfície destes solos (Fawzy, 2016; Tan et al., 2007). Nesse contexto, é possível concluir que os solos LVw<sub>1</sub> e LVw<sub>2</sub> apresentam maior equivalência entre os sítios de adsorção, enquanto que os solos OXs e GXbd possuem sítios energéticos mais heterogêneos, provavelmente devido importância de mais de um constituinte do solo para a sorção do Cu.

A constante de Freundlich ( $K_F$ ), associada a afinidade de sorção do íon metálico em solução a fase sólida, variou de 0,13 (LVw<sub>2</sub>) a 0,68 (OXs). Valores mais baixos indicam que a maior parte do Cu permanece em solução e está disponível para absorção pelas plantas (Dandanmozd e R Hosseinpur, 2010; Jalali e Moradi, 2013). O parâmetro  $K_T$  segue basicamente esta mesma tendência e está associado a constante de equilíbrio de adsorção, indicando que nos solos localizados em altitudes mais baixas há maior distribuição do metal na fase sólida do solo em relação a solução.

O parâmetro  $q_m$  da equação de Langmuir permite estimar a capacidade máxima de adsorção (CMA) para vários elementos químicos no solo (Chaves et al., 2009). Os valores deste parâmetro para o Cu variaram de 2,4 mg g<sup>-1</sup> (LVw<sub>2</sub>) a 4,3 mg g<sup>-1</sup> (OXs). Valores de CMA mais baixos foram encontrados em Chernossolos da Rússia (Bauer et al., 2017), cujos valores variaram entre 0,8 e 1,5 mg g<sup>-1</sup>. Já Diagboya et al. (2015) reportaram CMA de 4,59 mg g<sup>-1</sup> para adsorção de Cu em Neossolo flúvico da Nigéria, próximo ao encontrado para o solo OXs.

Os resultados obtidos demonstram valores de CMA superiores nos solos OXs e GXbd, que deve estar relacionada ao elevado teor de MO nestes solos. A complexação de Cu pela MO na forma de ácidos húmicos e fúlvicos é um mecanismo efetivo de retenção deste metal em solos (Bradl, 2004). Também é possível observar que os solos com valores mais elevados de pH e CTC tendem a adsorver quantidades superiores do Cu, assim como relatado em outros trabalhos envolvendo estudos em diferentes classes de solos (Lu e Xu, 2009; Usman, 2008).

O parâmetro  $q_s$  de Dubinin-Radushkevich segue a mesma tendência da CMA, embora não expresse resultados idênticos ao parâmetro  $q_m$  de Langmuir. A discrepância nos valores é atribuído a diferenças na definição dos parâmetros, enquanto  $q_m$  representa a capacidade máxima de adsorção do metal na superfície da monocamada, o parâmetro  $q_s$  representa a adsorção do íon ao microporo específico do adsorvente (Eren et al., 2009).

O parâmetro  $K_L$  pode ser um indicativo da afinidade entre o Cu e as superfícies sólidas do solo (Ghosal e Gupta, 2017). Valores elevados indicam maior afinidade entre o soluto e o sorvente (Zhu et al., 2010). Assim, é possível concluir que a afinidade do Cu pelos solos estudados seguiu a ordem  $OXs > GXbd > LVw_2 > LVw_1$ , que é a sequência da topossequência no sentido base-topo.

A energia de ligação ou constante de afinidade expressa por  $K_L$ , também está relacionada às mudanças na energia livre do processo de adsorção para diferentes espécies (Oh et al., 2009; Riemsdijk et al., 1986). Dessa forma, valores de  $K_L$  elevados devem estar relacionados a adsorção do Cu em superfícies de alta energia e constante de dissociação baixas. Em contrapartida, os valores mais baixos de  $K_L$  estão relacionados à adsorção em superfícies de baixa energia com constantes de dissociação altas (Serrano et al., 2005). A afinidade elevada do Cu com a MO foi acompanhada por valores elevados de  $K_L$  nos solos OXs e GXbd, nos quais o metal foi retido mais fortemente devido a baixa constante de dissociação.

A fim de compreender a energia envolvida nas interações entre o solo e o metal analisou-se os valores da energia média de sorção, obtida pelo parâmetro  $E$  de Dubinin-Radushkevich. Seus valores podem indicar os mecanismos que governam o processo de adsorção (Wambu et al., 2011). Os valores observados sugerem que apenas no solo OXs há predominância de adsorção química, uma vez que, o valor encontrado foi superior a 8  $\text{kJ mol}^{-1}$  (Wambu et al., 2011). De acordo com os valores observados, nos demais solos há predominância de interações do tipo Van der Waals entre o Cu e o solo. Contudo, é necessário analisar estes valores com cautela, uma vez que os dados empíricos não se ajustaram bem ao modelo de Dubinin-Radushkevich. Uma observação mais cuidadosa permite concluir que a interação entre o metal e o solo é mais forte em solos que estão mais abaixo na topossequência, contudo não é possível afirmar com veemência a ocorrência de adsorção física ou química. No OXs, deve prevalecer a formação de complexos de esfera interna entre o metal e os grupos funcionais de superfície de minerais. Este tipo de complexo, por ser formado por ligações covalentes são mais

estáveis que os complexos de esfera externa, no qual há prevalência de interações do tipo Van der Waals (Bradl, 2004).

Os íons  $\text{Cu}^{2+}$  se ligam as cargas negativas geradas na superfície da MO, formando um complexo estável. Nesse contexto, alguns trabalhos realizados envolvendo a adsorção de Cu em outros tipos de solo também demonstraram que a adsorção de Cu é preferencialmente relacionada as frações orgânicas do solo, sendo o principal componente capaz de fixar este íon (Cerqueira et al., 2011).

Para avaliar quais características dos solos se relacionam a capacidade de adsorção do Cu, foi feita a análise do coeficiente de correlação linear de Pearson, entre os parâmetros das equações dos modelos de adsorção utilizados e algumas propriedades dos solos Tabela 4.

**Tabela 4.** Coeficientes de correlação linear entre os parâmetros das equações dos modelos e os atributos dos solos, para o Cu.

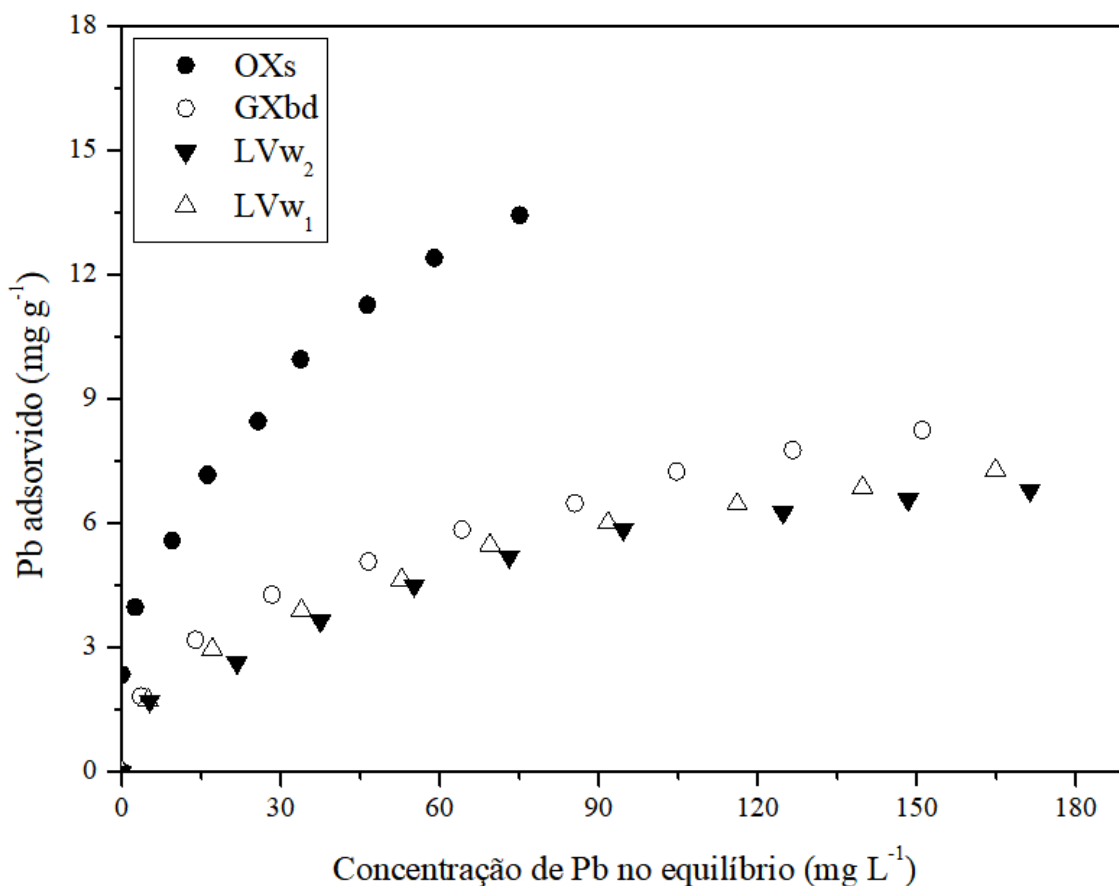
Atributos dos solos	Langmuir		Freundlich		Temkin		Dubinin-Radushkevich	
	$q_m$	$K_L$	$K_F$	$n$	$K_T$	$\beta$	$q_s$	$E$
pH	0,903ns	0,971*	0,985*	0,812 ns	0,973*	0,991**	0,985*	0,984 ns
MO	0,950*	0,964*	0,996**	0,790 ns	0,996**	0,994**	1,00**	0,998**
Ca <sup>2+</sup> +Mg <sup>2+</sup>	0,382 ns	0,796 ns	0,695 ns	0,961*	0,560 ns	0,568 ns	0,619 ns	0,588 ns
CTC	0,953*	0,961*	0,995**	0,788 ns	0,996**	0,991**	0,999**	0,997**
$\sigma_H$	0,716 ns	0,887 ns	0,870 ns	0,891 ns	0,806 ns	0,778 ns	0,830 ns	0,810 ns
$\sigma_o$	0,772 ns	0,982*	0,953*	0,957*	0,887 ns	0,888 ns	0,917 ns	0,901 ns
Fe <sub>d</sub>	-0,468 ns	-0,878 ns	-0,779 ns	-0,990*	-0,655 ns	-0,687 ns	-0,714 ns	-0,689 ns
Al <sub>d</sub>	0,987*	0,749 ns	0,854 ns	0,439 ns	0,934 ns	0,915 ns	0,902 ns	0,917 ns
Si (DCB)	0,582 ns	0,928*	0,853 ns	1,000*	0,745 ns	0,763 ns	0,795 ns	0,772 ns
Gb	-0,980*	-0,852ns	-0,928 ns	-0,631 ns	-0,965*	-0,932 ns	-0,948*	-0,951*
Ka	-0,239 ns	0,312 ns	0,148 ns	0,656 ns	-0,030 ns	-0,004 ns	0,047 ns	0,010 ns
Argila 2:1	0,978*	0,929 ns	0,980*	0,719 ns	1,000**	0,993**	0,995**	0,997**
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-0,469 ns	-0,879 ns	-0,780 ns	-0,990*	-0,656 ns	-0,688ns	-0,715ns	-0,691 ns

\* correlação significativa a 5% (bilateral) \*\* correlação significativa a 1% (bilateral) ns: não significativo pelo teste t.

Foram observados coeficientes de correlação positivos e significativos ( $p < 0,05$ ) entre pH, CTC e o teor de MO com todos os parâmetros dos modelos, exceto o parâmetro  $n$  de Freundlich. O coeficiente de correlação altamente significativo entre MO e o parâmetro relacionado a capacidade adsortiva,  $K_F$  ( $r=0,996$ ), do modelo que apresentou melhor ajuste dos dados, demonstra que o processo de adsorção de Cu nesses solos foi controlado principalmente pelos grupos funcionais orgânicos, provavelmente associados às frações húmicas, ou seja, ácidos húmicos e fúlvicos. Além disso, esse mesmo parâmetro correlacionou-se positivamente com a CTC, que apresentou correlação significativa com o teor de MO. À medida que os valores de CTC aumentam, mais sítios de troca estarão disponíveis para retenção do metal (Lu e Xu, 2009). Observou-se correlação positiva e significativa entre os parâmetros  $q_m$ ,  $K_F$ ,  $K_T$  e  $q_s$  com o teor de minerais do tipo 2:1 dos solos, indicando que minerais expansivos, como vermiculita e esmectita, também foram relevantes para aumentar a adsorção desse metal e para explicar o alto perfil de adsorção dos solos da parte inferior da topossequência estudada. A carga permanente negativa nestes minerais, formada na superfície das partículas do solo através de substituições isomórficas, também atuam como sítios de adsorção, corroborando o papel dos argilominerais 2:1 no fenômeno de adsorção do Cu.

## 5.2.2 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE CHUMBO

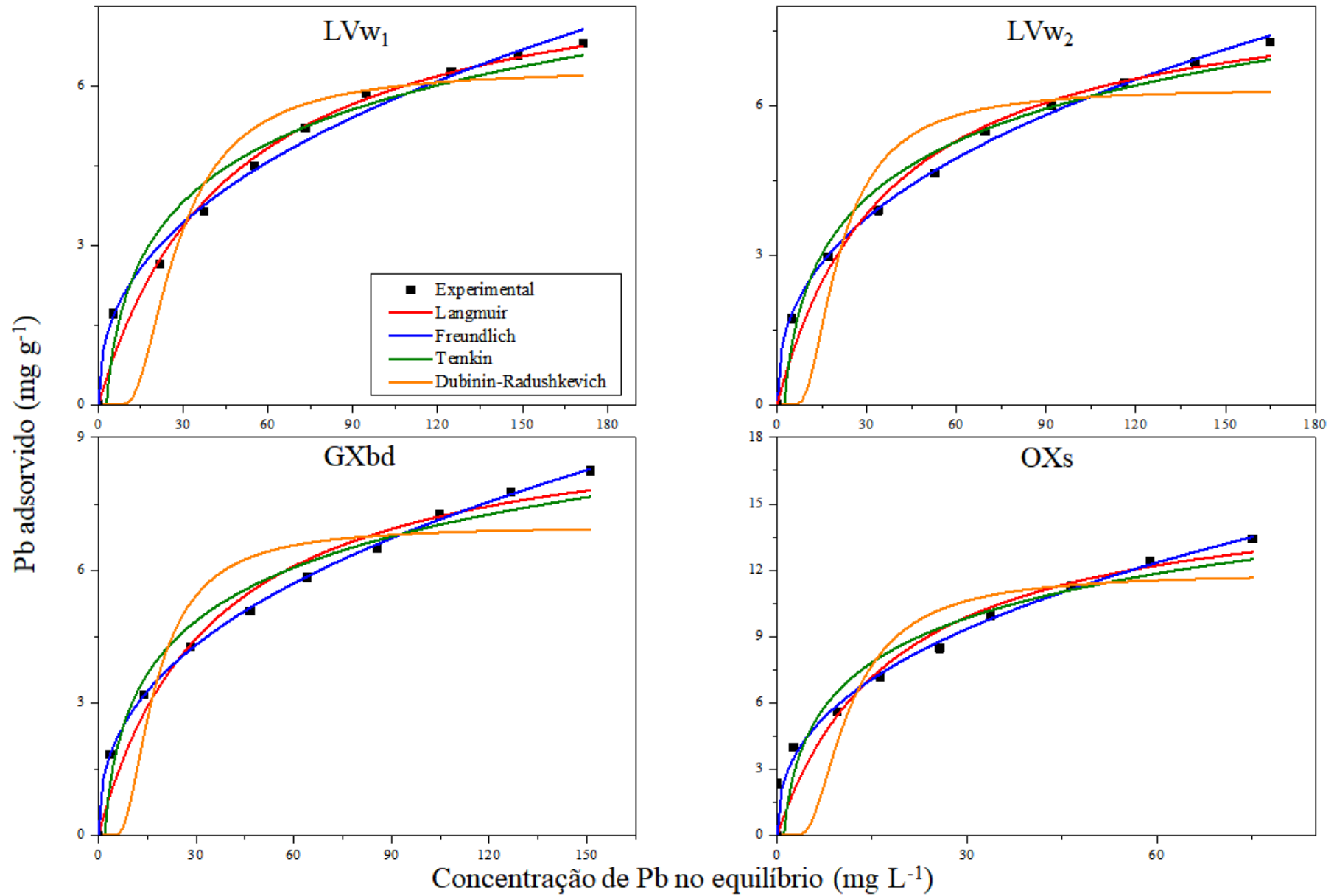
A Figura 11 mostra as isotermas de adsorção de Pb para a topossequência de solos em estudo.



**Figura 11.** Isotermas de adsorção de Pb para os solos LVW<sub>1</sub>, LVW<sub>2</sub>, GXbd e OXs.

As isotermas de adsorção de Pb apresentaram o mesmo formato observado para o Cu, correspondentes ao tipo-L e caracterizadas pela alta afinidade do solo pelo metal em concentrações baixas. Apesar da semelhança no formato das isotermas, observou-se durante os experimentos que a quantidade do Pb adsorvida nos solos foi superior à do Cu em uma mesma concentração. Sendo que em concentrações abaixo de 30 mg L<sup>-1</sup>, praticamente todo o Pb adicionado foi retido pela fase sólida. Por isso, as concentrações utilizadas para o estudo da adsorção de íons Pb aos solos foram superiores. As figuras ilustrativas das isotermas de adsorção de Pb ajustadas aos modelos são apresentadas na Figura 12. A Tabela 5 mostra os valores obtidos para o ajuste das isotermas de Pb aos modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin-Radushkevich.





**Figura 12.** Isothermas de adsorção de Pb para os solos LVw<sub>1</sub>, LVw<sub>2</sub>, GXbd e OXs, ajustadas aos modelos de Freundlich, Langmuir, Temkin e Dubinin-Radushkevich.

**Tabela 5.** Valores dos parâmetros das equações de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin-Radushkevich para adsorção de Pb.

Solos	Langmuir			Freundlich			Temkin			Dubinin-Radushkevich		
	$q_m$ (mg g <sup>-1</sup> )	$K_L$ (L mg <sup>-1</sup> )	$r^2$	$K_F$ (mg g <sup>-1</sup> )	$n$	$r^2$	$K_T$ (L mg <sup>-1</sup> )	$\beta$	$r^2$	$q_s$ (mg g <sup>-1</sup> )	$E$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$r^2$
LVw <sub>1</sub>	8,5±0,5	0,022±0,003	0,9809	0,83±0,09	2,4±0,1	0,9904	0,2±0,1	86±5	0,9659	6,3±0,4	2,2±0,3	0,8779
LVw <sub>2</sub>	8,6±0,5	0,022±0,004	0,9805	0,96±0,05	2,50±0,07	0,9975	0,42±0,09	88±10	0,9802	6,4 ±0,4	3,0±0,2	0,8426
GXbd	9,6±0,7	0,026±0,001	0,9696	1,09±0,03	2,47±0,04	0,9993	0,5±0,1	94±15	0,9689	6,9±0,5	3,6±0,7	0,8265
OXs	16±2	0,05±0,02	0,9312	2,4±0,4	2,5±0,3	0,9822	0,9±0,4	157±20	0,9318	12±1	5,4±0,7	0,7989

O melhor ajuste dos dados empíricos para adsorção de Pb aos modelos, foi obtido pela equação de Freundlich ( $r^2=0,98-0,99$ ), seguida de Langmuir ( $r^2=0,93-0,98$ ). A capacidade máxima de adsorção,  $q_m$ , do Pb variou de 8,5 a 16 mg g<sup>-1</sup> e foram mais elevados que valores reportados por Serrano et al. (2005) em solos ácidos da Espanha. A CMA de Pb foi superior em todos os solos estudados em comparação ao Cu. Dessa forma, conclui-se que o Pb é menos seletivo e pode ser adsorvido em sítios de adsorção provenientes de diversos constituintes do solo incluindo alguns nos quais o Cu não apresenta qualquer interação. Esta observação também pode ser confirmada pelos valores superiores do parâmetro  $n$ , os quais indicam que mais de um tipo de sítio é responsável pela adsorção e evidenciam o papel relevante de outros atributos ou sítios de adsorção do solo no processo de sorção do Pb, além daqueles que possivelmente também estão relacionados a adsorção do Cu.

Apesar de grande parte dos trabalhos encontrados na literatura envolvendo adsorção de metais em solos reportarem valores de  $n > 1$ , assim como os resultados aqui reportados, Pokrovsky et al. (2012) encontraram valores de  $n < 1$  ao estudar as interações de Pb em solos ácidos (*Allitic Udic Ferrisols e Dystric Cambisol*) coletados na China e França. Neste caso, os autores sugeriram duas possibilidades, a primeira é que apenas um tipo de sítio estava envolvido na adsorção e a segunda que não foi possível a diferenciação entre os sítios dentro das condições estudadas.

Entre os solos, a capacidade adsorptiva seguiu a mesma tendência observada para o Cu, aumentando da base para o topo da topossequência. Os valores de  $K_F$  variaram de 0,83 (LVw<sub>1</sub>) a 2,4 mg g<sup>-1</sup> (OXs) e a título de comparação, foram até 16 vezes menores aos reportados por Gürel (2006) em Espodossolos desenvolvidos sobre rochas basálticas na região da Alemanha. Este resultado sugere que os teores de MO e argilominerais 2:1 também atuam disponibilizando sítios para ocorrência de adsorção do Pb. Além disso, os resultados indicam que o tipo de argilomineral presente exerce maior influência na adsorção de Pb em relação a quantidade de argila, uma vez que o solo OXs apesar de possuir textura arenosa, apresentou elevado potencial adsorptivo.

Embora os valores dos parâmetros relativos a quantidade adsorvida ( $K_F$  e  $q_m$ ) de Pb sejam elevados, observa-se que as constantes de afinidade ( $K_L$ ) para a adsorção deste metal são sempre inferiores àquelas obtidas para o Cu, quando se compara os valores levando em consideração o intervalo de confiança de ambos. As interações entre o Pb e o solo são mais fracas e, portanto, este metal, pode ser desorvido mais facilmente. Ainda que a equação de Dubinin-Radushkevich não tenha apresentado bons coeficientes de

determinação, pode-se a princípio, fazer uma análise qualitativa e comparativa entre os metais, em relação aos valores dos parâmetros desse modelo. Assim, a energia média de sorção,  $E$ , evidencia que as ligações formadas pelo Pb na superfície do solo são mais fracas que àsquelas formadas pelo Cu, sugerindo a formação de complexos mais estáveis com o Cu.

A Tabela 6 apresenta os valores do coeficiente de correlação linear de Person,  $r$ , entre os atributos do solo e os parâmetros dos modelos, para adsorção de Pb.

**Tabela 6.** Coeficientes de correlação linear entre os parâmetros das equações dos modelos e os atributos dos solos, para o Pb.

Atributos dos solos	Langmuir		Freundlich		Temkin		Dubinin-Radushkevich	
	$q_m$	$K_L$	$K_F$	$n$	$K_T$	$\beta$	$q_s$	$E$
pH	0,961*	0,958*	0,967*	0,501ns	0,993**	0,955*	0,957*	0,997**
MO	0,983*	0,981*	0,977*	0,337ns	0,956*	0,975*	0,979*	0,965*
Ca <sup>2+</sup> +Mg <sup>2+</sup>	0,479ns	0,467ns	0,455ns	0,122ns	0,583ns	0,440ns	0,460ns	0,608ns
CTC	0,983*	0,980*	0,975*	0,312ns	0,948ns	0,974*	0,979*	0,958*
□□	0,751ns	0,743ns	0,712ns	-0,048ns	0,705ns	0,719ns	0,736ns	0,734ns
□□	0,839ns	0,831ns	0,822ns	0,255ns	0,869ns	0,814ns	0,827ns	0,888ns
Fe <sub>d</sub>	-0,586ns	-0,576ns	-0,584ns	-0,400ns	-0,745ns	-0,557ns	-0,571ns	-0,760ns
Al <sub>d</sub>	0,962*	0,965*	0,958*	0,246ns	0,835ns	0,970*	0,966*	0,837ns
Si (DCB)	0,681ns	0,671ns	0,670ns	0,313ns	0,787ns	0,651ns	0,666ns	0,805ns
Gb	-0,964*	-0,963*	-0,941ns	-0,074ns	-0,830ns	-0,956*	-0,961*	-0,845ns
Ka	-0,123ns	-0,136ns	-0,138ns	0,036ns	0,073ns	-0,163ns	-0,143ns	-0,093ns
Argila 2:1	0,997**	0,996**	0,996**	0,316ns	0,943ns	0,992**	0,995**	0,951*
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-0,588ns	-0,578ns	-0,586ns	-0,403ns	-0,747ns	-0,559ns	-0,573ns	-0,761ns

\* correlação significativa a 5% (bilateral) \*\* correlação significativa a 1% (bilateral) ns: não significativo pelo teste t.

Foram obtidas correlações lineares significativas e positivas entre os parâmetros  $q_m$ ,  $K_F$  e  $q_s$  e os teores de MO e de argila 2:1. Estes resultados são um indicativo de que, assim como observado para o Cu, tanto os ácidos húmicos/fúlvicos quanto os argilominerais expansíveis atuam na adsorção de Pb. Contudo, os valores de  $r$  foram superiores ( $>0,99$ ) e apresentaram maior significância com os argilominerais do tipo 2:1. Dessa forma, é possível inferir que a adsorção de Pb a estes solos é governada pelos níveis dos minerais vermiculita e/ou esmectita. Resultados semelhantes foram encontrados por Usman (2008), que atribuiu à esmectita a importância como fator regulador da sorção de Pb em solos do Egito (*Haplotorrerts*, *Torriorthents*, *Torrifluents*).

Tanto a correlação observada quanto a elevada capacidade adsorptiva do Pb permitem inferir que esse metal interage em maior proporção com a vermiculita presente nos solos estudados quando comparado Cu. Provavelmente, o menor raio iônico hidratado do Pb (4,01 Å) em relação ao Cu (4,19 Å), possibilita o acesso, do primeiro, às entrecamadas e a formação de ligação com os sítios planares da vermiculita. Esse efeito é ainda mais pronunciado devido a geometria do íon aquoso de Cu hexacoordenado que possui distorção tetragonal devido ao efeito Jahn-Teller, dificultando sua introdução no espaço entrecamadas (Abollino et al., 2008). Além disso, Malandrino et al. (2006) também relataram que em pH próximo a 6, alguns dos grupos ionizáveis aluminol e silanol das bordas da vermiculita encontram-se protonados, assim um dos principais mecanismos de adsorção de metais envolve a formação de complexos de esfera externa nos sítios planares desse mineral. Segundo os autores, o íon metálico que possui baixos valores de  $pK_h$ , ou seja, maior tendência a hidrolisar ( $pK_h$  Pb = 7,7 e Cu = 7,9) apresenta maior atração eletrostática aos sítios planares e, portanto, adsorve em maior quantidade.

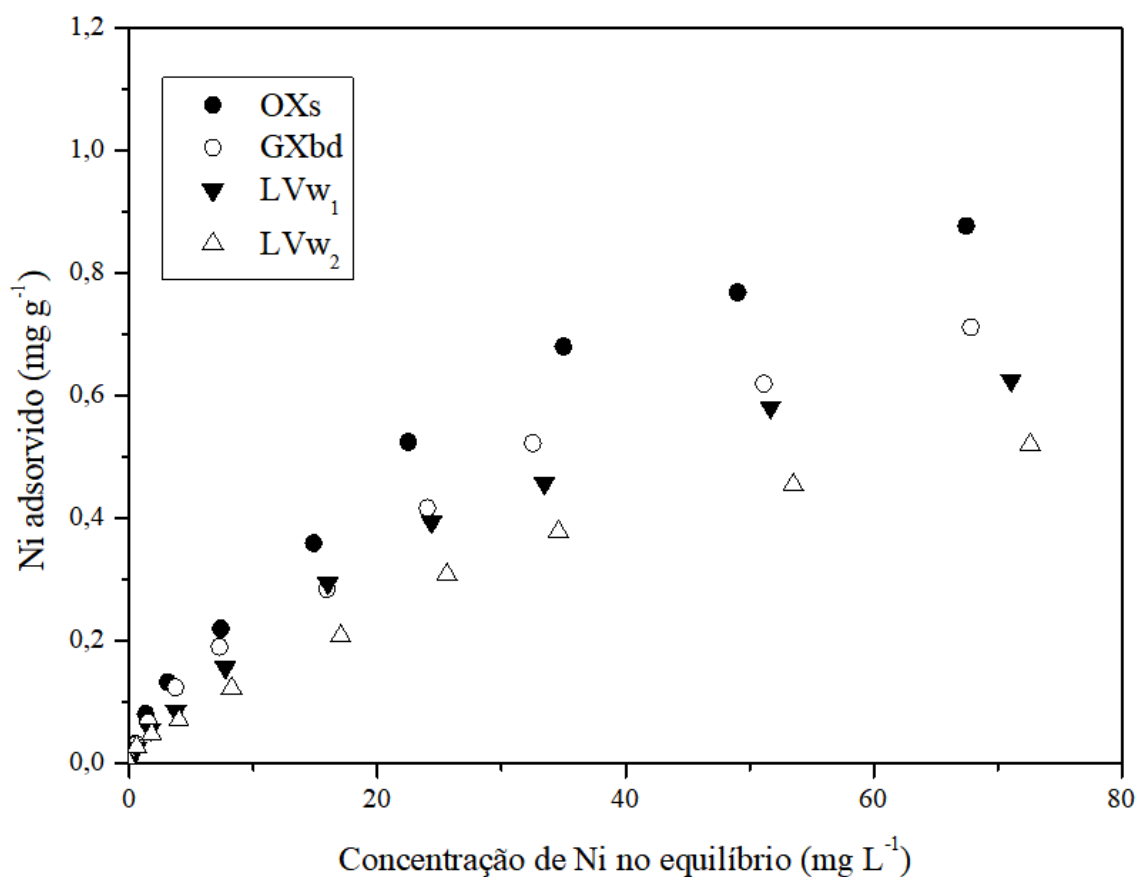
A MO, apesar de fornecer sítios de ligação, provavelmente exerce menor influência na adsorção de Pb em comparação ao Cu. Nesse sentido, a maior estabilidade dos complexos formados entre o Cu e a MO foram demonstradas por Pandey et al. (2000). Os autores concluíram que as constantes de estabilidade de complexos formados entre ácidos húmicos isolados de um solo e os metais Cu e Pb seguiram a ordem Cu>Pb. Igualmente, os coeficientes de correlação obtidos entre o parâmetro  $K_L$  e os teores de argilominerais 2:1, sugerem que as interações mais estáveis são formadas entre o Pb e estes minerais.

Observou-se correlação linear significativa e negativa entre o teor de gibbsita e os parâmetros  $K_L$  e  $q_m$  (Tabela 6). Em uma análise preliminar, esta constatação pode parecer contraditória já que o metal poderia ser adsorvido às superfícies desse mineral por meio

das hidroxilas expostas sujeitas a desprotonação (Katz et al., 2013). Entretanto, esse resultado pode ser explicado pela possibilidade de ocorrer no meio reacional estudo, a complexação entre a gibbsita e as frações orgânicas do solo, o que de fato pode ocasionar uma diminuição dos sítios disponibilizados pela matéria orgânica para adsorção de Pb ou Cu. Diversos estudos conduzidos empregando constituintes do solo isolados reportaram a capacidade de sorção de constituintes orgânicos à gibbsita e outros minerais (Hunt et al., 2007; Kaiser e Guggenberger, 2003; Sollins et al., 1996). Parfitt et al. (1977) verificaram que ácidos fúlvicos são adsorvidos a gibbsita por meio de ligações de hidrogênio e por um mecanismo de troca de ligantes envolvendo os grupos carboxilas da matéria orgânica e as hidroxilas terminais do óxido de alumínio. Arias et al. (2005) relataram que a adsorção de Cu pela MO em solos desenvolvidos sobre granito e anfibólitos foi reduzida devido a interação da MO com óxidos de Fe e Al. Portanto, o efeito de recobrimento da superfície do óxido de alumínio bloqueia parte dos sítios de adsorção da MO. A correlação observada neste trabalho evidencia que um aumento no teor de gibbsita resulta em uma diminuição na quantidade do metal adsorvida às cargas originadas nos grupos funcionais orgânicos.

### 5.2.3 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE NÍQUEL

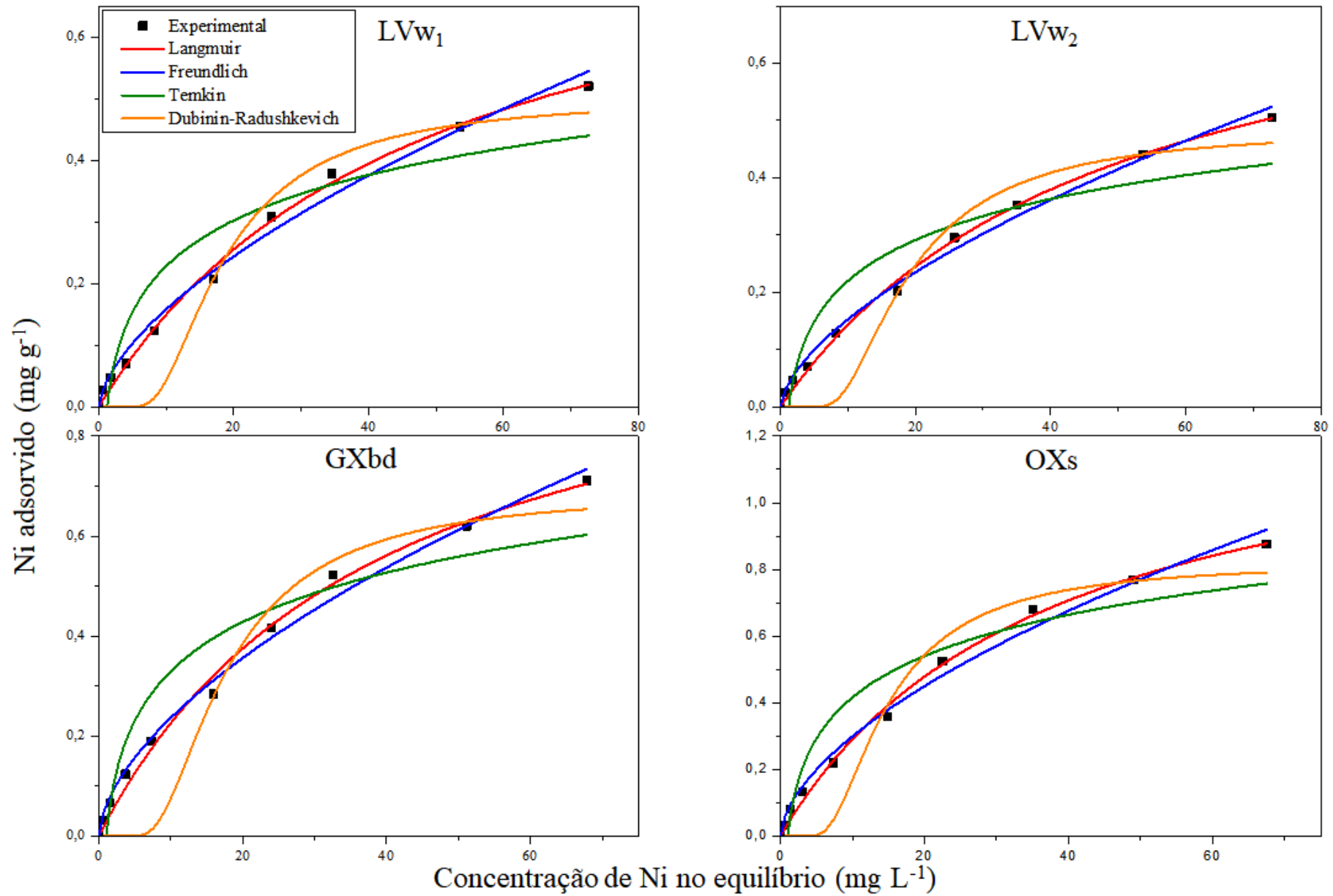
As isotermas de adsorção de níquel também apresentaram formato do tipo-L (Figura 13).



**Figura 13.** Isotermas de adsorção de Ni para os solos LVw<sub>1</sub>, LVw<sub>2</sub>, GXbd e OXs.

As concentrações utilizadas foram consideravelmente mais baixas em relação aos demais metais estudados, pois notou-se a formação da curvatura e a diminuição da inclinação da isoterma ainda em baixas concentrações do metal. As isotermas ajustadas aos modelos de adsorção são mostradas na Figura 14. Na Tabela 7 são apresentados os valores de cada um dos modelos empregados ao ajuste dos dados de adsorção de Ni, estimados por meio de regressões não-lineares.





**Figura 14.** Isothermas de adsorção de Ni para os solos LVw<sub>1</sub>, LVw<sub>2</sub>, GXbd e OXs, ajustadas aos modelos de Freundlich, Langmuir, Temkin e Dubinin-Radushkevich.

**Tabela 7.** Valores dos parâmetros das equações de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin-Radushkevich para adsorção Ni.

Solos	Langmuir			Freundlich			Temkin			Dubinin-Radushkevich		
	$q_m$ (mg g <sup>-1</sup> )	$K_L$ (L mg <sup>-1</sup> )	$r^2$	$K_F$ (mg g <sup>-1</sup> )	$n$	$r^2$	$K_T$ (L mg <sup>-1</sup> )	$\beta$	$r^2$	$q_s$ (mg g <sup>-1</sup> )	$E$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$r^2$
LVw <sub>1</sub>	0,86±0,05	0,020±0,002	0,9958	0,038±0,005	1,6±0,1	0,9885	0,8±0,3	5,8±0,4	0,8772	0,50±0,04	2,0±0,3	0,9206
LVw <sub>2</sub>	0,84±0,04	0,020±0,002	0,9965	0,037±0,004	1,6±0,1	0,9937	0,8±0,3	5,6±0,5	0,9039	0,48±0,05	2,0±0,2	0,9039
GXbd	1,11±0,08	0,025±0,004	0,9930	0,060±0,007	1,7±0,1	0,9920	1±0,3	7,7±0,7	0,8940	0,68±0,01	3,5±0,6	0,8895
OXs	1,35±0,07	0,027±0,003	0,9959	0,077±0,009	1,7±0,1	0,9894	1,0±0,3	9,7±0,4	0,9024	0,82±0,07	4,2±0,4	0,9191

Assim como para Cu e Pb, as equações de Langmuir e Freundlich apresentaram altos coeficientes de correlação, indicando que esses modelos se ajustam a diversas condições experimentais, em diferentes tipos de solos e variadas concentrações de metais. No entanto, diferentemente dos outros metais, os dados experimentais foram melhor descritos pela equação de Langmuir ( $r^2 > 0,99$ ). Considerando que o solo é um material heterogêneo e levando em conta que esse modelo admite a adsorção em sítios equivalentes, superfície uniforme e homogênea (Langmuir, 1918), pode-se a princípio supor duas possibilidades para explicar a correlação dos dados empíricos a equação de Langmuir. A primeira é supor que o material adsorvente seja homogêneo e inferir que o Ni tenha sido adsorvido por apenas um constituinte do solo ou em sítios de adsorção com energia semelhantes. E a segunda é considerar que o metal ocupa poucos sítios de adsorção de outros constituintes do solo ou poucos sítios não equivalentes entre si. É mais provável que a segunda possibilidade de fato ocorra, levando em consideração que os valores do parâmetro relativo a heterogeneidade dos sítios de adsorção ( $n$ ), embora inferiores aos valores determinados para Cu (1,8-2,5) e Pb (2,4-2,5), foram todos maiores que 1.

A CMA de Ni foi inferior àquelas observadas para os outros dois metais e apresentou a seguinte ordem entre os solos:  $LVw_1 < LVw_2 < GXbd < OXs$ . Jalali e Moharrami (2007) reportaram valor de capacidade adsorptiva de  $0,9 \text{ mg g}^{-1}$  para o solo classificado como *Typic calcixerepts*, valor intermediário aos encontrados nos solos  $LVw_1$  e  $GXbd$ . Estes mesmos autores reportaram CMA variando de  $0,15$  a  $0,34 \text{ mg g}^{-1}$  em outros solos calcários do oeste do Irã. As CMA obtidas para os solos  $LVw_1$  e  $LVw_2$  foram próximas a encontrada por Jiang et al. (2010) para adsorção de Ni a caulinita (CMA =  $0,90 \text{ mg g}^{-1}$ ) e por Covelo et al. (2007) para adsorção de Ni em matéria orgânica humificada extraída de um *Histosol* (CMA =  $0,95 \text{ mg g}^{-1}$ ).

Os valores da constante de ligação ( $K_L$ ) e energia média de sorção ( $E$ ) indicaram que entre os três metais estudados, o Ni é o que possui menor afinidade aos colóides do solo. Portanto, o Ni deve ser retido aos sítios de adsorção por meio da formação de complexos de menor estabilidade ou principalmente por processos de natureza física, que apresentam tipicamente valores de energia de ligação mais baixas (Onyango et al., 2004). Já a adsorção de Cu engloba possivelmente interações que envolvem energia relativamente mais alta. Para ambos íons, a tendência de estabilidade dos complexos formados com os colóides do solo observada nesse trabalho,  $Cu > Ni$ , segue a série de Irving-Williams, que estabelece uma ordem relativa dos complexos formados com alguns

íons divalentes de metais de transição a partir de uma combinação de efeitos eletrostáticos e da energia de estabilização do campo ligante (Huheey et al., 1993). Possivelmente, o efeito Jahn-Teller confere ainda maior estabilidade aos complexos formados pelo Cu.

Por estar mais fracamente ligado à superfície do solo, o Ni apresenta maior tendência em sofrer lixiviação. Nesse sentido, Sangiunsak e Punrattanasin (2014) demonstraram que a adsorção de Ni em solos com texturas variadas é reversível, porque o metal pode ser lixiviado e estabeleceram a troca iônica como principal mecanismo de adsorção do metal.

A Tabela 8 mostra os coeficientes de correlação linear entre os atributos dos solos e os parâmetros dos modelos para adsorção de Ni

**Tabela 8.** Coeficientes de correlação linear entre os parâmetros das equações dos modelos e os atributos dos solos, para o Ni.

Atributos dos solos	Langmuir		Freundlich		Temkin		Dubinin-Radushkevich	
	$q_m$	$K_L$	$K_F$	$n$	$K_T$	$\beta$	$q_s$	$E$
pH	0,965*	0,917ns	0,957*	0,875ns	0,865ns	0,968*	0,950*	0,931ns
MO	0,977*	0,917ns	0,962*	0,854ns	0,853ns	0,980*	0,957*	0,926ns
Ca <sup>2+</sup> +Mg <sup>2+</sup>	0,781ns	0,885ns	0,816ns	0,925ns	0,935ns	0,770ns	0,827ns	0,870ns
CTC	0,977*	0,916ns	0,961*	0,852ns	0,852ns	0,981*	0,957*	0,925*
$\sigma_H$	0,916ns	0,933ns	0,919ns	0,899ns	0,918ns	0,911ns	0,928ns	0,921ns
$\sigma_o$	0,984*	0,988**	0,991**	0,978*	0,983*	0,981*	0,994**	0,995*
Fe <sub>d</sub>	-0,843ns	-0,930ns	-0,878ns	-0,974*	-0,971*	-0,835ns	-0,882ns	-0,926ns
Al <sub>d</sub>	0,786ns	0,648ns	0,744ns	0,539ns	0,537ns	0,796ns	0,734ns	0,665ns
Si (DCB)	0,909ns	0,973*	0,935ns	0,994**	0,996**	0,902ns	0,939ns	0,968*
Gb	-0,898ns	-0,803ns	-0,866ns	-0,704ns	-0,714ns	-0,903ns	-0,864ns	-0,808ns
Ka	0,269ns	0,453ns	0,330ns	0,563ns	0,570ns	0,253ns	0,345ns	0,431ns
Argila 2:1	0,949ns	0,869ns	0,927ns	0,793ns	0,792ns	0,954*	0,921ns	0,879ns
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-0,844ns	-0,930ns	-0,878ns	-0,975*	-0,971*	-0,836ns	-0,883ns	-0,926ns

\* correlação significativa a 5% (bilateral) \*\* correlação significativa a 1% (bilateral) ns: não significativo pelo teste t.

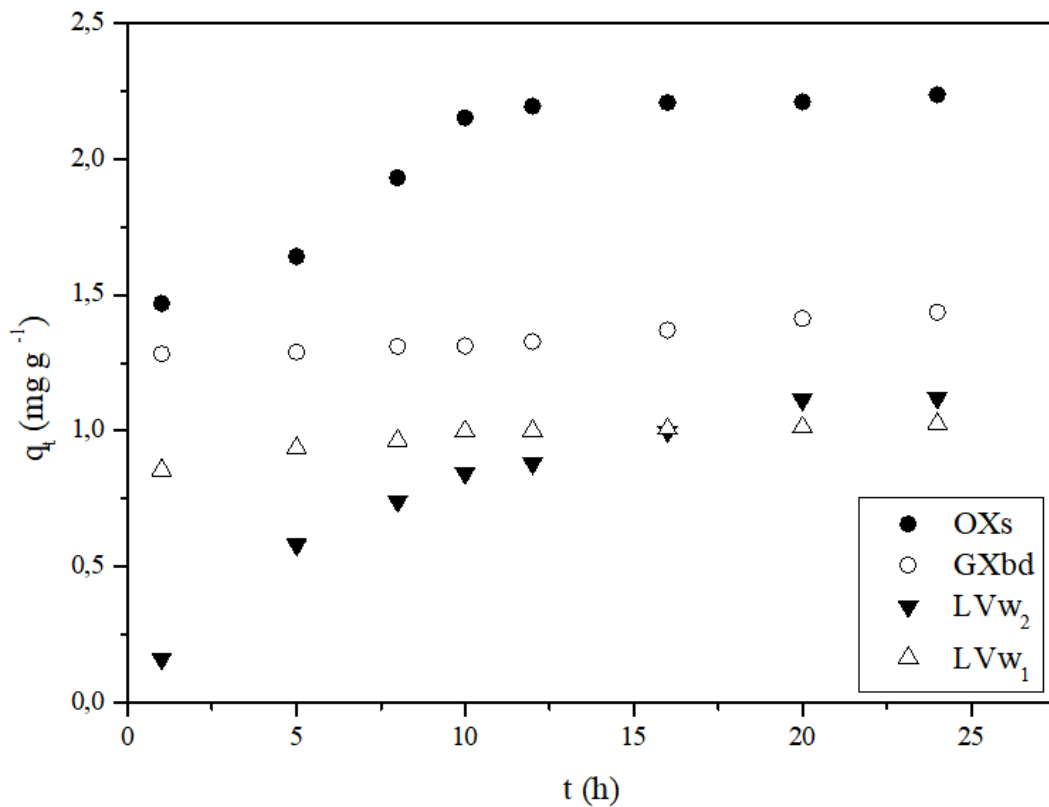
As principais inferências no que diz respeito ao comportamento de Ni são feitas com base no modelo de Langmuir, utilizando os dados dos demais modelos de forma complementar. Nota-se que a capacidade adsorptiva dos solos estudados ( $K_f$  e  $b$ ) frente ao Ni, se correlacionou positiva e significativamente ao teor de MO. A principal diferença observada em relação ao Pb e Cu, foi que estes mesmos parâmetros não se correlacionaram a quantidade de minerais do tipo 2:1. Os resultados sugerem que o comportamento adsorptivo do Ni nesta topossequência é governado pelos níveis de MO, que desempenham, portanto, papel fundamental no controle da biodisponibilidade desse metal nos solos estudados.

Embora o teor de MO controle o processo de adsorção tanto do Ni quanto do Cu, as diferenças observadas nos valores do parâmetro  $K_L$ , notadamente nos solos OXs e GXbd, indicam que o Ni se encontra mais fracamente ligado aos grupos funcionais orgânicos. De fato, os complexos formados pelo Ni parecem possuir constante de estabilidade menor. Baker e Khalili (2003) determinaram, usando o método de Schubert, a constante de estabilidade condicional em complexos de  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  com ácidos húmicos extraídos do horizonte O de um solo e encontraram valores dessa constante superiores para os complexos formados pelo Cu.

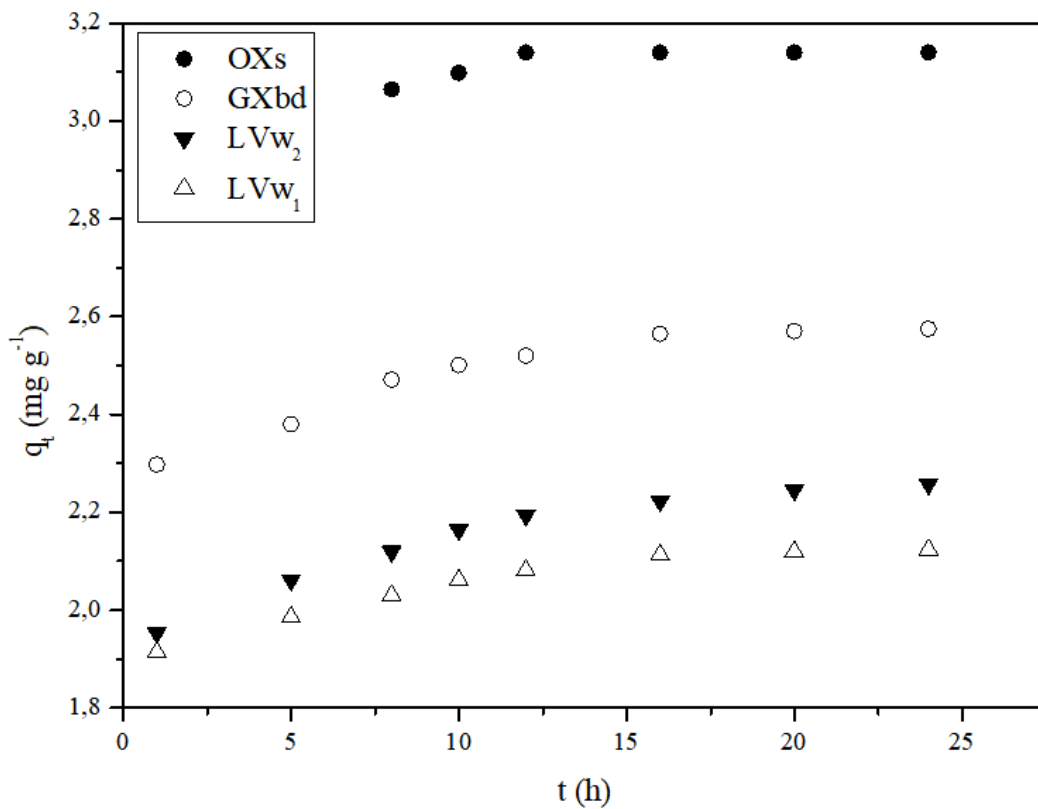
O estudo da adsorção permitiu estabelecer a seguinte ordem de afinidade do metal baseado na CMA na topossequência de solos:  $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Ni}$ . Esta ordem indica a maior tendência do Ni em permanecer na solução do solo em comparação ao Pb e Cu. Essa sequência está diretamente relacionada a primeira constante de hidrólise dos metais ( $\text{pK}_h$ ),  $\text{Pb} = 7,7$ ,  $\text{Cu} = 7,9$  e  $\text{Ni} = 9,9$  (Malandrino et al., 2006). Assim a afinidade do metal por diferentes sítios de adsorção aumenta à medida que o  $\text{pK}_h$  diminui, ou seja, com o aumento da tendência do metal em sofrer hidrólise, indicando que as formas hidrolisadas interagem com uma maior quantidade de sítios. De maneira geral, os resultados demonstram que as diferenças entre as características físico-químicas e mineralógicas dos solos influenciaram diretamente na capacidade de adsorção e retenção de Cu, Pb e Ni.

### **5.3 ESTUDO DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO DE COBRE, CHUMBO E NÍQUEL**

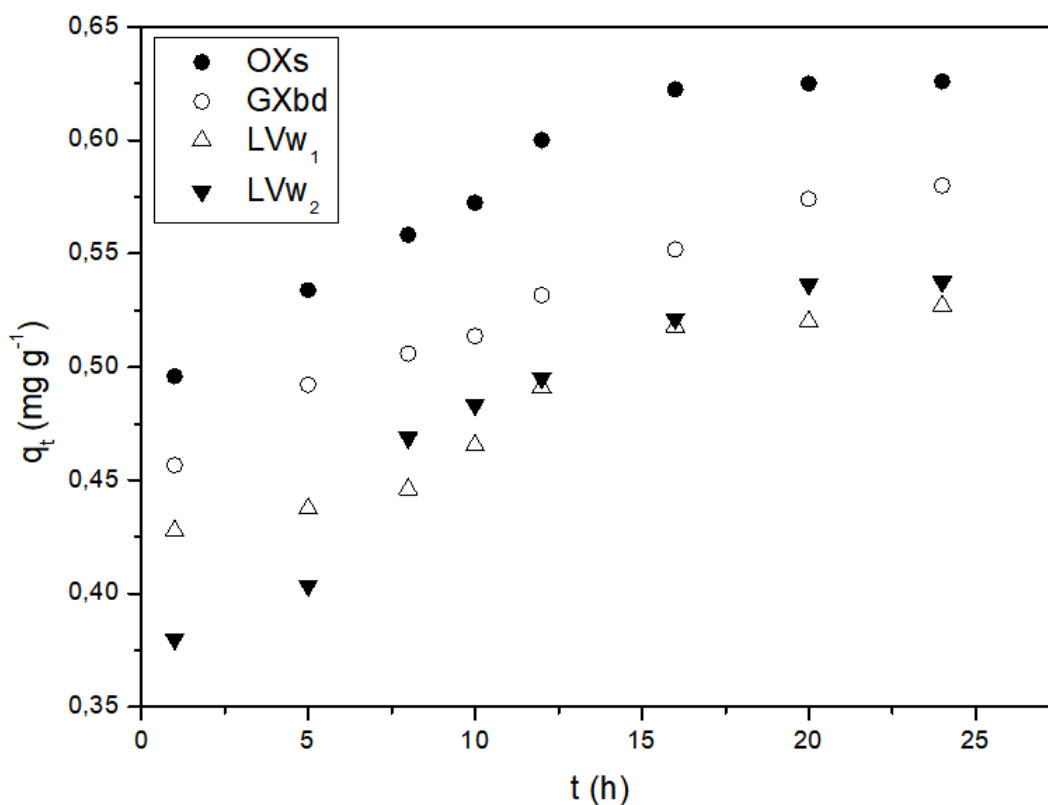
As Figuras 15, 16 e 17 mostram, respectivamente, a quantidade dos íons Cu, Pb e Ni adsorvida em função do tempo de contato da solução do metal adicionada ao solo.



**Figura 15.** Quantidade adsorvida de Cu em função do tempo para os solos LVw<sub>1</sub>, LVw<sub>2</sub>, GXbd e OXs .



**Figura 16.** Quantidade adsorvida de Pb em função do tempo para os solos LVw<sub>1</sub>, LVw<sub>2</sub>, GXbd e OXs.



**Figura 17.** Quantidade adsorvida de Ni em função do tempo para os solos LVw<sub>1</sub>, LVw<sub>2</sub>, GXbd e OXs.

Os experimentos permitiram verificar o efeito do tempo de reação na adsorção dos metais. No caso do Cu, o equilíbrio de adsorção foi alcançado por volta de 12 horas para os solos OXs e GXbd. A partir deste período, observou-se que a taxa de adsorção foi mais lenta e neste momento a dispersão dos dados apresentou um platô ou uma tendência a estabilização, uma vez que diminuiu a quantidade de sítios de reação. O platô indica que o número de sítios de adsorção diminuiu dificultando a sua ocupação pelo Cu devido as forças repulsivas (Olu-Owolabi et al., 2012). Por outro lado, os Latossolos apresentaram a taxa inicial de adsorção mais lenta. Nestes solos, a concentração permanece constante após 16 horas.

A adsorção de Pb aos solos aumentou com o tempo até que o equilíbrio foi alcançado, por volta de 12 horas nos solos OXs e GXbd e de 16 horas nos solos LVw<sub>1</sub> e LVw<sub>2</sub>. Para o Pb, foi observada uma tendência semelhante a adsorção do Cu, em que a presença de um grande número de sítios acessíveis para interação com o metal, leva a uma adsorção rápida nos estágios iniciais (Arshadi et al., 2014). Para se ter ideia, os solos OXs, GXbd, LVw<sub>1</sub> e LVw<sub>2</sub> apresentaram respectivamente, cerca de 94, 92, 90 e 86% do

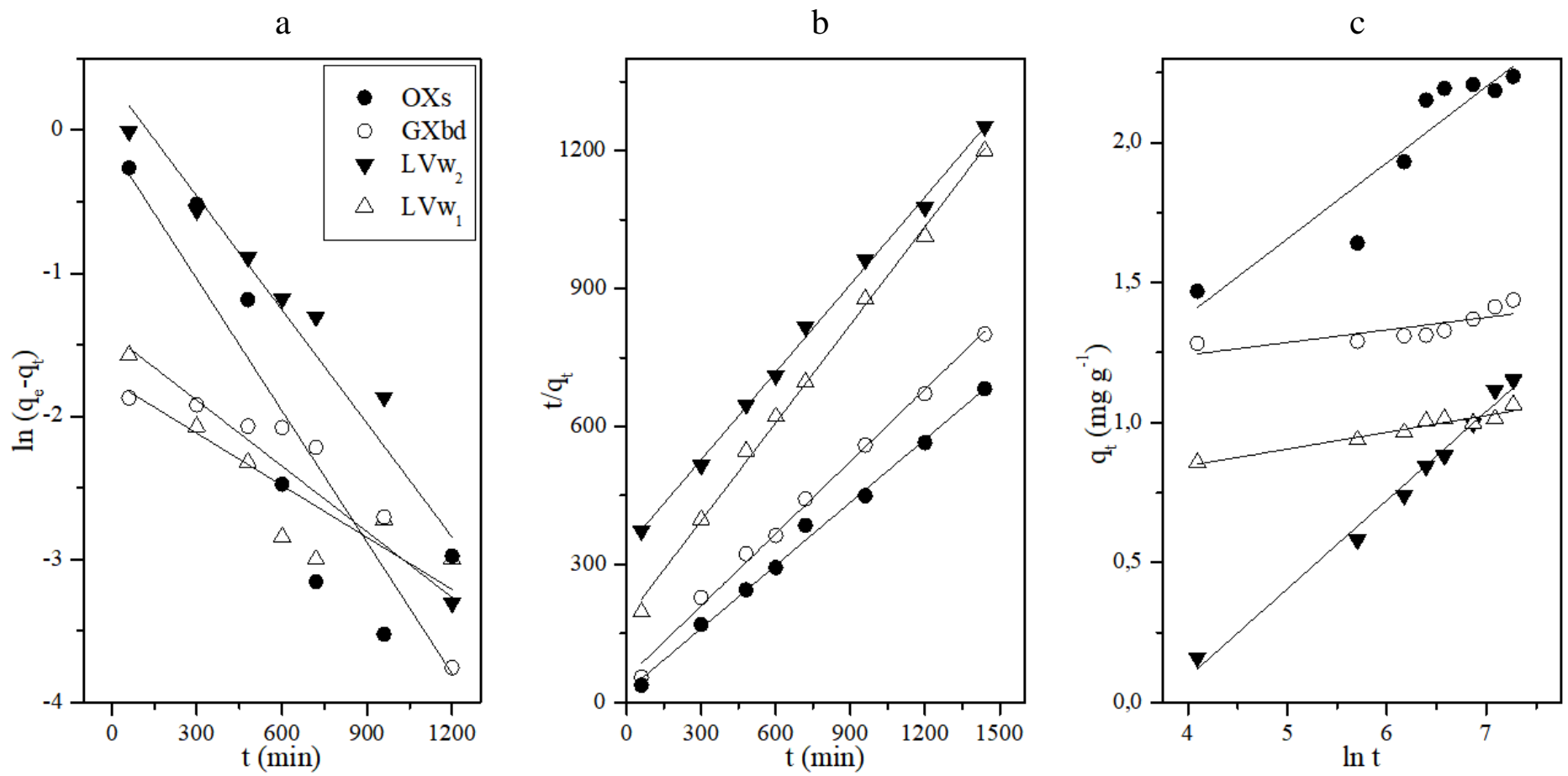


total de Pb adsorvido dentro de 5 horas. Com o tempo, a quantidade de sítios disponíveis diminui e os íons adsorventes começam a competir pelos sítios de adsorção (Banerjee e Chattopadhyaya, 2017).

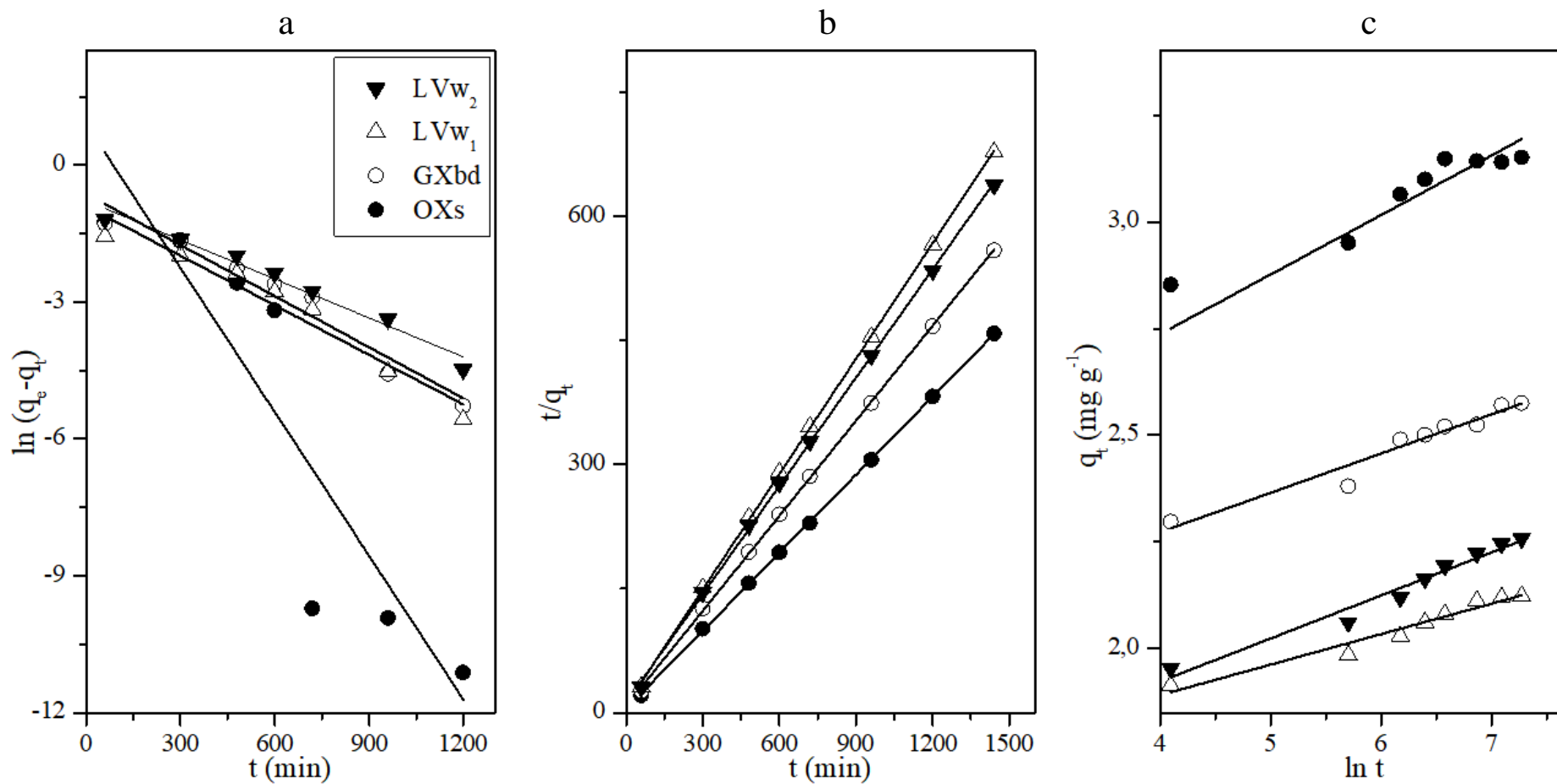
Nota-se também, que a adsorção de Ni alcançou o equilíbrio após 16 horas no solo OXs e 20 horas nos demais solos, ou seja, após esse período todos os sítios disponíveis encontram-se ocupados pelo metal. Esses resultados confirmam que a agitação das suspensões por um período de 24 horas é suficiente para garantir a completa adsorção dos metais, nos experimentos para construção das isotermas de adsorção.

Por meio dos resultados da cinética de adsorção, observa-se que a taxa de adsorção tende a diminuir ao longo do tempo até permanecer constante. Esse comportamento pode ser explicado pela alta afinidade inicial entre cada metal e os constituintes do solo (Boudesocque et al., 2007), corroborando os resultados observados por meio das isotermas de adsorção.

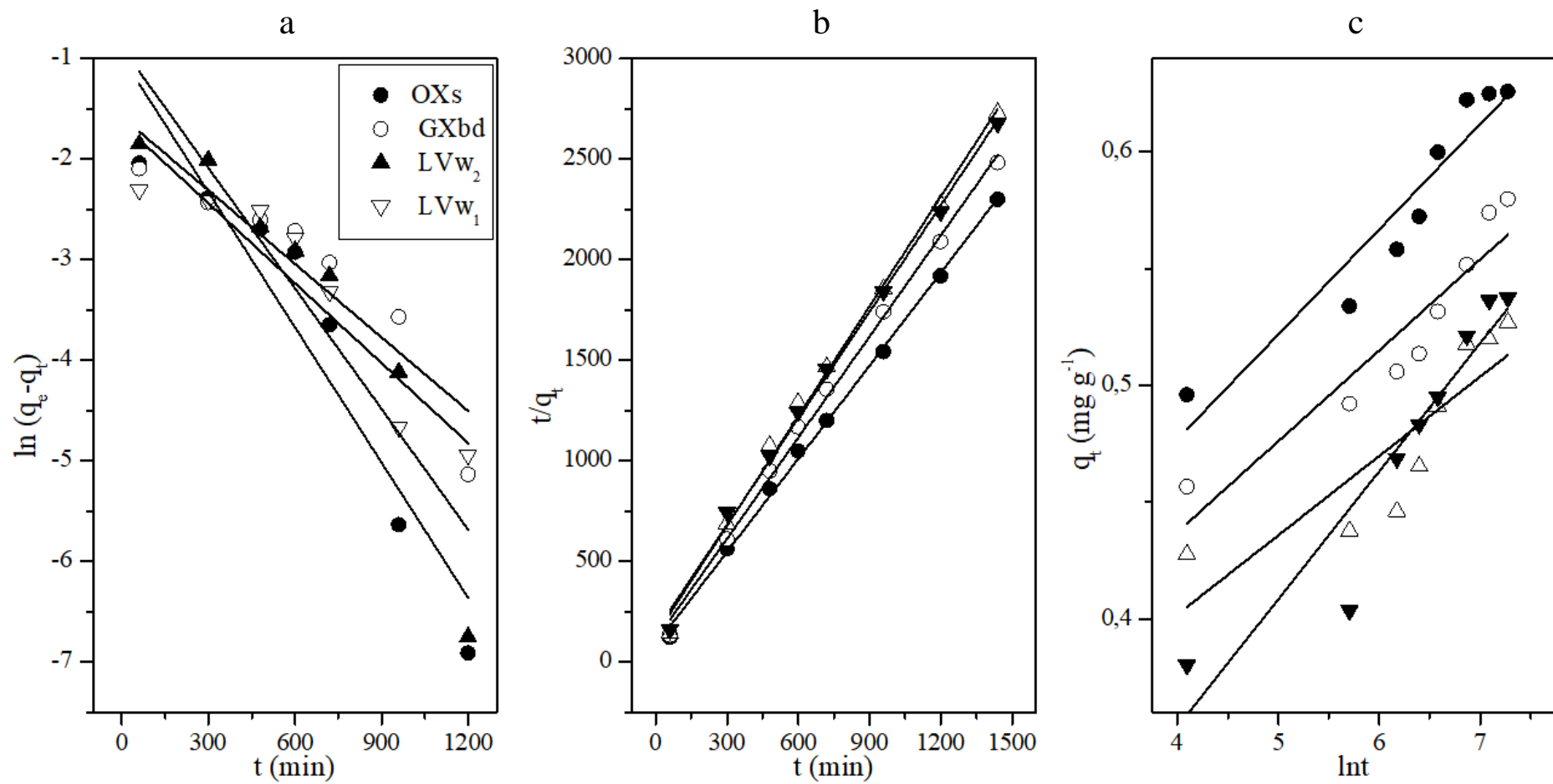
Com objetivo de elucidar a cinética de adsorção, os dados experimentais foram ajustados aos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich. Os gráficos obtidos pelo ajuste linear dos dados experimentais aos modelos selecionados encontram-se nas Figuras 18, 19 e 20, para o Cu, Pb e Ni, respectivamente. As Tabelas 9, 10 e 11 mostram para os metais Cu, Pb e Ni, respectivamente, os valores estimados das constantes para cada modelo cinético, os valores de  $r^2$ , a quantidade do metal adsorvida obtida experimentalmente ( $q_{e,exp}$ ) e a calculada a partir dos modelos ( $q_{e,cal}$ ).



**Figura 18.** Ajuste dos dados de adsorção de Cu aos modelos cinéticos lineares: a) pseudo-primeira ordem b) pseudo-segunda ordem c) Elovich.



**Figura 19.** Ajuste dos dados de adsorção de Pb aos modelos cinéticos lineares: a) pseudo-primeira ordem b) pseudo-segunda ordem c) Elovich.



**Figura 20.** Ajuste dos dados de adsorção de Ni aos modelos cinéticos lineares: a) pseudo-primeira ordem b) pseudo-segunda ordem c) Elovich.

**Tabela 9.** Parâmetros dos modelos cinéticos para adsorção de Cu para os solos LVw<sub>1</sub>, LVw<sub>2</sub>, GXbd e OXs.

Solos	Pseudo primeira ordem				Pseudo segunda ordem				Elovich		
	$q_{e,exp}$ mg g <sup>-1</sup>	$q_{e,cal}$ mg g <sup>-1</sup>	$k_1$ min <sup>-1</sup>	$r^2$	$q_{e,cal}$ mg g <sup>-1</sup>	$k_2$ g/mg min	$k_0$ g/mg min	$r^2$	$\beta$ g mg <sup>-1</sup>	$\alpha$ mg/g min	$r^2$
LVw <sub>1</sub>	1,41	0,17±0,02	0,0012±0,0003	0,7592	1,40±0,03	0,0027±0,0002	0,0054±0,0004	0,9972	16±2	1541±190	0,9337
LVw <sub>2</sub>	1,15	1,4±0,9	0,0026±0,0003	0,9327	1,58±0,03	0,0012±0,0004	0,0029±0,0001	0,9974	3,16±0,14	0,007±0,001	0,9878
GXbd	1,45	0,24±0,04	0,0015±0,0003	0,7830	1,91±0,05	0,005±0,001	0,018±0,004	0,9950	22±7	9139±85	0,7249
OXs	2,22	0,9±0,6	0,0030±0,0007	0,7874	2,19±0,06	0,008±0,003	0,04±0,02	0,9955	3,7±0,6	0,8±0,3	0,8722

**Tabela 10.** Parâmetros dos modelos cinéticos para adsorção de Pb para os solos LVw<sub>1</sub>, LVw<sub>2</sub>, GXbd e OXs.

Solos	Pseudo-primeira ordem				Pseudo-segunda ordem				Elovich		
	$q_{e,exp}$ mg g <sup>-1</sup>	$q_{e,cal}$ mg g <sup>-1</sup>	$k_1$ min <sup>-1</sup>	$r^2$	$q_{e,cal}$ mg g <sup>-1</sup>	$k_2$ g/mg min	$k_0$ g/mg min	$r^2$	$\beta$ g mg <sup>-1</sup>	$\alpha$ mg/g min	$r^2$
LVw <sub>1</sub>	2,12	0,4±0,1	0,0036±0,0004	0,9512	2,15±0,01	0,022±0,006	0,11±0,03	0,9998	14±1	4,24x10 <sup>8</sup> ±10 <sup>9</sup>	0,9564
LVw <sub>2</sub>	2,25	0,46±0,09	0,0028±0,0002	0,9725	2,29±0,02	0,015±0,004	0,08±0,02	0,9996	9,9±0,7	357173±200	0,9675
GXbd	2,57	0,5±0,2	0,0037±0,0004	0,9527	2,61±0,02	0,018±0,004	0,12±0,03	0,9998	11±1	90545001±3524	0,9466
OXs	3,14	2,06±0,4	0,010±0,002	0,8253	3,17±0,01	0,023±0,001	0,23±0,06	0,9999	9,7±0,9	18407724±2142	0,9113

**Tabela 11.** Parâmetros dos modelos cinéticos para adsorção de Ni para os solos LVw<sub>1</sub>, LVw<sub>2</sub>, GXbd e OXs.

Solos	Pseudo primeira ordem				Pseudo segunda ordem				Elovich		
	$q_{e,exp}$ mg g <sup>-1</sup>	$q_{e,cal}$ mg g <sup>-1</sup>	$k_1$ min <sup>-1</sup>	$r^2$	$q_{e,cal}$ mg g <sup>-1</sup>	$k_2$ g/mg min	$k_0$ g/mg min	$r^2$	$\beta$ g mg <sup>-1</sup>	$\alpha$ mg/g min	$r^2$
LVw <sub>1</sub>	0,53	0,19±0,04	0,0026±0,0005	0,8727	0,54±0,01	0,023±0,008	0,008±0,003	0,9954	29±5	84±9	0,7404
LVw <sub>2</sub>	0,54	0,4±0,2	0,0039±0,0008	0,8481	0,56±0,01	0,020±0,005	0,007±0,002	0,9962	18±2	0,6±03	0,8903
GXbd	0,58	0,20±0,04	0,0024±0,0004	0,8562	0,59±0,01	0,025±0,008	0,009±0,003	0,9965	25±6	53±9	0,8812
OXs	0,61	0,4±0,2	0,0044±0,0007	0,8947	0,64±0,01	0,028±0,008	0,012±0,003	0,9981	22±6	32±7	0,9104

Os coeficientes de determinação para os modelos de pseudo-primeira ordem e Elovich variaram de 0,75 a 0,97 e 0,72 a 0,98, respectivamente, e não se mostraram adequados para explicar a cinética de adsorção de metais aos solos. Além disso, os valores da quantidade adsorvida ( $q_{e,cal}$ ) diferiram dos valores de  $q_{e,exp}$  para o modelo de pseudo-primeira ordem. O modelo de pseudo-primeira ordem é na maioria das vezes, adequado para descrever o processo em períodos iniciais de contato entre o solo e a solução (Tan et al., 2007). Neste caso, ao se calcular o coeficiente de determinação utilizando os resultados obtidos no intervalo de 60 a 600 minutos para o Cu, por exemplo, os valores de  $r^2$  foram 0,998 (LVw<sub>2</sub>), 0,958 (LVw<sub>1</sub>), 0,912 (GXbd) e 0,892 (OXs). Alguns trabalhos têm reportado resultados semelhantes a este para o ajuste ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem (Ncibi et al., 2008). Souza e Santana (2014), por exemplo, utilizaram este modelo para estudar a cinética de adsorção de Zn em solos de Manaus, contudo não obtiveram boas correlações.

Por outro lado, os coeficientes de determinação para o modelo de pseudo-segunda ordem foram sempre superiores a 0,99. Dessa forma, a adsorção dos metais avaliados segue a cinética de pseudo-segunda ordem, sugerindo que o processo de adsorção nestes solos envolve principalmente mecanismos de quimissorção, além da fisissorção. Além disso, os valores para o parâmetro  $q_{e,calc}$  calculados pela equação de pseudo-segunda ordem foram os que mais se aproximam dos valores de  $q_{e,exp}$ , referente a quantidade do metal adsorvida no equilíbrio, estimados por meio dos experimentos de cinética de adsorção, confirmando o ajuste efetivo dos dados a este modelo.

Levando em consideração os pressupostos do modelo cinético de pseudo-segunda ordem, os resultados sugerem que a etapa limitante da velocidade da reação é a adsorção química envolvendo o compartilhamento de elétrons entre o metal e os sítios de adsorção dos solos (Abramian e El-Rassy, 2009; Khalili e Al-Banna, 2015). Entretanto, o modelo não limita a adsorção a um único mecanismo e, portanto, deve coexistir tanto o mecanismo de adsorção física quanto adsorção química dos metais (Maity et al., 2018).

De maneira geral, as constantes de velocidade de segunda ordem ( $k_2$ ), foram sempre inferiores a  $k_0$  para os metais Cu e Pb. Isso porque há diminuição na taxa de adsorção com o passar do tempo, devido a progressiva saturação dos sítios de adsorção. Essas mesmas constantes sugerem que a adsorção de Pb ( $k_2= 0,020-0,028$ ) é mais rápida que a adsorção de Cu ( $k_2= 0,0012-0,008$ ), o que está relacionado a facilidade de interação do Pb com uma quantidade elevada de grupos funcionais orgânicos e/ou inorgânicos que

não estão acessíveis ao Cu. Nota-se que, que os valores dessa constante para adsorção de Ni foi superior quando comparada aos dois outros metais. Como a quantidade adsorvida de Ni é menor, espera-se que a velocidade de adsorção seja mais rápida.

Os coeficientes de correlação linear de Person entre as constantes da equação de pseudo-segunda ordem e os atributos dos solos importantes para adsorção de Cu, Pb e Ni são apresentados na Tabela 12.

**Tabela 12.** Coeficiente de correlação linear entre as constantes de pseudo-segunda ordem e atributos selecionados dos solos.

		$k_2$	$k_0$
Cu	MO	0,967*	0,995**
	CTC	0,972*	0,996**
	Argilominerais 2:1	0,946ns	0,981*
	Gb	-0,935ns	-0,941ns
Pb	MO	0,541ns	0,985*
	CTC	0,561ns	0,988*
	Argilominerais 2:1	0,585ns	0,993**
	Gb	-0,770ns	-0,990*
Ni	MO	0,912ns	0,985*
	CTC	0,920ns	0,989*
	Argilominerais 2:1	0,888ns	0,979*
	Gb	-0,915ns	-0,976*

\* correlação significativa a 5% (bilateral) \*\* correlação significativa a 1% (bilateral) ns: não significativo pelo teste t.

Para o Cu, a velocidade inicial de sorção ( $k_0$ ) sugere uma adsorção inicial rápida, que pode ser atribuída a alta disponibilidade de sítios ativos, provenientes sobretudo da MO ( $r = 0,995$ ,  $p > 0,01$ ), e em segundo lugar dos minerais de argila 2:1 ( $r = 0,981$ ,  $p > 0,05$ ).

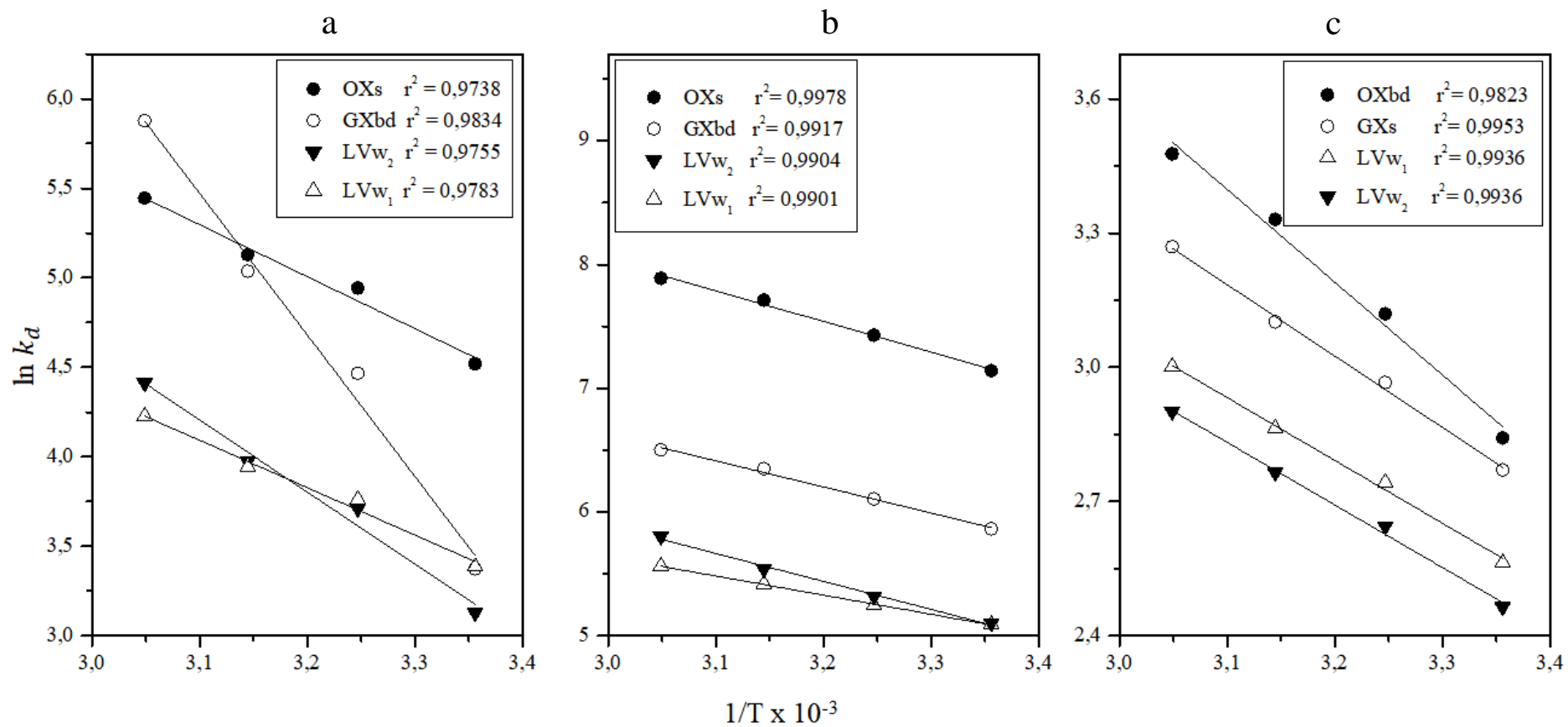
No caso do Pb, o coeficiente de correlação linear altamente significativo entre a taxa inicial de sorção e o teor de argilominerais 2:1 ( $r = 0,993$ ,  $p > 0,01$ ) evidencia que a vermiculita e/ou a esmectita exerceram maior peso na velocidade inicial de adsorção, seguido pelos níveis de material orgânico ( $r = 0,985$ ,  $p > 0,05$ ). Apesar do sistema estudado ser heterogêneo, o valor elevado da taxa de adsorção em tempos iniciais encontrada está coerente com os resultados reportados por Liu et al. (2007). Os autores investigaram a cinética de adsorção de Pb à vermiculita isolada e verificaram que a concentração de Pb na solução de equilíbrio permanece constante após um curto intervalo de tempo, cerca de 30 minutos de reação, sendo, portanto, um indicativo da rápida adsorção de Pb à minerais do tipo 2:1.

Para a cinética de adsorção de Ni, os mesmos atributos apresentaram correlação significativa com taxa inicial de sorção de pseudo-segunda ordem. Portanto, embora a adsorção de Ni seja governada pela quantidade de MO, conforme evidenciado na sessão anterior, os minerais 2:1 também fornecem sítios para adsorção desse metal. Por outro lado, a gibbsita ( $r = -0,990$ ), atua diminuindo a velocidade da reação provavelmente por competir com os metais pelos sítios de adsorção da MO.

#### **5.4 ESTUDO DA TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO DE COBRE, CHUMBO E NÍQUEL**

Os gráficos de  $\ln k_d$  versus  $1/T$  construídos a partir dos resultados dos experimentos da termodinâmica de adsorção e utilizados para cálculo dos parâmetros termodinâmicos são mostrados na Figura 21.





**Figura 21.** Gráficos de  $\ln k_d$  versus  $1/T$  utilizados para o cálculo dos parâmetros termodinâmicos da adsorção de a) cobre, b) chumbo e c) níquel

Os coeficientes de determinação calculados foram superiores a 0,97 e indicaram que o método utilizado é adequado para gerar dados termodinâmicos da adsorção de Cu, Pb e Ni nesses solos. Os valores de  $k_d$  e os parâmetros termodinâmicos, energia de Gibbs padrão ( $\Delta G^\circ$ ), entropia padrão ( $\Delta S^\circ$ ) e entalpia padrão ( $\Delta H^\circ$ ) são mostrados na Tabela 13.

**Tabela 13.** Parâmetros termodinâmicos para adsorção de Cu, Pb e Ni nos solos LVw<sub>1</sub>, LVw<sub>2</sub>, GXbd e OX.

Metal	Solo	$k_d$ (L kg <sup>-1</sup> )				$\Delta S^\circ$ (J mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta G^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )			
		25°C	35°C	45°C	55°C			25°C	35°C	45°C	55°C
Cu	LVw <sub>1</sub>	29,5	43,6	51,7	68,6	102,3	22,0	-8,5	-9,5	-10,5	-11,5
	LVw <sub>2</sub>	22,9	41,0	54,4	82,5	138,8	33,4	-7,9	-9,2	-10,6	-12,0
	GXbd	29,5	87,0	154,2	300,4	249,5	65,8	-8,5	-11,0	-13,5	-16,0
	OXs	91,8	143,2	170,8	231,8	118,9	24,1	-11,3	-12,5	-13,7	-14,9
Pb	LVw <sub>1</sub>	162,8	189,6	225,7	260,3	85,4	12,9	-12,6	-13,5	-14,3	-15,2
	LVw <sub>2</sub>	164,6	204,2	254,7	330,9	105,3	18,8	-12,6	-13,6	-14,7	-15,8
	GXbd	352,1	448,1	572,3	665,1	107,6	17,5	-14,5	-15,6	-16,7	-17,8
	OXs	1261,0	1684,1	2230,4	2668,8	128,6	20,6	-17,7	-19,0	-20,3	-21,5
Ni	LVw <sub>1</sub>	12,9	15,5	17,5	20,1	60,6	11,7	-6,4	-7,0	-7,6	-8,2
	LVw <sub>2</sub>	11,7	14,1	15,9	18,2	59,6	11,6	-6,1	-6,7	-7,3	-7,9
	GXbd	15,9	19,4	22,2	26,3	67,6	13,3	-6,9	-7,6	-8,2	-8,9
	OXs	17,2	22,6	27,9	32,3	81,7	17,2	-7,1	-7,9	-8,7	-9,5

O valor da constante de distribuição  $k_d$  para os diferentes metais aumentou com a elevação da temperatura de 25 para 55° C em todos os solos da topossequência. Para o Cu, a temperatura mais elevada resultou em elevação da constante de distribuição em até 10 vezes. Para o Pb e o Ni, houve um aumento de até aproximadamente 2 vezes. Assim, observa-se que a adsorção de Cu é mais sensível a variação na temperatura, sugerindo que o aquecimento provoque a interação com sítios de adsorção que, em temperaturas mais baixas, não estavam ocupados pelo Cu. De uma forma geral, em altas temperaturas, há um aumento na mobilidade dos íons metálicos e, além disso, é possível que as rupturas de ligação nos grupos funcionais da superfície dos colóides do solo aumentem o número de sítios de adsorção passíveis de serem ocupados pelo metal, levando a um aumento na sorção (Ugochukwu et al., 2013).

Os valores de  $\Delta H^\circ$  foram positivos e variaram de 22 a 65,8 kJ mol<sup>-1</sup> para o Cu, de 12,9 a 20,6 kJ mol<sup>-1</sup> para o Pb e de 11,6 a 17,2 kJ mol<sup>-1</sup> para o Ni, confirmando assim como verificado pelos valores de  $k_d$ , que a adsorção desses metais, na topossequência estudada, é um fenômeno endotérmico em que a espontaneidade é favorecida com o aumento da temperatura. Os valores de entalpia padrão calculados também indicam que as interações do Ni com a superfície do solo são mais fracas comparada ao Cu e Pb e seguem a mesma ordem Cu > Pb > Ni, do parâmetro  $K_L$  de Langmuir relativo a força da ligação, determinado por meio das isotermas de adsorção.

Antes de ocorrer a adsorção, o metal encontra-se solvatado por moléculas de água através de interações íon-dipolo e durante a adsorção o íon metálico provavelmente desloca algumas das moléculas de água de hidratação (Shaker e Albishri, 2014). A energia necessária para a desidratação excede a energia liberada na adsorção dos íons na superfície do solo, resultando em um processo de adsorção endotérmico (Khalili e Al-Banna, 2015), o que explica os valores de  $\Delta H^\circ > 0$ . Com relação aos valores de  $\Delta S^\circ$  todos foram positivos, refletindo a afinidade do metal pelos sítios de adsorção e aumento da desordem na interface sólido-solução durante a adsorção (Souza et al., 2012). A desordem do sistema aumenta, provavelmente, devido à dessolvatação (Liu and Lee, 2014) dos íons metálicos que apresentavam movimentos restritos impostos pelas moléculas de água (Cea et al., 2009), sugerindo mudanças estruturais no metal e na superfície do solo. Os valores indicam a importância da desidratação do íon metálico antes da complexação com a MO, por exemplo. A entropia de desidratação positiva compensa a entropia negativa resultante da complexação do metal aos sítios orgânicos.

Embora a quantidade adsorvida de Pb seja maior, a entropia superior observada para adsorção de Cu pode estar relacionada a formação de quelatos com grupos funcionais orgânicos, que resulta no deslocamento de várias moléculas de água dos sítios de coordenação do metal, de modo que a desordem do sistema aumenta. Essa possível formação de quelatos também é evidenciada pela formação de complexos mais estáveis entre Cu e os sítios de adsorção, evidenciado pelos valores da constante de Langmuir.

Os valores negativos de  $\Delta G^\circ$  encontrados em diferentes temperaturas indicam a natureza espontânea e favorável da adsorção de Cu, Pb e Ni pelos solos, nas condições avaliadas. Estes valores tornaram-se mais negativos com o aumento da temperatura, demonstrando que uma temperatura mais alta favorece a adsorção do metal e sugerem que as formas adsorvidas são mais estáveis do que aquelas em solução (Subbaiah Munagapati and Kim, 2017).

No estudo da termodinâmica de adsorção de Pb, os solos LVw<sub>1</sub> e LVw<sub>2</sub> apresentaram valores de energia de Gibbs bem próximos. Já para os solos OXs e GXbd foram superiores, sugerindo maior capacidade adsorviva do Pb e refletindo o papel fundamental primeiramente dos argilominerais 2:1 e, em segundo lugar da MO na adsorção de Pb. Resultado diferente foi reportado por Ugochukwu et al. (2013) que avaliaram o efeito da temperatura na adsorção de Pb em solos com carga variável da China e observaram que a adsorção de Pb foi espontânea e endotérmica apenas em baixas temperaturas (5-25°C), apresentando comportamento inverso com o aumento da temperatura.

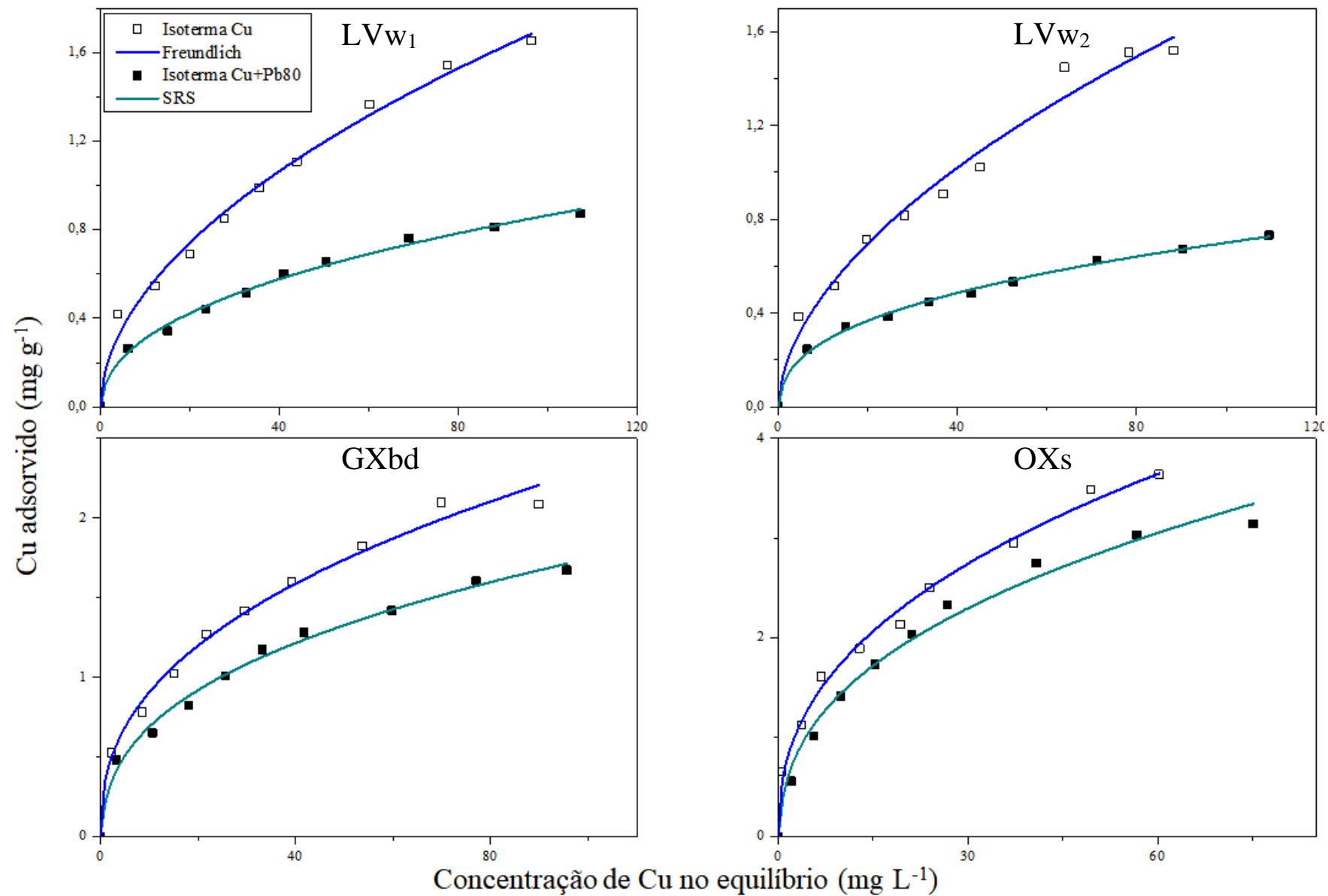
A energia de Gibbs encontrada para adsorção de Ni foi similar, em determinadas temperaturas, aos valores encontrados para solos *Loess* da China (Wang et al., 2015). Os valores são também comparáveis aos reportados por Baker e Khalili (2003), de -8,9 a -11,9 kJ mol<sup>-1</sup>, referente à complexação de Ni em ácidos húmicos.

De forma geral, a espontaneidade das reações de adsorção dos metais estudados nessa toposequência de solos segue a ordem: Pb>Cu>Ni.

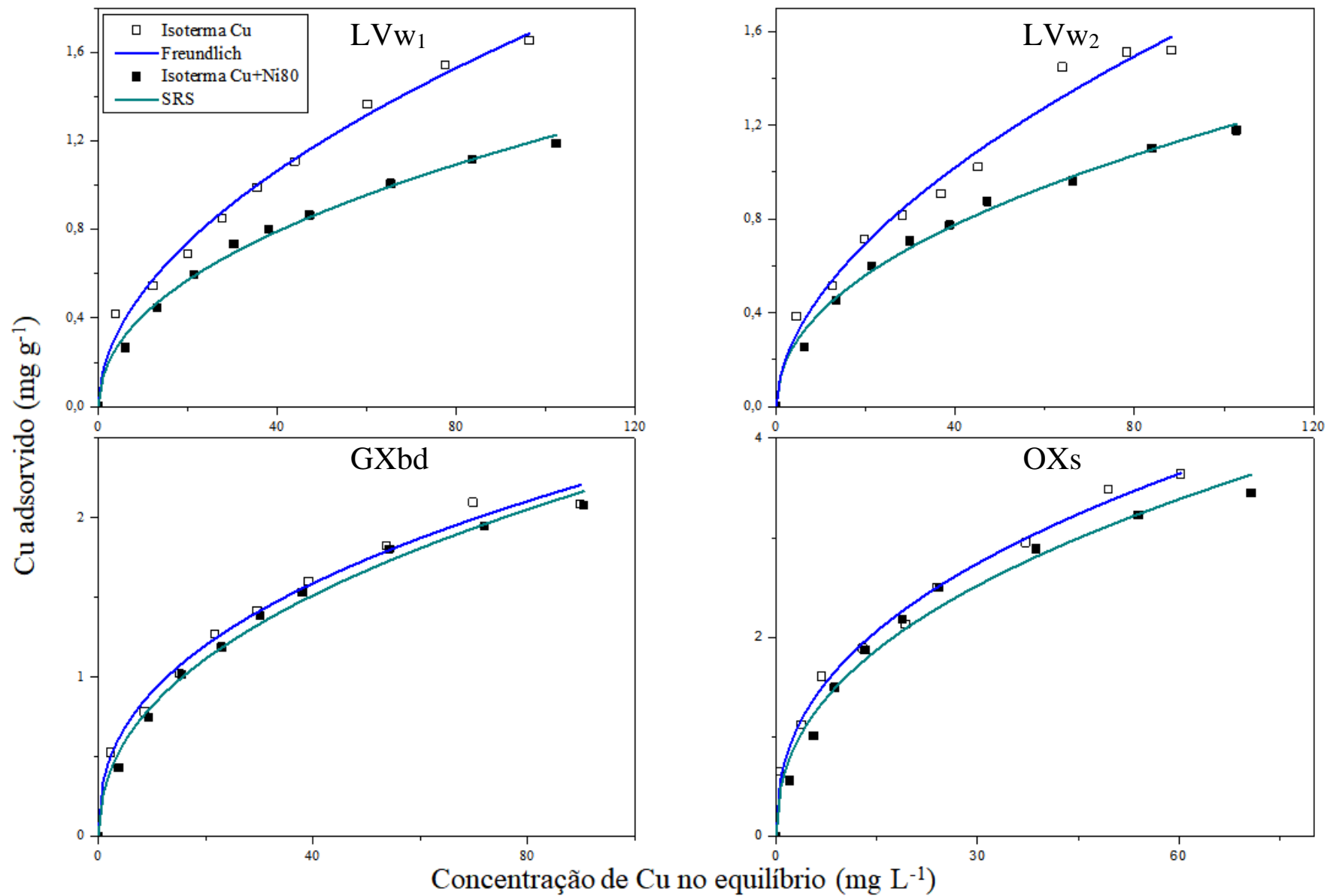
## 5.5 ADSORÇÃO EM SISTEMAS COMPETITIVOS

Como o modelo de Freundlich apresentou bom ajuste aos resultados empíricos em sistemas contendo um único metal ( $r^2 > 0,98$ ), conforme já relatado, o modelo de Freundlich competitivo ou modelo SRS foi selecionado para avaliar a adsorção em sistemas contendo dois metais simultaneamente. As isotermas de adsorção ajustadas ao

modelo selecionado são mostradas nas Figuras 22 a 27. Para auxiliar a comparação, são apresentadas novamente as isotermas de cada metal em sistemas individuais, ajustadas ao modelo de Freundlich.

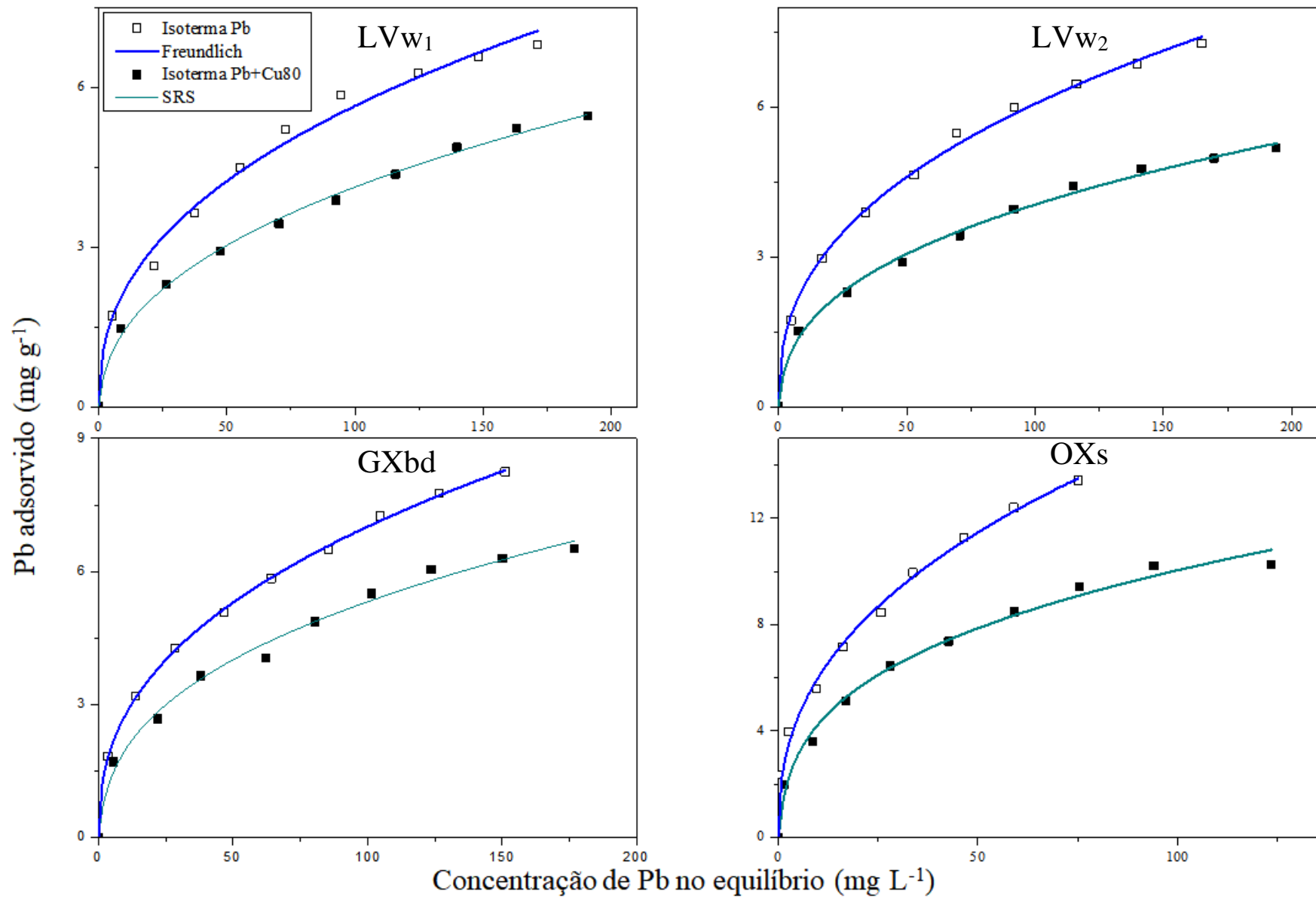


**Figura 22.** Isotermas de Cu ajustada ao modelo de Freundlich e isotermas de Cu em sistema competitivo contendo Pb na concentração de 80 mg L<sup>-1</sup>, ajustada ao modelo SRS.

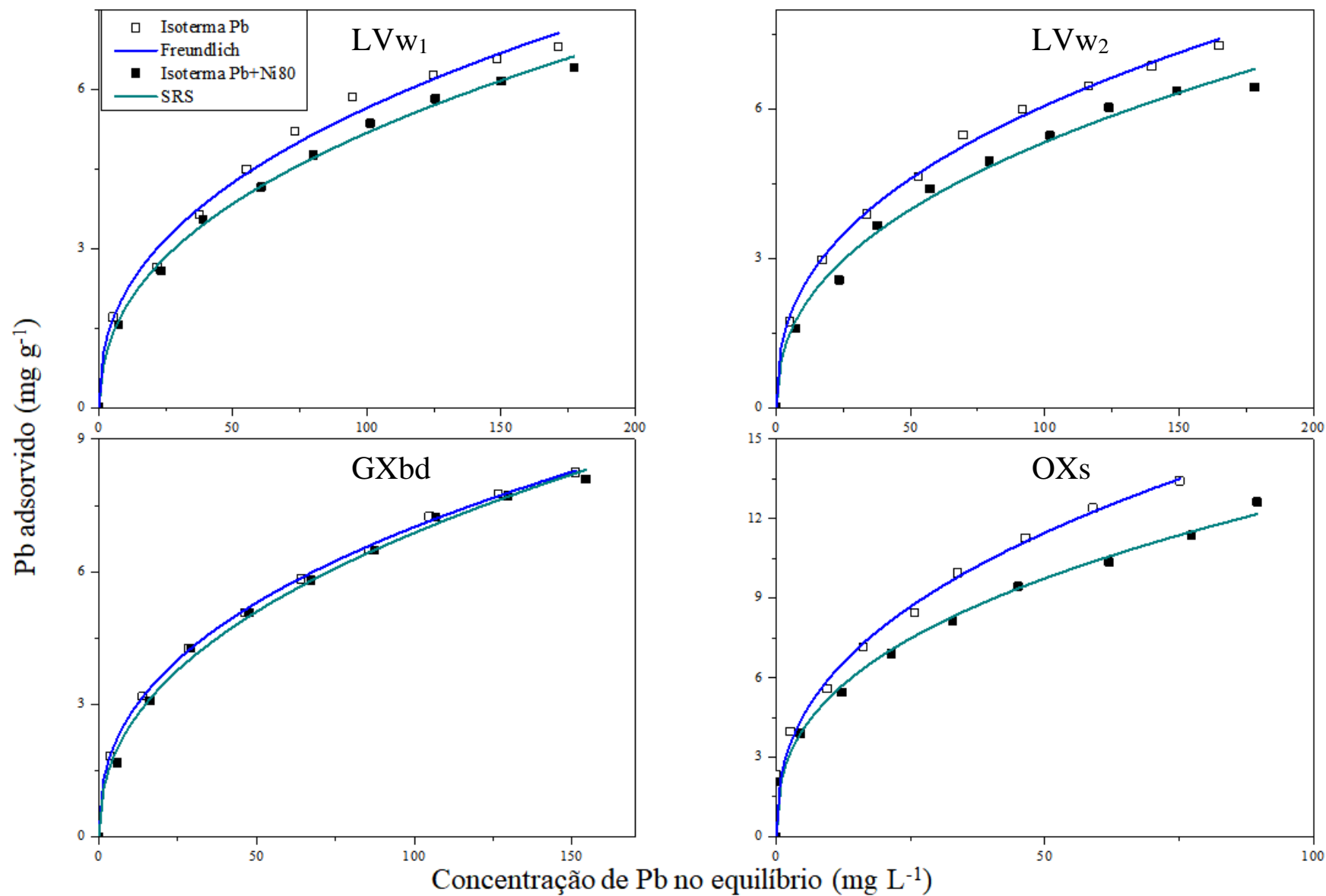


**Figura 23.** Isotermas de Cu ajustada ao modelo de Freundlich e isotermas de Cu em sistema competitivo contendo Ni na concentração de 80 mg L<sup>-1</sup>, ajustada ao modelo SRS.

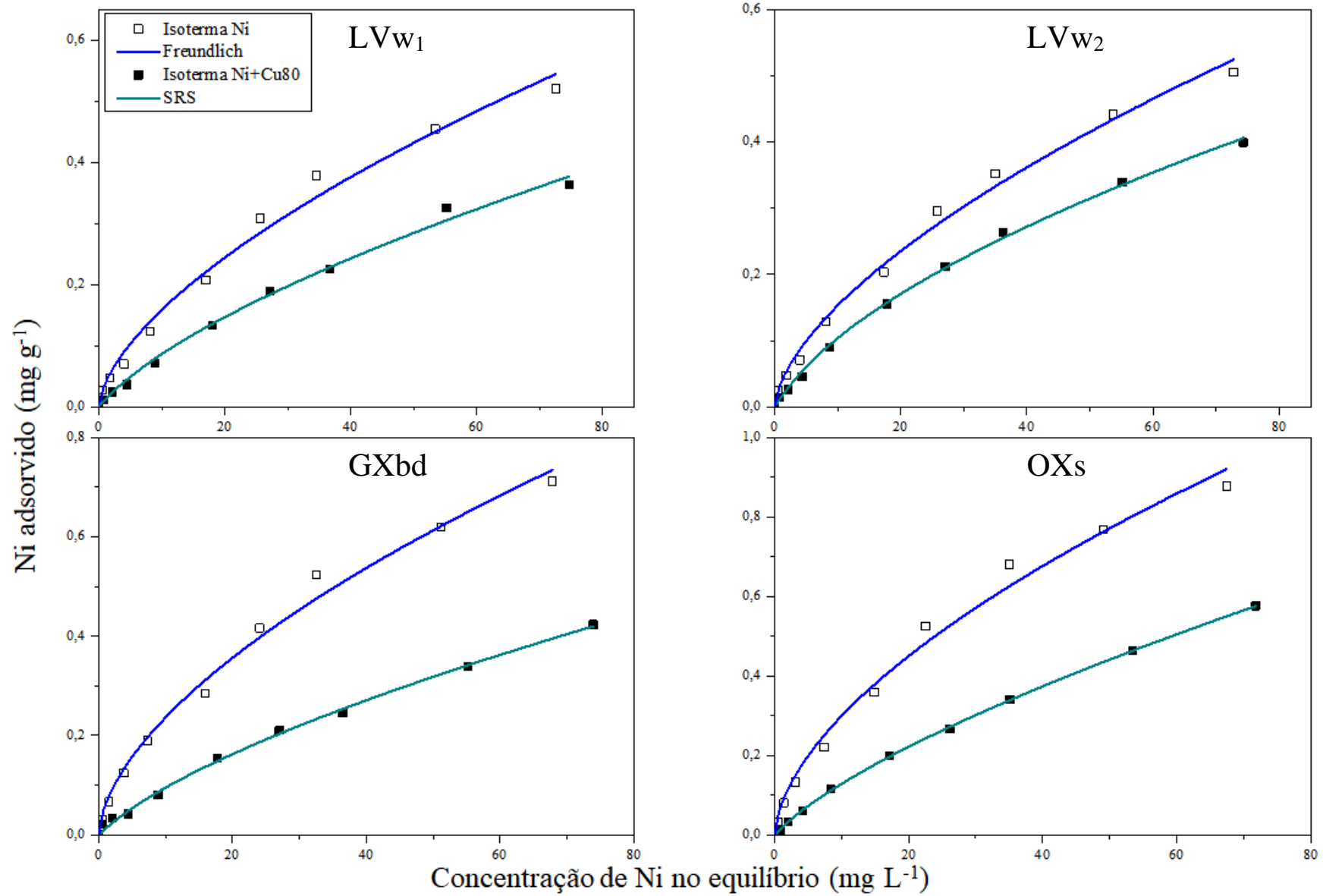




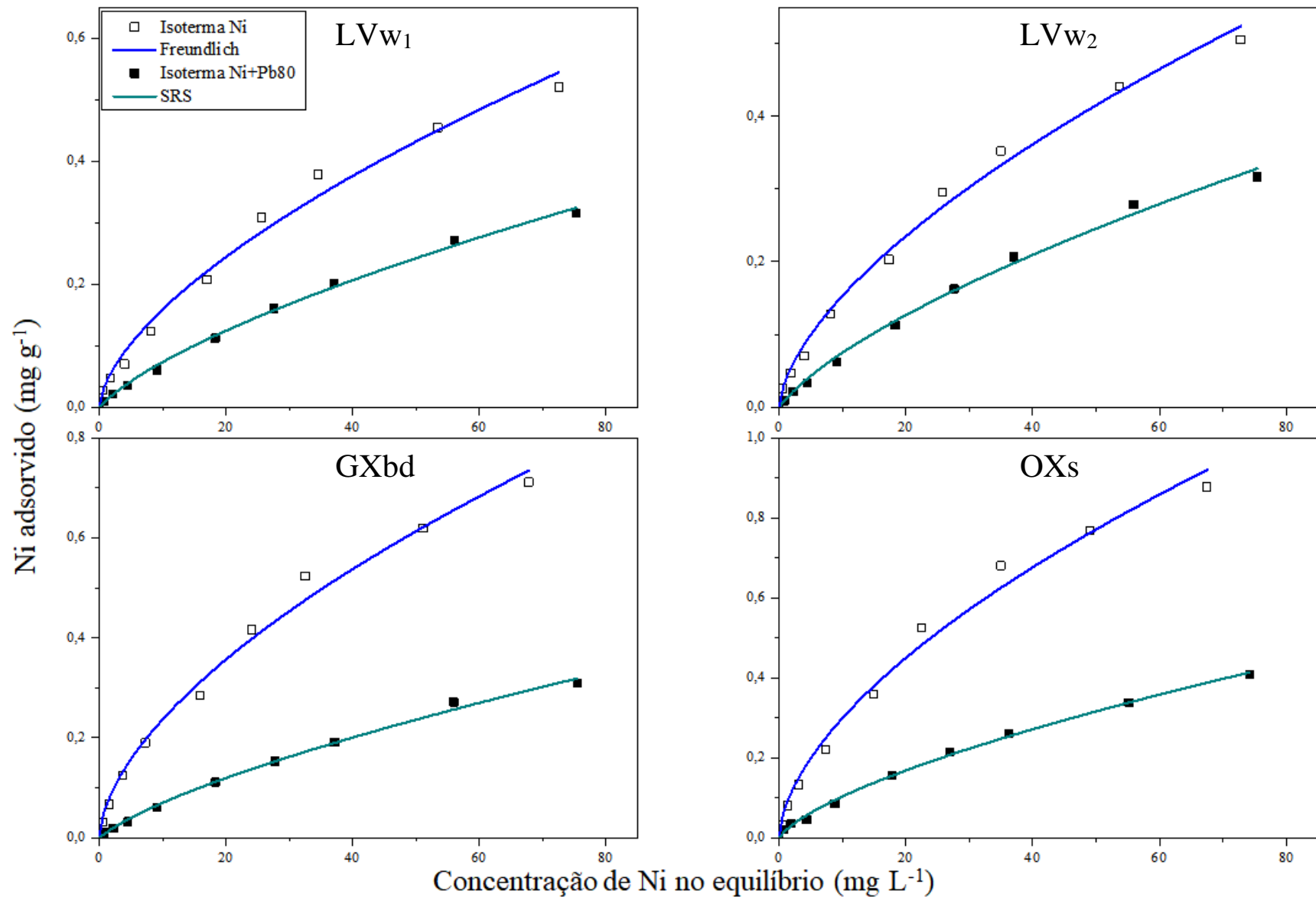
**Figura 24.** Isotermas de Pb ajustada ao modelo de Freundlich e isotermas de Pb em sistema competitivo contendo Cu na concentração de 80 mg L<sup>-1</sup>, ajustada ao modelo SRS.



**Figura 25.** Isotermas de Pb ajustada ao modelo de Freundlich e isotermas de Pb em sistema competitivo contendo Ni na concentração de 80 mg L<sup>-1</sup>, ajustada ao modelo SRS.



**Figura 26.** Isotermas de Ni ajustada ao modelo de Freundlich e isotermas de Ni em sistema competitivo contendo Cu na concentração de 80 mg L<sup>-1</sup>, ajustada ao modelo SRS.



**Figura 27.** Isotermas de Ni ajustada ao modelo de Freundlich e isotermas de Ni em sistema competitivo contendo Pb na concentração de 80 mg L<sup>-1</sup>, ajustada ao modelo SRS.

As isotermas dos metais em sistemas competitivos apresentaram formato similar às daquelas dos metais em sistema individual, sugerindo que não houve alteração significativa no mecanismo de adsorção nas condições de competição. No entanto, as quantidades adsorvidas foram sempre inferiores nos sistemas competitivos. Embora as isotermas mostrem uma redução na adsorção dos metais em toda a faixa de concentração, o efeito competitivo manifestou-se de forma mais acentuada sob concentrações elevadas, sendo que em concentrações mais baixas os efeitos não foram tão intensos, notadamente para os metais Cu e Pb. Saha et al. (2002), por exemplo, não encontraram evidências de competição entre metais em concentrações baixas e concluíram que nessa situação os metais interagem com sítios de adsorção específicos, sendo que em concentrações mais altas esses sítios se tornam menos específicos para um metal em particular, o que acaba por induzir uma redução na sorção de um determinado metal.

A Tabela 14 apresenta os valores de  $K_F$  e  $n$  do modelo competitivo de Freundlich (SRS) e o coeficiente de competição,  $a_{12}$ , para adsorção competitiva de Cu, Pb e Ni. Para facilitar a comparação dos resultados em sistemas competitivos, também são mostrados os valores dos parâmetros de Freundlich obtidos a partir dos experimentos de adsorção de Cu, Pb e Ni, apresentados anteriormente nas Tabelas 3,5 e 7.

**Tabela 14.** Parâmetros do modelo de Freundlich em sistemas não competitivos, parâmetros do modelo SRS e coeficientes de competição para adsorção de Cu, Pb e Ni em sistemas contendo dois metais.

	Solos	Freundlich em sistema não competitivo		Solos	Freundlich em sistema competitivo					
		$K_F$ (mg g <sup>-1</sup> )	$n$		$K_F$ (mg g <sup>-1</sup> )	$n$	$a_{12}$	$r^2$		
Cu	LVw1	0,15±0,02	1,8±0,2	Cu+Pb80	LVw1	0,10±0,01	2,2±0,1	0,011	0,9945	
		LVw2	0,13±0,02		1,8±0,1	LVw2	0,11±0,01	2,4±0,1	0,010	0,9929
		GXbd	0,35±0,1		2,4±0,1	GXbd	0,27±0,02	2,4±0,1	0,022	0,9930
		OXs	0,68±0,1		2,5±0,1	OXs	0,58±0,06	2,5±0,2	0,026	0,9891
	LVw1				Cu+Ni80	LVw1	0,13±0,01	2,15±0,09	0,0037	0,9933
		LVw2				LVw2	0,12±0,01	2,2±0,1	0,0023	0,9920
		GXbd				GXbd	0,30±0,03	2,3±0,1	0,0032	0,9915
		OXs				OXs	0,60±0,06	2,3±0,1	0,0008	0,9801
Pb	LVw1	0,83±0,09	2,4±0,1	Pb+Cu80	LVw1	0,55±0,04	2,30±0,07	0,022	0,9974	
		LVw2	0,96±0,05		2,50±0,07	LVw2	0,68±0,06	2,6±0,1	0,021	0,9949
		GXbd	1,09±0,03		2,47±0,04	GXbd	0,8±0,1	2,3±0,1	0,034	0,9917
		OXs	2,4±0,4		2,5±0,3	OXs	2,0±0,2	2,9±0,2	0,040	0,9911
	LVw1				Pb+Ni80	LVw1	0,74±0,04	2,34±0,01	0,0027	0,9965
		LVw2				LVw2	0,84±0,09	2,4±0,1	0,0015	0,9911
		GXbd				GXbd	0,94±0,07	2,3±0,1	0,0016	0,9959
		OXs				OXs	2,2±0,1	2,5±0,1	0,0004	0,9924
Ni	LVw1	0,038±0,005	1,6±0,1	Ni+Cu80	LVw1	0,021±0,003	1,49±0,08	0,10	0,9947	
		LVw2	0,037±0,004		1,6±0,1	LVw2	0,030±0,002	1,60±0,05	0,10	0,9985
		GXbd	0,060±0,007		1,7±0,1	GXbd	0,022±0,002	1,46±0,09	0,11	0,9969
		OXs	0,077±0,009		1,7±0,1	OXs	0,027±0,001	1,39±0,01	0,12	0,9998
	LVw1				Ni+Pb80	LVw1	0,016±0,002	1,44±0,05	0,13	0,9972
		LVw2				LVw2	0,018±0,002	1,49±0,07	0,16	0,9956
		GXbd				GXbd	0,015±0,002	1,41±0,06	0,19	0,9964
		OXs				OXs	0,022±0,002	1,48±0,05	0,15	0,9973

O ajuste dos dados a equação SRS foi satisfatório para descrever a adsorção competitiva de Cu, Pb e Ni na toposequência de solos,  $r^2 > 0,98$ , reforçando a ideia de que a adsorção dos metais ocorre em multicamadas, em uma superfície heterogênea com sítios energéticos não-equivalentes. A heterogeneidade dos sítios de adsorção também pôde ser confirmada pelos valores de  $n$ .

Os coeficientes de competição,  $a_{12}$ , sugerem que em todos os sistemas estudados há inibição da adsorção de um determinado metal ao adicionar um segundo metal competitivo. Uma comparação entre seus valores mostra que o Ni é o metal que menos afeta a adsorção tanto de Cu ( $a_{12} = 0,0008-0,0037$ ) quanto de Pb ( $a_{12} = 0,0004-0,0027$ ). Por outro lado, os maiores valores observados de  $a_{12}$  para adsorção de Ni retratam a inibição da adsorção em situação de competição com Pb ( $a_{12} = 0,13-0,19$ ) ou Cu ( $a_{12} = 0,10-0,12$ ). O efeito ainda mais pronunciado na presença do Pb confirma a elevada afinidade desse metal por diferentes sítios de adsorção do solo. Além disso, é possível observar que a adsorção de Pb é ligeiramente mais influenciada pela presença do Cu ( $a_{12} = 0,021-0,040$ ) do que a adsorção de Cu pela presença de Pb ( $a_{12} = 0,010-0,026$ ).

A capacidade adsortiva dos solos ( $K_F$ ) da equação SRS seguiu o mesmo padrão observado para a adsorção dos metais em sistema individual, seguindo, em todos os casos a ordem Pb > Cu > Ni. Entretanto, a adsorção simultânea de dois metais resultou em uma diminuição na capacidade adsortiva. O efeito atenuador do metal competidor no processo de adsorção, assim como demonstrados pelo coeficiente de competição, também é evidenciado pela diminuição nos valores de  $K_F$  em comparação ao sistema monometal e indica que a adsorção do metal em sistema individual é mais favorável que em sistemas competitivos.

A redução na capacidade adsortiva dos solos ocorreu pois há sítios de adsorção comuns para ambos metais, provocando a competição entre eles pelos mesmos sítios. Por outro lado, a competição não acontece a ponto de um dos metais não apresentar qualquer capacidade de adsorção aos solos, isso porque nem todos os sítios de adsorção de Cu, Pb e Ni são os mesmos, ou seja, há sítios que são independentes e específicos a um determinado metal e, portanto, não são afetados pelas características do metal competitivo (Pierangeli et al., 2007; Wang et al., 2015a).

A eficiência de um metal competidor, adicionado nos experimentos em concentração fixa, em inibir a adsorção de um determinado metal foi calculada também de acordo com a porcentagem de redução no valor de  $K_F$ . O cálculo levou em consideração os valores dessa constante obtida por meio do ajuste dos dados ao modelo

de Freundlich em sistema contendo um único metal sendo seus valores em sistemas competitivos estimados pelo modelo SRS (Tabela 15).

**Tabela 15.** Porcentagem de redução dos valores  $K_F$ .

	Porcentagem de redução					
	Cu+Pb80	Cu+Ni80	Pb+Cu80	Pb+Ni80	Ni+Cu80	Ni+Pb80
LVw1	33	13	34	11	44	57
LVw2	18	10	29	12	18	51
GXbd	23	15	27	13	63	75
OXS	14	11	16	7	65	71

Embora a competição tenha sido capaz de reduzir a sorção de todos metais, a magnitude desse efeito foi diferente para cada um deles e a porcentagem de redução nos valores do coeficiente de Freundlich não foi similar entre todos os metais (Tabela 15).

Nota-se pelos valores de  $K_F$  determinados que o Ni é o metal mais afetado pela presença de outros metais Tabela 15. Nesse caso, o efeito competitivo mais pronunciado foi observado nos solos da base da toposequência. De fato, as interações fracas e a menor proporção da adsorção de Ni aos solos, de acordo com os dados de adsorção em sistema individual, é um indicativo da possibilidade de troca por outros metais em sítios de adsorção não específicos (Srivastava et al., 2009).

Enquanto que o valor determinado de  $K_F$  para adsorção de Ni no sistema individual foi de 0,060 e 0,077 mg g<sup>-1</sup> nos solos GXbd e OXS, respectivamente, os valores de  $K_F$  encontrados para Ni+Pb80 nesses mesmos solos foram de 0,015 e 0,022 mg g<sup>-1</sup> (Tabela 14). A porcentagem de redução dos valores de  $K_F$  para esse metal chegou a 75% (GXbd) na presença de Pb e 65% (OXS) na presença de Cu. Uma explicação para o resultado encontrado nesses sistemas (Ni+Pb80) pode estar relacionada ao fato de que os teores de argilominerais 2:1 controlarem a adsorção de Pb, conforme demonstrado nos resultados dos experimentos em sistemas individuais. Portanto, é provável que ocorra a competição entre o Pb e o Ni, principalmente, pelos sítios de adsorção desse mineral, resultando na adsorção preferencial do Pb e na diminuição pronunciada nos valores de  $K_F$  do Ni. Além disso, a CMA do Pb quando estudado individualmente foi a maior entre os metais, demonstrando sua afinidade por diferentes tipos de sítios.

No caso do sistema Ni+Cu80, a competição com o Cu, que possui elevada afinidade aos grupos funcionais orgânicos (Qin et al., 2004), é um fator que atenuador da adsorção de Ni, fato que pode ser constatado pela porcentagem de redução no valor  $K_F$



para os solos com elevado teor de MO, no qual observou-se uma redução de 63% para o solo GXbd e de 65% para o solo OXs.

Nos experimentos em que o Ni foi adicionado em concentração fixa, Cu+Ni80 e Pb+Ni80, observou-se que o Ni praticamente não afetou a adsorção tanto de Pb quanto de Cu. A sorção de Pb e Cu foi reduzida em até 13% e 15%, respectivamente. Esse comportamento deve ser atribuído a formação de complexos com alta constante de estabilidade ou interações eletrostáticas mais fortes de Pb e Cu com os componentes do solo.

A porcentagem de redução maior para a adsorção de Pb+Cu80 comparado a Cu+Pb80, deve-se a elevada afinidade do Cu pelos sítios de adsorção da MO, que está de acordo com a ordem de eletronegatividade  $Cu > Pb$  e a maciez relativa de ambos metais.

Uma possível explicação para a maior porcentagem de redução para o sistema de adsorção de Pb+Cu80 comparado a Cu+Pb80 pode ser encontrada por meio da teoria ácido-base de Pearson levando em conta uma abordagem que prevê a estabilidade dos complexos. De acordo com essa teoria, os ácidos e bases duros são espécies pequenas e pouco polarizáveis, enquanto os ácidos e bases macios tendem a ser grandes e mais polarizáveis. Ácidos e bases duras tendem a formar ligações entre si, assim como ácidos e bases macias (Atkins et al., 2010). Nesse sentido, os metais em estudo nesse trabalho são classificados como ácidos que estão na fronteira entre duros e macios e os valores relativos de “maciez” para cada um deles são, respectivamente, 2,89 ( $Cu^{2+}$ ) e 3,58 ( $Pb^{2+}$ ) (Misono et al., 1967). Portanto, entre eles, o Cu é o que está mais próximo da fronteira com os ácidos duros e o Pb apresenta o caráter mais macio. Como ácidos duros tendem a formar complexos mais estáveis com bases duras, a tendência é que, preferencialmente, o Cu forme ligações mais estáveis com os principais e preponderantes sítios de adsorção das substâncias húmicas ( $R-O^-$ ,  $R-COO^-$ ) (Komy et al., 2014) os quais exibem caráter relativamente mais duro. Apresentando dessa forma, uma preferência da adsorção do Cu em relação ao Pb quando presente simultaneamente nos solos.

Além disso, no caso da ocorrência de adsorção química a eletronegatividade apresenta importância já que metais mais eletronegativos atraem os elétrons das bases de Lewis que atuam como doadoras de elétrons, formando ligações mais fortes. Como a eletronegatividade do Cu (1,9) é ligeiramente superior a do Pb (1,8), a tendência é que esse fator contribua, embora talvez em menor peso, para explicar a afinidade do Cu por alguns sítios (Pauling, 1960).

Essa maior porcentagem de redução de  $K_F$  observada no sistema competitivo (Pb+Cu80) em relação ao sistema (Cu+Pb80), assim como os coeficientes de competição superiores para o primeiro pode inicialmente parecer um tanto contraditório, já que o Pb apresentou capacidade de adsorção superior tanto em sistemas individuais quanto competitivos. No entanto, esse resultado está de acordo com os fatores listados anteriormente (caráter duro/macio e eletronegatividade) e com os valores de  $K_L$  apresentados nas Tabelas 3 e 5, que revelam interações mais fortes do Cu com os constituintes desses solos, comparado aos demais metais. Isso resulta em processos de adsorção de maior energia para o Cu e na possibilidade da troca de Pb por Cu em alguns sítios que são ocupados pelo primeiro quando presente individualmente no sistema de adsorção. De acordo com essa hipótese, a elevada capacidade adsortiva do Pb deve-se a interação com alguns sítios específicos e por exemplo, a possível interação com grupos funcionais da MO contendo nitrogênio, normalmente encontrados em menor proporção (Schulten, 1998), os quais possuem caráter mais macio.

Assim, o efeito competitivo e atenuador da adsorção de Cu, Pb e Ni em sistemas contendo mais de um metal indicam que quando presentes simultaneamente em solos da topossequência estudada, esses íons metálicos têm sua capacidade adsortiva diminuída e, conseqüentemente tornam-se mais disponíveis para plantas.

Bem como para adsorção em sistemas individuais, avaliou-se os coeficientes de correlação de Pearson entre os atributos dos solos e o parâmetro  $K_F$  da equação SRS Tabela 16.

**Tabela 16.** Coeficientes de correlação linear ente atributos dos solos e o parâmetro  $K_F$  do modelo SRS.

Atributos	$K_F$					
	Cu+Pb80	Cu+Ni80	Pb+Cu80	Pb+Ni80	Ni+Cu80	Ni+Pb80
pH	0,990*	0,984*	0,969*	0,959*	0,282ns	0,778ns
MO	0,999**	0,998**	0,978*	0,968*	0,151ns	0,769ns
Ca <sup>2+</sup> +Mg <sup>2+</sup>	0,652ns	0,673ns	0,461ns	0,420ns	-0,379ns	0,006ns
CTC	0,997**	0,998**	0,975*	0,965*	0,129ns	0,763ns
$\sigma_H$	0,841ns	0,863ns	0,714ns	0,685ns	-0,380ns	0,318ns
$\sigma_O$	0,933ns	0,944ns	0,825ns	0,799ns	-0,105ns	0,472ns
Fe <sub>d</sub>	-0,748ns	-0,758ns	-0,590ns	-0,555ns	0,093ns	-0,198ns
Al <sub>d</sub>	0,879ns	0,871ns	0,956*	0,965ns	0,307ns	0,933ns
Si (DCB)	0,823ns	0,836ns	0,675ns	0,642ns	-0,144ns	0,277ns
Gb	-0,934ns	-0,939ns	-0,939ns	-0,934 ns	-0,008ns	-0,765ns
Ka	-0,094ns	0,117ns	-0,131ns	0,174 ns	-0,928ns	-0,538ns
Argila 2:1	0,988*	0,986 *	0,991**	0,990**	-0,187ns	0,823ns
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-0,749ns	-0,759ns	-0,592ns	-0,557ns	0,090ns	-0,200ns

Os coeficientes de correlação linear positivos e significativos entre os valores de  $K_F$  para adsorção de Cu e Pb em sistemas competitivos, e os valores de pH, teor de MO, CTC e quantidade de argilominerais 2:1, sugerem que as mesmas características do solo que governam o comportamento desses metais quando presentes individualmente são responsáveis por controlar a adsorção competitiva.

Assim, para adsorção competitiva de Cu, observou-se coeficiente de correlação linear maior e mais significativo entre o parâmetro  $K_F$  e a quantidade de MO ( $r=0,999$  e  $r=0,998$ ,  $p>0,01$ ). Enquanto para adsorção competitiva de Pb, esse mesmo parâmetro foi correlacionado mais significativamente aos teores de minerais do tipo 2:1 ( $r=0,991$  e  $0,990$ ,  $p>0,01$ ). A principal diferença foi observada para os sistemas Ni+Cu80 e Ni+Pb80, nos quais não foi obtido qualquer correlação linear com os atributos avaliados. Esse resultado pode ser indicativo de que nesses sistemas o Ni é retido em sítios de diversos constituintes, sendo que nenhum deles se sobressai como controlador das interações.

## 6. CONCLUSÕES

Os atributos físicos, químicos e mineralógicos influenciaram diretamente na capacidade dos solos em reter os metais Cu, Pb e Ni. As isotermas de adsorção de Cu, Pb e Ni apresentaram formato do tipo L, caracterizando afinidade do metal para adsorção em baixas concentrações. Os dados empíricos se ajustaram melhor ao modelo de Freundlich ( $r^2 > 0,98$ ), seguido do modelo de Langmuir.

Os parâmetros relativos a capacidade adsortiva dos solos,  $K_F$  e  $q_m$ , exibiram a seguinte tendência entre os metais: Pb>Cu>Ni, sugerindo maior seletividade do Cu e principalmente do Ni em relação as superfícies de interação.

Os parâmetros  $K_F$ ,  $q_m$  e  $q_s$  apresentaram correlação linear positiva e significativa com pH, MO e CTC dos solos para todos os metais. O teor de gibbsita foi linear e negativamente correlacionado ao parâmetro  $q_m$ .

Foi possível concluir que, dentre os constituintes dos solos os argilominerais do tipo 2:1 e os grupos funcionais orgânicos, provavelmente associados às frações húmicas atuam como os principais sítios para a adsorção de Cu e Pb. Enquanto que, a adsorção de Ni é controlada pelos teores matéria orgânica.

A velocidade de adsorção de Cu, Ni e Pb seguiu a cinética de pseudo-segunda ordem ( $r^2 > 0,99$ ), mostrando que a etapa limitante da velocidade da reação é a adsorção química envolvendo o compartilhamento de elétrons entre o metal e os sítios de adsorção dos solos da topossequência estudada.

A constante de distribuição de Cu, Pb e Ni aumentou com a elevação da temperatura. O processo de adsorção desses metais, na topossequência de solos, é endotérmico ( $\Delta H^\circ > 0$ ), espontâneo ( $\Delta G^\circ < 0$ ) e ocorre com o aumento na desordem do sistema durante a adsorção ( $\Delta S^\circ > 0$ ).

O modelo SRS mostrou-se adequado para explicar os dados em sistemas competitivos,  $r^2 > 0,98$ . Os coeficientes de competição  $a_{12}$  indicaram que a adsorção simultânea de dois metais inibe a adsorção de um determinado metal haja vista que eles passam a competir por alguns sítios de adsorção comuns a ambas espécies. Os valores de  $K_F$  para adsorção em sistemas competitivos foram sempre inferiores às observadas em sistemas individuais.

O Ni apresentou efeito inibidor mais pronunciado em sistemas contendo Cu ou Pb como metais competidores. Para adsorção em sistemas contendo Cu e Pb simultaneamente, observou-se a maior porcentagem de redução na capacidade adsortiva

do Pb, do que de Cu. Os resultados sugeriram que, embora o Pb seja retido em maior quantidade, as fracas interações entre este e os sítios de adsorção possibilita a sua troca pelo Cu.

Por fim, os resultados indicam que nos solos OXs e GXbd, quando analisados individualmente, o efeito pronunciado dos mecanismos de retenção pode restringir a biodisponibilidade e impedir o movimento dos MPTs para águas subterrâneas. Por outro lado, a possibilidade de contaminação ambiental é maior nos Latossolos, já que a menor capacidade de retenção, principalmente em situações em que há presença de mais de um metal, sugerem tendência de maior perda dos MPTs ao longo do tempo. Além disso, como estão localizados no topo da topossequência, eventualmente, em situações de contaminação, há possibilidade de transporte dos MPTs para solos localizados em altitudes mais baixas, seja por escoamento superficial ou ainda subterrâneo. Dessa forma, considerando que o Gleissolo e Organossolo apresentam elevada capacidade adsortiva, um eventual aporte de metais nos Latossolos, pode contribuir para um aumento nos teores disponíveis dessas espécies nos solos da base da topossequencia.

## 7. BIBLIOGRAFIA

- Abollino, O., Giacomino, A., Malandrino, M., Mentasti, E., 2008. Interaction of metal ions with montmorillonite and vermiculite. *Appl. Clay Sci.* 38, 227–236. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2007.04.002>
- Abramian, L., El-Rassy, H., 2009. Adsorption kinetics and thermodynamics of azo-dye Orange II onto highly porous titania aerogel. *Chem. Eng. J.* 150, 403–410. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.01.019>
- Albadarin, A.B., Mangwandi, C., Al-Muhtaseb, A.H., Walker, G.M., Allen, S.J., Ahmad, M.N.M., 2012. Kinetic and thermodynamics of chromium ions adsorption onto low-cost dolomite adsorbent. *Chem. Eng. J.* 179, 193–202. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.10.080>
- Alghanmi, S.I., Al Sulami, A.F., El-Zayat, T.A., Alhogbi, B.G., Abdel Salam, M., 2015. Acid leaching of heavy metals from contaminated soil collected from Jeddah, Saudi Arabia: kinetic and thermodynamics studies. *Int. Soil Water Conserv. Res.* 3, 196–208. <https://doi.org/10.1016/j.iswcr.2015.08.002>
- Alleoni, L.R.F., Camargo, O.A., Casagrande, J.C., 1998. Isotermas de langmuir e de freundlich na descrição da adsorção de boro em solos altamente intemperizados. *Sci. Agric.* 55, 379–387. <https://doi.org/10.1590/S0103-90161998000300005>
- Alloway, B.J., 2013. Bioavailability of Elements in Soil, in: Selinus, O. (Ed.), *Essentials of Medical Geology*. Springer, New York, p. 805.
- Alloway, B.J., 1995. Soil processes and the behavior of metals, in: Alloway, B.J. (Ed.), *Heavy Metals in Soils*. Blackie Academic & Professional, London.
- Almeida, J., Maçaneiro, K., Klamt, E., 2000. Mineralogia da fração argila de solos vermelhos com horizontes superficiais brunados do Planalto de Lages (SC). *Rev. Bras. Ciência do Solo* 24, 815–828. <https://doi.org/10.1590/S0100-06832000000400014>
- Amonette, J.E., 1994. Quantitative thermal analysis of soil materials, in: Karathanasis, A.D., Harris, W.G. (Eds.), *Quantitative Methods in Soil Mineralogy*. Soil Science Society of America, USA, p. 360.
- Amundson, R., 2005. Soil formation, in: Drever, J. (Ed.), *Surface and Groundwater, Weathering and Soils*. Elsevier, New York, pp. 1–35.
- Anderson, S.J., Sposito, G., 1991. Cesium-Adsorption Method for Measuring Accessible Structural Surface Charge. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 55, 1569–1576. <https://doi.org/10.2136/sssaj1991.03615995005500060011x>
- Anthony, D., Kovo, A., Chris, O., 2012. Application of Kinetic Rate Equations on the Removal of Copper(II) Ions by Adsorption Unto “Aloji” Kaolinite Clay Mineral. *Int. J. Multidiscip. Sci. Eng.* 3, 21–26.
- Antoniadis, V., Tsadilas, C.D., 2007. Sorption of cadmium, nickel, and zinc in mono- and multimetal systems. *Appl. Geochem.* 22, 2375–2380. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2007.06.001>
- Arias, M., Pérez-Novo, C., Osorio, F., López, E., Soto, B., 2005. Adsorption and desorption of copper and zinc in the surface layer of acid soils. *J. Colloid Interface Sci.* 288, 21–29. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.02.053>

- Arshadi, M., Amiri, M.J., Mousavi, S., 2014. Kinetic, equilibrium and thermodynamic investigations of Ni(II), Cd(II), Cu(II) and Co(II) adsorption on barley straw ash. *Water Resour. Ind.* 6, 1–17. <https://doi.org/10.1016/j.wri.2014.06.001>
- Atalay, Y.B., Toro, D.M. Di, Carbonaro, R.F., 2013. Estimation of stability constants for metal–ligand complexes containing neutral nitrogen donor atoms with applications to natural organic matter. *Geochim. Cosmochim. Acta* 122, 464–477. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.08.030>
- Atkins, P., Overton, T., Rourke, J., Weller, M., Armstrong, F., Hagerman, M., 2010. *Inorganic Chemistry*, 5th ed. Oxford University Press, New York.
- Aziz, H.M.A., 2005. Sorption equilibria of lead(II) on some Palestinian soils—the natural ion exchangers. *Colloids Surf., A* 264, 1–5. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2004.11.001>
- Bajpai, A.K., Rajpoot, M., 1999. Adsorption Techniques - A Review. *J. Sci. Ind. Res.* 58, 844–860.
- Baker, H., Khalili, F., 2003. Comparative study of binding strengths and thermodynamic aspects of Cu(II) and Ni(II) with humic acid by Schubert's ion-exchange method. *Anal. Chim. Acta* 497, 235–248. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2003.08.036>
- Banerjee, S., Chattopadhyaya, M.C., 2017. Adsorption characteristics for the removal of a toxic dye, tartrazine from aqueous solutions by a low cost agricultural by-product. *Arab. J. Chem.* 10, S1629–S1638. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.06.005>
- Barbosa, I.O., Lacerda, M.P.C., Bilich, M.R., 2009. Relações pedomorfogeológicas nas chapadas elevadas do Distrito Federal. *R. Bras. Ci. Solo* 33, 1373–1383. <https://doi.org/10.1590/S0100-06832009000500029>
- Baskan, O., Dengiz, O., Gunturk, A., 2016. Effects of toposequence and land use-land cover on the spatial distribution of soil properties. *Environ. Earth Sci.* 75, 448. <https://doi.org/10.1007/s12665-016-5301-6>
- Bauer, T. V, Minkina, T.M., Pinskii, D.L., Mandzhieva, S.S., Sushkova, S.N., 2017. Adsorption of copper by ordinary and southern chernozems from solutions of different salts. *J. Geochem. Explor.* 176, 108–113. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2015.12.008>
- Bekkouche, S., Baup, S., Bouhelassa, M., Molina-Boisseau, S., Petrier, C., 2012. Competitive adsorption of phenol and heavy metal ions onto titanium dioxide (Dugussa P25). *Desalin. Water Treat.* 37, 364–372. <https://doi.org/10.1080/19443994.2012.661293>
- Bhattacharyya, K., Gupta, S., 2008. Influence of acid activation on adsorption of Ni(II) and Cu(II) on kaolinite and montmorillonite: Kinetic and thermodynamic study. *Chem. Eng. J.* 136, 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.03.005>
- Biondi, C.M., Nascimento, C.W.A., Neta, A. de B.F., Ribeiro, M.R., 2011. Teores de Fe, Mn, Zn, Cu, Ni E Co em solos de referência de Pernambuco. *R. Bras. Ci. Solo* 35, 1057–1066. <https://doi.org/10.1590/S0100-06832011000300039>
- Blum, W.E.H., 2005. *Functions of Soil for Society and the Environment*. Rev. Environ.

- Sci. Bio/Technology 4, 75–79. <https://doi.org/10.1007/s11157-005-2236-x>
- Bocquier, G., 1971. Génèse et évolution de deux toposéquences de sols tropicaux du Tchad: interprétation byogéodynamique. Cah. ORSTOM, Ser. Pedol. IX, 509–515.
- Bolt, G. H.; Bruggenwert, M.G.M., 1978. Composition of the soil, in: Soil Chemistry A. Basic Elements. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, pp. 1–12.
- Bolt, G.H., Beek, J., Bruggenwert, M.G.M., Haan, F.A.M., Kamphorst, A., Novozamsky, I., 1978. Surface interaction between the soil solid phase and the soil solution, in: Soil Chemistry A. Basic Elements. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, pp. 43–53.
- Boudesocque, S., Guillon, E., Aplincourt, M., Marceau, E., Stievano, L., 2007. Sorption of Cu(II) onto vineyard soils: Macroscopic and spectroscopic investigations. J. Colloid Interface Sci. 307, 40–49. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.10.080>
- Bradl, H., 2004. Encyclopedia of Surface and Colloid Science, update supplement., in: Somasundaran, P. (Ed.), Adsorption of Heavy Metals Ions on Clays. Marcel Dekker Inc., New York, pp. 35–47.
- Breemen, N. van, Buurman, P., 2002. Soil formation. Kluwer Academic, Dordrecht.
- Brigatti, M.F., Galan, E., Theng, B., 2006. Structures and mineralogy of clays minerals, in: Bergaya, F., Theng, B., Lagaly, G. (Eds.), Handbook of Clay Science. Elsevier, Amsterdam, pp. 19–86.
- Broadbent, F.E., 1953. The Soil Organic Fraction, in: Norman, A.G. (Ed.), Advances in Agronomy. Academic Press, pp. 153–183. [https://doi.org/10.1016/S0065-2113\(08\)60229-1](https://doi.org/10.1016/S0065-2113(08)60229-1)
- Campos, J.E.G., 2004. Hidrogeologia Do Distrito Federal: Bases Para a Gestão Dos Recursos Hídricos Subterrâneos. Rev. Bras. Geociências 34, 41–48.
- Canellas, L., Izquierdo, F.G., Velloso, A.C.X., Santos, G. de A., 2005. Extração, isolamento e análise de substâncias húmicas, in: Canellas, L.P., Santos, G. (Eds.), Humosfera: Tratado Preliminar Sobre a Química Das Substâncias Húmicas. Campos dos Goytacazes, p. 309.
- Cavalcanti, J.V.F.L., Abreu, C.A.M. de, Sobrinho, M.A. da M., Baraúna, O., Portela, L., 2009. Preparação e utilização de uma argila esmectítica organofílica como adsorvente de fenol. Quim. Nova 32, 2051–2057. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000800013>
- Cea, M., Seaman, J.C., Jara, A., Mora, M.L., C Diez, M., 2009. Kinetic and Thermodynamic Study of Chlorophenol Sorption in an Allophanic Soil. Chemosphere 78, 86–91. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.10.040>
- Cerqueira, B., Covelo, E.F., Andrade, L., Vega, F.A., 2011. The influence of soil properties on the individual and competitive sorption and desorption of Cu and Cd. Geoderma 162, 20–26. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2010.08.013>
- Chaturvedi, P.K., Seth, C.S., Misra, V., 2006. Sorption kinetics and leachability of heavy metal from the contaminated soil amended with immobilizing agent (humus soil and hydroxyapatite). Chemosphere 64, 1109–1114. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.11.077>



- Chaves, L.H., Brito, M.E.B., Carvalho, A., Rossini, D., Ribeiro, S., Santos, R.T., 2009. Adsorção de cobre em amostras de Plintossolo do Estado do Piauí, com diferentes características. *Rev. Bras. Eng. Agríc. Ambient.* 13, 226–232. <https://doi.org/10.1590/S1415-43662009000300002>
- Chaves, L.H.G., Souza, R.S. de, Tito, G.A., 2008. Adsorção de zinco em Argissolos do Estado da Paraíba: efeito do pH. *Rev. Ciênc. Agron.* 39, 511–516.
- Chibuike, G.U., Obiora, S., 2014. Heavy Metal Polluted Soils: Effect on Plants and Bioremediation Methods. *Appl. Environ. Soil Sci.* 1–12. <https://doi.org/10.1155/2014/752708>
- Costa, A.C.S., Bigham, J.M., Tormena, C.A., Pintro, J.C., 2004. Clay mineralogy and cation exchange capacity of Brazilian soils from water contents determined by thermal analysis. *Thermochim. Acta* 413, 73–79. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2003.10.009>
- Costa, J.B. da, 2004. Caracterização e constituição do solo, 7th ed. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa.
- Covelo, E.F., Vega, F.A., Andrade, M.L., 2007. Competitive sorption and desorption of heavy metals by individual soil components. *J. Hazard. Mater.* 140, 308–315. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.09.018>
- Cunha, J.C., Ruiz, H.A., Betânia, M., V, V.H.A., Bragança, R., Fernandes, A., 2014. Quantification of permanent and variable charges in reference soils of the state of Pernambuco, Brasil. *R. Bras. Ci. Solo* 38, 1162–1169. <https://doi.org/10.1590/S0100-06832014000400012>
- da Silva, E., Montanari, R., Panosso, A., Corrêa, A.R., Kerlyane Tomaz, P., Ferraud, A., 2015. Variabilidade de atributos físicos e químicos do solo e produção de feijoeiro cultivado em sistema de cultivo mínimo com irrigação. *Rev. Bras. Ciência do Solo* 39, 598–607. <https://doi.org/10.1590/01000683rbc20140429>
- Dąbrowski, A., 2001. Adsorption — from theory to practice. *Adv. Colloid Interface Sci.* 93, 135–224. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(00\)00082-8](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(00)00082-8)
- Dandanmozd, F., Hosseinpour, A., 2010. Thermodynamic parameters of zinc sorption in some calcareous soils. *J. Am. Sci.* 6, 298–304. <https://doi.org/10.7537/marsjas060710.35>
- Davari, M., Rahnemaie, R., Homaei, M., 2015. Competitive adsorption-desorption reactions of two hazardous heavy metals in contaminated soils. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22, 13024–13032. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4505-8>
- Desta, M., 2013. Batch Sorption Experiments: Langmuir and Freundlich Isotherm Studies for the Adsorption of Textile Metal Ions onto Teff Straw (*Eragrostis tef*) Agricultural Waste. *J. Thermodyn.* 1–6. <https://doi.org/10.1155/2013/375830>
- Diagboya, P.N., Olu-Owolabi, B.I., Adebowale, K.O., 2015. Effects of time, soil organic matter, and iron oxides on the relative retention and redistribution of lead, cadmium, and copper on soils. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22, 10331–10339. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4241-0>
- Dias, N.M.P., Alleoni, L.R.F., Casagrande, J.C., Camargo, O.A., 2001. Adsorção de cádmio em dois Latossolos ácidos e um Nitossolo. *Rev. Bras. Ciência do Solo* 25,

- Drweesh, S.A., Fathy, N.A., Wahba, M.A., Hanna, A.A., Akarish, A.I.M., Elzahany, E.A.M., El-Sherif, I.Y., Abou-El-Sherbini, K.S., 2016. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of Pb(II) adsorption from aqueous solutions on HCl-treated Egyptian kaolin. *J. Env. Chem. Eng.* 4, 1674–1684. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.02.005>
- Ebeling, A.G., Anjos, L.H.C. dos, Perez, D.V., Pereira, M.G., Valladares, G.S., 2008. Relação entre acidez e outros atributos químicos em solos com teores elevados de matéria orgânica. *Bragantia* 67, 429–439. <https://doi.org/10.1590/S0006-87052008000200019>
- El-Taher, A., Althoyaib, S.S., 2012. Natural radioactivity levels and heavy metals in chemical and organic fertilizers used in Kingdom of Saudi Arabia. *Appl. Radiat. Isot.* 70, 290–295. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2011.08.010>
- Elkady, M.F., Ibrahim, A.M., El-Latif, M.M.A., 2011. Assessment of the adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamic for the potential removal of reactive red dye using eggshell biocomposite beads. *Desalination* 278, 412–423. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.05.063>
- Elmoubarki, R., Mahjoubi, F.Z., Tounsadi, H., Moustadraf, J., Abdennouri, M., Zouhri, A., Albani, A. El, Barka, N., 2015. Adsorption of textile dyes on raw and decanted Moroccan clays: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. *Water Resour. Ind.* 9, 16–29. <https://doi.org/10.1016/j.wri.2014.11.001>
- ElShafei, G.S., Nasr, I.N., Hassan, A.S.M., Mohammad, S.G.M., 2009. Kinetics and thermodynamics of adsorption of cadusafos on soils. *J. Hazard. Mater.* 172, 1608–1616. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.08.034>
- Embrapa-Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária., 2013. Sistema Brasileiro de Classificação de Solos, 3rd ed. Rio de Janeiro.
- Embrapa-Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária., 2011. Manual de Métodos de Análise de Solo, 2nd ed. Rio de Janeiro.
- Eren, E., Afsin, B., Onal, Y., 2009. Removal of lead ions by acid activated and manganese oxide-coated bentonite. *J. Hazard. Mater.* 161, 677–685. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.04.020>
- Ernst, W., 1996. Bioavailability of heavy metals and decontamination of soils by plants. *Appl. Geochemistry* 11, 163–167. [https://doi.org/10.1016/0883-2927\(95\)00040-2](https://doi.org/10.1016/0883-2927(95)00040-2)
- Essington, M., 2003. Soil and water chemistry an integrative approach. CRC Press, Washington.
- Fabiano, C., Tezotto, T., Favarin, J.L., Polacco, J., Mazzafera, P., 2015. Essentiality of nickel in plants: a role in plant stresses. *Front. Plant. Sci.* 6, 754. <https://doi.org/10.3389/fpls.2015.00754>
- Fang, W., Delapp, R.C., Kosson, D.S., van der Sloot, H.A., Liu, J., 2017. Release of heavy metals during long-term land application of sewage sludge compost: Percolation leaching tests with repeated additions of compost. *Chemosphere* 169, 271–280. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.11.086>
- Fawzy, M.A., 2016. Phycoremediation and adsorption isotherms of cadmium and

- copper ions by *Merismopedia tenuissima* and their effect on growth and metabolism. *Environ. Toxicol. Pharmacol.* 46, 116–121.  
<https://doi.org/10.1016/j.etap.2016.07.008>
- Felfili, J., Rezende, A., Junior, M., Silva, M., 2000. Changes in the floristic composition of Cerrado sensu strictu in Brazil over nine-year period. *J. Trop. Ecol.* 16, 579–590.
- Foo, K.Y., Hameed, B.H., 2010. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chem. Eng. J.* 156, 2–10. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013>
- Franzluebbers, A.J., 2002. Water infiltration and soil structure related to organic matter and its stratification with depth. *Soil Tillage Res.* 66, 197–205.  
[https://doi.org/10.1016/S0167-1987\(02\)00027-2](https://doi.org/10.1016/S0167-1987(02)00027-2)
- G. Strawn, D., Sparks, D., 2000. Effects of Soil Organic Matter on the Kinetics and Mechanisms of Pb(II) Sorption and Desorption in Soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 64, 144–156. <https://doi.org/10.2136/sssaj2000.641144x>
- Ge, Y., Murray, P., Hendershot, W.H., 2000. Trace metal speciation and bioavailability in urban soils. *Environ. Pollut.* 107, 137–144. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(99\)00119-0](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(99)00119-0)
- Ghorbel-Abid, I., Trabelsi-Ayadi, M., 2015. Competitive adsorption of heavy metals on local landfill clay. *Arab. J. Chem.* 8, 25–31.  
<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2011.02.030>
- Ghosal, P.S., Gupta, A.K., 2017. Determination of thermodynamic parameters from Langmuir isotherm constant-revisited. *J. Mol. Liq.* 225, 137–146.  
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.11.058>
- Giasson, E., 2010. Introdução ao estudo dos solos, in: Meurer, E.J. (Ed.), *Fundamentos de Química Do Solo*. Evangraf, Porto Alegre, p. 263.
- Giles, C.H., MacEwan, T.H., Nakhwa, S.N., J. Smith, D., 1960. Studies in adsorption part XI: A system of classification of solution adsorption isotherms and its use in diagnosis of adsorption mechanism and measurement of specific surface areas of solid. *J. Chem. Soc.* 111. <https://doi.org/10.1039/JR9600003973>
- Giles, C.H., Smith, D., Huitson, A., 1974. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. *J. Colloid Interface Sci.* 47, 755–765.  
[https://doi.org/10.1016/0021-9797\(74\)90252-5](https://doi.org/10.1016/0021-9797(74)90252-5)
- Gonçalves, A., Pessoa, A.C. dos S., 2002. Fitodisponibilidade de cádmio, chumbo e crômio, em soja cultivada em argissolo vermelho eutrófico a partir de adubos comerciais. *Sci. Agrar.* 3, 19–23.
- Gupta, H., Singh, S., 2018. Kinetics and thermodynamics of phenanthrene adsorption from water on orange rind activated carbon. *Environ. Technol. Innov.* 10, 208–214.  
<https://doi.org/10.1016/j.eti.2018.03.001>
- Gürel, A., 2006. Adsorption characteristics of heavy metals in soil zones developed on spilite. *Environ. Geol.* 51, 333–340. <https://doi.org/10.1007/s00254-006-0329-7>
- Gutierrez, M., Fuentes, H.R., 1991. Competitive adsorption of cesium, cobalt and strontium in conditioned clayey soil suspensions. *J. Environ. Radioact.* 13, 271–282. [https://doi.org/10.1016/0265-931X\(91\)90001-V](https://doi.org/10.1016/0265-931X(91)90001-V)

- Heidarian, E., Rafieian-kopaei, M., 2013. Protective effect of artichoke ( *Cynara scolymus* ) leaf extract against lead toxicity in rat. *Pharm. Biol.* 51, 1104–1109. <https://doi.org/10.3109/13880209.2013.777931>
- Helios-Rybicka, E., Wójcik, R., 2012. Competitive sorption/desorption of Zn, Cd, Pb, Ni, Cu, and Cr by clay-bearing mining wastes. *Appl. Clay Sci.* 65–66, 6–13. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2012.06.006>
- Hernandez-Soriano, M.C., Jimenez-Lopez, J.C., 2012. Effects of soil water content and organic matter addition on the speciation and bioavailability of heavy metals. *Sci. Total Environ.* 423, 55–61. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.02.033>
- Ho, Y.-S., 2006. Review of second-order models for adsorption systems. *J. Hazard. Mater.* 136, 681–689. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.12.043>
- Ho, Y.S., McKay, G., 1999. The sorption of lead(II) ions on peat. *Water Res.* 33, 578–584. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(98\)00207-3](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00207-3)
- Ho, Y.S., McKay, G., 1998. Sorption of dye from aqueous solution by peat. *Chem. Eng. J.* 70, 115–124. [https://doi.org/10.1016/S0923-0467\(98\)00076-1](https://doi.org/10.1016/S0923-0467(98)00076-1)
- Hu, Y., Cheng, H., 2016. A method for apportionment of natural and anthropogenic contributions to heavy metal loadings in the surface soils across large-scale regions. *Environ. Pollut.* 214, 400–409. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.04.028>
- Huang, B., Li, Z., Huang, J., Guo, L., Nie, X., Wang, Y., Zhang, Y., Zeng, G., 2014. Adsorption characteristics of Cu and Zn onto various size fractions of aggregates from red paddy soil. *J. Hazard. Mater.* 264, 176–183. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.10.074>
- Huang, G., Chen, Z., Wang, J., Sun, J., Liu, J., Zhang, Y., 2013. Adsorption of arsenite onto a soil irrigated by sewage. *J. Geochem. Explor.* 132, 164–172. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2013.06.015>
- Huheey, J., Keiter, E., Keiter, R., 1993. *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*, 4th ed. Harper Collins, New York.
- Hunt, J.F., Ohno, T., He, Z., Honeycutt, C.W., Dail, D.B., 2007. Inhibition of phosphorus sorption to goethite, gibbsite, and kaolin by fresh and decomposed organic matter. *Biol. Fertil. Soils* 44, 277–288. <https://doi.org/10.1007/s00374-007-0202-1>
- Hussain, M.S., Amadi, T.H., Sulaiman, M.S., 1984. Characteristics of soils of a toposequence in northeastern Iraq. *Geoderma* 33, 63–82. [https://doi.org/10.1016/0016-7061\(84\)90090-9](https://doi.org/10.1016/0016-7061(84)90090-9)
- Jalali, M., Moharrami, S., 2007. Competitive adsorption of trace elements in calcareous soils of western Iran. *Geoderma* 140, 156–163. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2007.03.016>
- Jalali, M., Moradi, F., 2013. Competitive sorption of Cd, Cu, Mn, Ni, Pb and Zn in polluted and unpolluted calcareous soils. *Environ. Monit. Assess.* 185, 8831–8846. <https://doi.org/10.1007/s10661-013-3216-1>
- Jenny, H., 1994. *Factors of Soil Formation: A System of Quantitative Pedology*. Dover Publications Inc, New York.

- Jiang, M., Jin, X., Lu, X.-Q., Chen, Z., 2010. Adsorption of Pb(II), Cd(II), Ni(II) and Cu(II) onto natural kaolinite clay. *Desalination* 252, 33–39. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.11.005>
- Junior, F., Araújo, L., de Souza, R., Batista, F., de Oliveira, D., Lacerda, M., 2015. Relações solo-paisagem em topossequências na Fazenda Água Limpa, Distrito Federal. *Nativa* 3, 27–35. <https://doi.org/10.14583/2318-7670.v03n01a05>
- Kabata-Pendias, A., 1993. Behavioural properties of trace metals in soils. *Appl. Geochem.* 8, 3–9. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(09\)80002-4](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(09)80002-4)
- Kadirvelu, K., Namasivayam, C., 2000. Agricultural By-Product as Metal Adsorbent: Sorption of Lead(II) from Aqueous Solution onto Coirpith Carbon. *Environ. Technol.* 21, 1091–1097. <https://doi.org/10.1080/09593330.2000.9618995>
- Kaiser, K., Guggenberger, G., 2003. Mineral surfaces and soil organic matter. *Eur. J. Soil Sci.* 54, 219–236. <https://doi.org/10.1046/j.1365-2389.2003.00544.x>
- Kampf, N., Schwertmann, U., 1982. The 5M-NaOH concentration treatment for iron oxides in soils. *Clays Clay Miner.* 30, 401–408.
- Karak, T., Paul, R., Das, D., Boruah, R., Sonar, I., 2014. Thermodynamics of Cadmium Sorption on Different Soils of West Bengal, India. *Sci. World J.* 1–11. <https://doi.org/10.1155/2014/216451>
- Katz, L.E., Criscenti, L.J., Chen, C., Larentzos, J.P., Liljestrang, H.M., 2013. Temperature effects on alkaline earth metal ions adsorption on gibbsite: Approaches from macroscopic sorption experiments and molecular dynamics simulations. *J. Colloid Interface Sci.* 399, 68–76. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.05.011>
- Khalili, F., Al-Banna, G., 2015. Adsorption of uranium(VI) and thorium(IV) by insolubilized humic acid from Ajloun soil – Jordan. *J. Environ. Radioact.* 146, 16–26. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2015.03.035>
- Khawmee, K., Suddhiprakarn, A., Kheoruenromne, I., Singh, B., 2013. Surface charge properties of kaolinite from Thai soils. *Geoderma* 192, 120–131. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2012.07.010>
- Klamt, E., Junior, A.V.I., Nascimento, P.C., 2010. Composição da fase sólida mineral, in: Meurer, E.J. (Ed.), *Fundamentos de Química Do Solo*. Evangraf, Porto Alegre, pp. 35–70.
- Knight, B.P., Chaudri, A.M., McGrath, S.P., Giller, K.E., 1998. Determination of chemical availability of cadmium and zinc in soils using inert soil moisture samplers. *Environ. Pollut.* 99, 293–298. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(98\)00021-9](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(98)00021-9)
- Komy, Z.R., Shaker, A.M., Heggy, S.E.M., El-Sayed, M.E.A., 2014. Kinetic study for copper adsorption onto soil minerals in the absence and presence of humic acid. *Chemosphere* 99, 117–124. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.10.048>
- Krauskopf, K., Bird, D., 1995. *Introduction to Geochemistry*, 3rd ed. McGraw-Hill College, New York.
- Kumada, K., 1987. *Chemistry of soil organic matter*. Japan scientific societies press, Tokio.

- Kumar, A., Prasad, M.N. V, Sytar, O., 2012. Lead toxicity, defense strategies and associated indicative biomarkers in *Talinum triangulare* grown hydroponically. *Chemosphere* 89, 1056–1065. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.05.070>
- Kumar, K.V., Sivanesan, S., 2006. Pseudo second order kinetic models for safranin onto rice husk: Comparison of linear and non-linear regression analysis. *Process Biochem.* 41, 1198–1202. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2005.11.014>
- Kundu, S., Gupta, A.K., 2006. Arsenic adsorption onto iron oxide-coated cement (IOCC): Regression analysis of equilibrium data with several isotherm models and their optimization. *Chem. Eng. J.* 122, 93–106. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2006.06.002>
- Kwon, J.C., Nejad, Z.D., Jung, M.C., 2017. Arsenic and heavy metals in paddy soil and polished rice contaminated by mining activities in Korea. *Catena* 148, 92–100. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2016.01.005>
- Langmuir, I., 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Res. Lab. Gen. Electr. Co.* 40, 1361–1403. <https://doi.org/10.1021/ja02242a004>
- Largitte, L., Pasquier, R., 2016. A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon. *Chem. Eng. Res. Des.* 109, 495–504. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2016.02.006>
- Lepsch, I., 2010. *Formação e conservação dos solos*, 2nd ed. Oficina de Textos, São Paulo.
- Li, C.L., Wang, S., Ji, F., Zhang, J.J., Wang, L.C., 2015. Thermodynamics of Cu<sup>2+</sup> Adsorption on soil Humin. *Int. J. Environ. Res.* 9, 43–52. <https://doi.org/10.22059/IJER.2015.872>
- Li, T., Jiang, H., Yang, X., He, Z., 2013. Competitive sorption and desorption of cadmium and lead in paddy soils of eastern China. *Environ. Earth Sci.* 68, 1599–1607. <https://doi.org/10.1007/s12665-012-1853-2>
- Li, Y., Yue, Q., Gao, B., 2010. Adsorption kinetics and desorption of Cu(II) and Zn(II) from aqueous solution onto humic acid. *J. Hazard. Mater.* 178, 455–461. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.01.103>
- Liao, L., Roy, A., Merchan, G., Selim, H.M., 2010. Competitive Sorption of Nickel and Cadmium in Soils, in: Xu, J., Huang, P.M. (Eds.), *Molecular Environmental Soil Science at the Interfaces in the Earth's Critical Zone*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 112–114.
- Lim, S.-F., Lee, A.Y.W., 2015. Kinetic study on removal of heavy metal ions from aqueous solution by using soil. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22, 10144–10158. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4203-6>
- Lima, V., Melo, V., 2007. *Formação do solo*, in: Lima, V., Lima, M., Melo, V. (Eds.), *O Solo No Meio Ambiente*. Universidade Federal do Paraná: Departamento de Solos e Engenharia Agrícola, Curitiba, pp. 1–10.
- Linhares, L.A., Filho, F.B.E., Ianhez, R., Santos, E.A. dos, 2008. Aplicação dos modelos de Langmuir e Freundlich na adsorção de cádmio e chumbo em diferentes classes de solos brasileiros. *Rev. Tecnológica* 17, 49–60.

- Liu, G., Tao, L., Liu, X., Hou, J., Wang, A., Li, R., 2013. Heavy metal speciation and pollution of agricultural soils along Jishui River in non-ferrous metal mine area in Jiangxi Province, China. *J. Geochem. Explor.* 132, 156–163.  
<https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2013.06.017>
- Liu, X., Lee, D.-J., 2014. Thermodynamic parameters for adsorption equilibrium of heavy metals and dyes from wastewaters. *Bioresour. Technol.* 160, 24–31.  
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.12.053>
- Liu, Y., Xiao, D., Li, H., 2007. Kinetics and Thermodynamics of Lead (II) Adsorption on Vermiculite. *Sep. Sci. Technol.* 42, 185–202.  
<https://doi.org/10.1080/01496390600998045>
- Lockwood, C.L., Stewart, D.I., Mortimer, R.J.G., Mayes, W.M., Jarvis, A.P., Gruiz, K., Burke, I.T., 2015. Leaching of copper and nickel in soil-water systems contaminated by bauxite residue (red mud) from Ajka, Hungary: the importance of soil organic matter. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22, 10800–10810.  
<https://doi.org/10.1007/s11356-015-4282-4>
- Lopes, A.S., Guilherme, L.R.G., 2016. A Career Perspective on Soil Management in the Cerrado Region of Brazil, in: Sparks, D.L. (Ed.), *Advances in Agronomy*, *Advances in Agronomy*. Academic Press, pp. 1–72.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/bs.agron.2015.12.004>
- Lu, Xu, 2009. Competitive adsorption of Cd, Cu, Pb and Zn by different soils of Eastern China. *Environ. Geol.* 57, 685–693. <https://doi.org/10.1007/s00254-008-1347-4>
- Lukman, S., Essa, M., Mu'azu, N., Bukhari, A., Basheer, C., 2013. Adsorption and Desorption of Heavy Metals onto Natural Clay Material: Influence of Initial pH. *J. Environ. Sci. Technol.* 6, 1–15.
- Maity, J.P., Hsu, C.-M., Lin, T.-J., Lee, W.-C., Bhattacharya, P., Bundschuh, J., Chen, C.-Y., 2018. Removal of fluoride from water through bacterial-surfactin mediated novel hydroxyapatite nanoparticle and its efficiency assessment: Adsorption isotherm, adsorption kinetic and adsorption Thermodynamics. *Environ. Nanotechnology, Monit. Manag.* 9, 18–28.  
<https://doi.org/10.1016/j.enmm.2017.11.001>
- Malandrino, M., Abollino, O., Giacomino, A., Aceto, M., Mentasti, E., 2006. Adsorption of heavy metals on vermiculite: Influence of pH and organic ligands. *J. Colloid Interface Sci.* 299, 537–546. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.03.011>
- Mane, V.S., Mall, I.D., Srivastava, V.C., 2007. Use of bagasse fly ash as an adsorbent for the removal of brilliant green dye from aqueous solution. *Dye. Pigment.* 73, 269–278. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2005.12.006>
- Matos, R.P., Lima, V.M.P., Windmüller, C.C., Nascentes, C.C., 2017. Correlation between the natural levels of selenium and soil physicochemical characteristics from the Jequitinhonha Valley (MG), Brazil. *J. Geochem. Explor.* 172, 195–202.  
<https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2016.11.001>
- Mattos, A.G., Sobrinho, N.M.B. do A., Lima, E.S.A., Guedes, J. do N., Sousa, F.F., 2016. Sorção de Cd e Pb nos solos da região do Médio Rio Paraíba - RJ, Brasil. *Rev. Ciênc. Agron.* 47, 1–12. <https://doi.org/10.5935/1806-6690.20160001>
- Mehra, O.P., Jackson, M.L., 2013. Iron Oxide Removal From Soils And Clays By a

- Dithionite –Citrate System Buffered With Sodium Bicarbonate, in: INGERSON, E. (Ed.), *Clays and Clay Minerals*. Pergamon, pp. 317–327.  
<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-009235-5.50026-7>
- Meurer, E.J., Anghinoni, I., 2004. A solução do solo, in: Meurer, E.J. (Ed.), *Fundamentos de Química Do Solo*. Genesis, Porto Alegre, p. 290.
- Meurer, E.J., Rheinheimer, R.D., Bissani, C.A., 2010. Fenômenos de sorção em solos, in: Meurer, E.J. (Ed.), *Fundamentos de Química Do Solo*. Evangraf, Porto Alegre, pp. 131–179.
- Miller, J., Miller, J., 2005. *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*, 5th ed. Pearson Education, London.
- Misono, M., Ochiai, E., Saito, Y., Yoneda, Y., 1967. A new dual parameter scale for the strength of lewis acids and bases with the evaluation of their softness. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 29, 2685–2691. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(67\)80006-X](https://doi.org/10.1016/0022-1902(67)80006-X)
- Mohamed, I., Ahamadou, B., Li, M., Gong, C., Cai, P., Liang, W., Huang, Q., 2010. Fractionation of copper and cadmium and their binding with soil organic matter in a contaminated soil amended with organic materials. *J. Soils Sediments* 10, 973–982. <https://doi.org/10.1007/s11368-010-0199-1>
- Molina, F., 2014. *Soil ColloidS Properties and ion Binding*. CRC Press, New York.
- Moore, D.M., Reynolds Jr., R.C., 1997. *X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals.*, 2nd ed. Oxford University Press, New York.
- Mulder, J., Cresser, M., 1994. Soil and Soil Solution Chemistry, in: Moldan, B., Cerný, J. (Eds.), *Biogeochemistry of Small Catchments: A Tool for Environmental Research*. John Wiley & Sons, Chichester, p. 419.
- Mulla, D.J., McBratney, A.B., 2001. Soil Spatial Variability, in: Warrick, A.W. (Ed.), *Soil Physics Companion*. CRC Press, New York, pp. 343–370.
- Naidu, R., Bolan, N., Kookana, R., TILLER, K.G., 2006. Ionic-strength and pH effects on the sorption of cadmium and the surface charge of soils. *Eur. J. Soil Sci.* 45, 419–429. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.1994.tb00527.x>
- Ncibi, M.C., 2008. Applicability of some statistical tools to predict optimum adsorption isotherm after linear and non-linear regression analysis. *J. Hazard. Mater.* 153, 207–212. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.08.038>
- Ncibi, M.C., Mahjoub, B., Seffen, M., 2008. Investigation of the sorption mechanisms of metal-complexed dye onto *Posidonia oceanica* (L.) fibres through kinetic modelling analysis. *Bioresour. Technol.* 99, 5582—5589.  
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.10.040>
- Oh, S., Yong Kwak, M., Sik Shin, W., 2009. Competitive sorption of lead and cadmium onto sediments. *Chem. Eng. J.* 152, 376–388.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.04.061>
- Oliveira, J.B., 2011. *Pedologia aplicada*, 4th ed. FEALQ, Piracicaba.
- Oliveira, S.M.B. de, Pessenda, L.C.R., Gouveia, S.E.M., Favaro, D.I.T., 2011. Heavy metal concentrations in soils from a remote oceanic island, Fernando de Noronha, Brazil. *An. Acad. Bras. Cienc.* 83, 1193–1206. <https://doi.org/10.1590/S0001->



- Olu-Owolabi, B.I., Diagboya, P.N., Ebaddan, W.C., 2012. Mechanism of Pb<sup>2+</sup> removal from aqueous solution using a nonliving moss biomass. *Chem. Eng. J.* 195–196, 270–275. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.05.004>
- Onganer, Y., Temur, Ç., 1998. Adsorption Dynamics of Fe(III) from Aqueous Solutions onto Activated Carbon. *J. Colloid Interface Sci.* 205, 241–244. <https://doi.org/10.1006/jcis.1998.5616>
- Onyango, M.S., Kojima, Y., Aoyi, O., Bernardo, E.C., Matsuda, H., 2004. Adsorption equilibrium modeling and solution chemistry dependence of fluoride removal from water by trivalent-cation-exchanged zeolite F-9. *J. Colloid Interface Sci.* 279, 341–350. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.06.038>
- Oorts, K., Vanlauwe, B., Merckx, R., 2003. Cation exchange capacities of soil organic matter fractions in a Ferric Lixisol with different organic matter inputs. *Agric. Ecosyst. Environ.* 100, 161–171. [https://doi.org/10.1016/S0167-8809\(03\)00190-7](https://doi.org/10.1016/S0167-8809(03)00190-7)
- Pan, L., Ma, J., Wang, X., Hou, H., 2016. Heavy metals in soils from a typical county in Shanxi Province, China: Levels, sources and spatial distribution. *Chemosphere* 148, 248–254. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.12.049>
- Pandey, A.K., Pandey, S.D., Misra, V., 2000. Stability Constants of Metal–Humic Acid Complexes and Its Role in Environmental Detoxification. *Ecotoxicol. Environ. Saf* 47, 195–200. <https://doi.org/10.1006/eesa.2000.1947>
- Parfitt, R.L., Fraser, A.R., Farmer, V.C., 1977. Adsorption on hydrous oxides. III. Fulvic acid and humic acid on goethite, gibbsite and imogolite. *J. Soil Sci.* 28, 289–296. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.1977.tb02237.x>
- Passos, R.R., Ruiz, H.A., Mendonça, E. de S., Cantarutti, R.B., Souza, A.P. de, 2007. Substâncias húmicas, atividade microbiana e carbono orgânico lábil em agregados de um latossolo vermelho distrófico sob duas coberturas vegetais. *R. Bras. Ci. Solo* 31, 1119–1129. <https://doi.org/10.1590/S0100-06832007000500027>
- Pauling, L., 1960. The nature of the chemical bond and the structure of molecules and crystals: An introduction to modern structural chemistry, 3rd ed. Cornell University Press, New York.
- Pédrot, M., Dia, A., Davranche, M., 2010. Dynamic structure of humic substances: Rare earth elements as a fingerprint. *J. Colloid Interface Sci.* 345, 206–213. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.01.069>
- Piasecki, W., Rudziński, W., 2007. Application of the statistical rate theory of interfacial transport to investigate the kinetics of divalent metal ion adsorption onto the energetically heterogeneous surfaces of oxides and activated carbons. *Appl. Surf. Sci.* 253, 5814–5817. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.12.066>
- Pierangeli, M.A.P., Guilherme, L.R.G., Curi, N., Costa, E.T. de S., Lima, J.M. de, Marques, J.J.G. de S. e M., Figueiredo, L.F., 2007. Comportamento sortivo, individual e competitivo, de metais pesados em Latossolos com mineralogia contrastante. *Rev. Bras. Ciência do Solo* 31, 819–826. <https://doi.org/10.1590/S0100-06832007000400022>
- Pillon, C., Mielniczuk, J., Neto, L., 2002. Dinâmica da matéria orgânica no ambiente.

Embrapa Clima Temperado, Pelotas.

- Pokrovsky, O.S., Probst, A., Leviel, E., Liao, B., 2012. Interactions between cadmium and lead with acidic soils: Experimental evidence of similar adsorption patterns for a wide range of metal concentrations and the implications of metal migration. *J. Hazard. Mater.* 199–200, 358–366. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.11.027>
- Pusch, R., 2006. Mechanical properties of clays and clays minerals, in: Bergaya, F., Theng, B., Lagaly, G. (Eds.), *Handbook of Clay Science*. Elsevier, Amsterdam, pp. 247–260.
- Qin, F., Shan, X., Wei, B., 2004. Effects of low-molecular-weight organic acids and residence time on desorption of Cu, Cd, and Pb from soils. *Chemosphere* 57, 253–263. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.06.010>
- Qing, L., Shaohui, X., Yue, L., 2009. Competitive Adsorption of Zn and Cd onto Three Typical Soils. 3rd Int. Conf. Bioinforma. Biomed. Eng. 1–5.
- Rajabi, M., Mirza, B., Mahanpoor, K., Mirjalili, M., Najafi, F., Moradi, O., Sadegh, H., Shahryari-ghoshekandi, R., Asif, M., Tyagi, I., Agarwal, S., Gupta, V.K., 2016. Adsorption of malachite green from aqueous solution by carboxylate group functionalized multi-walled carbon nanotubes: Determination of equilibrium and kinetics parameters. *J. Ind. Eng. Chem.* 34, 130–138. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.11.001>
- Ramachandran, V., D'Souza, S.F., 2013. Adsorption of nickel by Indian soils. *J. Soil Sci. Plant Nutr.* 13, 165–173.
- Riahi, K., Chaabane, S., Thayer, B. Ben, 2017. A kinetic modeling study of phosphate adsorption onto *Phoenix dactylifera* L. date palm fibers in batch mode. *J. Saudi Chem. Soc.* 21, S143–S152. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2013.11.007>
- Riemsdijk, W.H. Van, Bolt, G.H., Koopal, L.K., Blaakmeer, J., 1986. Electrolyte adsorption on heterogeneous surfaces: adsorption models. *J. Colloid Interface Sci.* 109, 219–228. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(86\)90296-1](https://doi.org/10.1016/0021-9797(86)90296-1)
- Rieuwerts, J.S., Thornton, I., Farago, M.E., Ashmore, M.R., 1998. Factors influencing metal bioavailability in soils: preliminary investigations for the development of a critical loads approach for metals. *Chem. Speciat. Bioavailab.* 10, 61–75. <https://doi.org/10.3184/095422998782775835>
- Rinklebe, J., Shaheen, S.M., Yu, K., 2016. Release of As, Ba, Cd, Cu, Pb, and Sr under pre-definite redox conditions in different rice paddy soils originating from the U.S.A. and Asia. *Geoderma* 270, 21–32. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2015.10.011>
- Ritchie, J.D., Perdue, E.M., 2003. Proton-binding study of standard and reference fulvic acids, humic acids, and natural organic matter. *Geochim. Cosmochim. Acta* 67, 85–96. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(02\)01044-X](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(02)01044-X)
- Rocha, J.C., Rosa, A.H., 2003. *Substâncias húmicas aquáticas: interação com espécies metálicas*, UNESP. ed. São Paulo.
- Roth, E., Mancier, V., Fabre, B., 2012. Adsorption of cadmium on different granulometric soil fractions: Influence of organic matter and temperature. *Geoderma* 189–190, 133–143. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2012.04.010>

- Saha, U., Taniguchi, S., Sakurai, K., 2002. Simultaneous Adsorption of Cadmium, Zinc, and Lead on Hydroxyaluminum- and Hydroxyaluminosilicate-Montmorillonite Complexes. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 66, 117–128.  
<https://doi.org/10.2136/sssaj2002.1170>
- Sangiumsak, N., Punrattanasin, P., 2014. Adsorption Behavior of Heavy Metals on Various Soils. *Pol. J. Environ. Stud.* 23, 853–865.
- Sari, A., Tuzen, M., 2014. Cd(II) adsorption from aqueous solution by raw and modified kaolinite. *Appl. Clay Sci.* 88–89, 63–72.  
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.12.021>
- Sarwar, N., Imran, M., Shaheen, M.R., Ishaque, W., Kamran, M.A., Matloob, A., Rehim, A., Hussain, S., 2017. Phytoremediation strategies for soils contaminated with heavy metals: Modifications and future perspectives. *Chemosphere* 171, 710–721. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.12.116>
- Schnitzer, M., 1978. Humic Substances: Chemistry and Reactions. *Dev. Soil Sci.*  
[https://doi.org/10.1016/S0166-2481\(08\)70016-3](https://doi.org/10.1016/S0166-2481(08)70016-3)
- Schulten, H., 1998. Molecular modelling of humic substances, soil organic matter and soil particles: potential and limits. *Mineral. Mag.* 62A, 1358–1359.
- Schulten, H., n.d. A New Approach to the Structural Analysis of Humic Substances in Water and Soils, in: *Humic and Fulvic Acids*. pp. 42–56.  
<https://doi.org/10.1021/bk-1996-0651.ch004>
- Seki, H., Suzuki, A., 1995. Adsorption of Heavy Metal Ions onto Insolubilized Humic Acid. *J. Colloid Interface Sci.* 171, 490–494.  
<https://doi.org/10.1006/jcis.1995.1207>
- Sen, T.K., Koo, C., 2014. Adsorption Characteristics of Zinc (Zn<sup>2+</sup>) from Aqueous Solution by Natural Bentonite and Kaolin Clay Minerals: A Comparative Study. *Comput. Water, Energy, Environ. Eng.* 2, 1–6.  
<https://doi.org/10.4236/cweee.2013.23B001>
- Serrano, S., Garrido, F., Campbell, C.G., García-González, M.T., 2005. Competitive sorption of cadmium and lead in acid soils of Central Spain. *Geoderma* 124, 91–104. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2004.04.002>
- Shaheen, S.M., Tsadilas, C.D., Rupp, H., Rinklebe, J., Meissner, R., 2015. Distribution coefficients of cadmium and zinc in different soils in mono-metal and competitive sorption systems. *J. Plant. Nutr. Soil Sci.* 178, 671–681.  
<https://doi.org/10.1002/jpln.201400475>
- Shahmohammadi-Kalalagh, S., Babazadeh, H., H. Nazemi, A., Manshouri, M., 2010. Isotherm and Kinetic Studies on Adsorption of Pb, Zn and Cu by Kaolinite. *Casp. J. Env. Sci.* 9, 243–255.
- Shaker, M.A., Albishri, H.M., 2014. Dynamics and thermodynamics of toxic metals adsorption onto soil-extracted humic acid. *Chemosphere* 111, 587–595.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.04.088>
- Sheikhhosseini, A., Shirvani, M., Shariatmadari, H., 2013. Competitive sorption of nickel, cadmium, zinc and copper on palygorskite and sepiolite silicate clay minerals. *Geoderma* 192, 249–253.

<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2012.07.013>

- Sheindorf, C., Rebhun, M., Sheintuch, M., 1981. A Freundlich-type multicomponent isotherm. *J. Colloid Interface Sci.* 79, 136–142. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(81\)90056-4](https://doi.org/10.1016/0021-9797(81)90056-4)
- Shen, C., Wu, L., Chen, Y., Li, S., Rashid, S., Gao, Y., Liu, J., 2016. Efficient removal of fluoride from drinking water using well-dispersed monetite bundles inlaid in chitosan beads. *Chem. Eng. J.* 303, 391–400. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.05.103>
- Shi, G., Chen, Z., Bi, C., Wang, L., Teng, J., Li, Y., Xu, S., 2011. A comparative study of health risk of potentially toxic metals in urban and suburban road dust in the most populated city of China. *Atmos. Environ.* 45, 764–771. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.08.039>
- Shrivastava, A., 2011. Methods for the determination of limit of detection and limit of quantitation of the analytical methods. *Chronicles Young Sci.* 2, 21–25. <https://doi.org/10.4103/2229-5186.79345>
- Silva, L., Camargo, F., Ceretta, C., 2010. Composição da fase sólida orgânica do solo, in: Meurer, E.J. (Ed.), *Fundamentos de Química Do Solo*. Evangraf, Porto Alegre, pp. 73–98.
- Slavković, L., Škrbić, B., Miljević, N., Onjia, A., 2004. Principal component analysis of trace elements in industrial soils. *Environ. Chem. Lett* 2, 105–108. <https://doi.org/10.1007/s10311-004-0073-8>
- Smolders, E., Oorts, K., Van Sprang, P., Schoeters, I., Janssen, C., Mcgrath, S., McLaughlin, M., 2009. Toxicity of trace metals in soil as affected by soil type and aging after contamination: using calibrated bioavailability models to set ecological soil standards. *Environ. Toxicol. Chem.* 28, 1633–1642. <https://doi.org/10.1897/08-592.1>
- Soares, M.R., Ferracciú, A.L.R., Casagrande, J.C., 2005. Parâmetros termodinâmicos da reação de adsorção de boro em solos tropicais altamente intemperizados. *Quim. Nova* 28, 1014–1022. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422005000600016>
- Sodré, F.F., Lenzi, E., Costa, A.C.S. da, 2001. Utilização de modelos físico-químicos de adsorção no estudo do comportamento do cobre em solos argilosos. *Quim. Nova* 24, 324–330. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422001000300008>
- Sollins, P., Homann, P., Caldwell, B.A., 1996. Stabilization and destabilization of soil organic matter: mechanisms and controls. *Geoderma* 74, 65–105. [https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(96\)00036-5](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(96)00036-5)
- Souza, J.V.T.M. de, Massocatto, C.L., Diniz, K.M., Tarley, C.R., Teixeira, Caetano, J., Dragunski, D.C., 2012. Adsorção de cromo (III) por resíduos de laranja in natura e quimicamente modificados. *Semin. Ciências Exatas e Tecnológicas* 33, 3–16. <https://doi.org/10.5433/1679-0375.2012v33n1p3>
- Souza, W.B. de, Santana, G.P., 2014. Mineralogy, zinc kinetic adsorption and sequential extraction of contaminated soil in Manaus, Amazon. *Ciência Rural* 44, 788–793. <https://doi.org/10.1590/S0103-84782014000500005>
- Sparks, D.L., 2002. *Environmental Soil Chemistry*. Academic Press, New York.

- Spinelli, V.A., Laranjeira, M.C.M., Favere, V.T., Kimura, I.Y., 2005. Cinética e equilíbrio de adsorção dos oxianions Cr(VI), Mo (VI) e Se (VI) pelo sal de amônio quartenário de quitosana. *Polímeros* 15, 218–223. <https://doi.org/10.1590/S0104-14282005000300013>
- Sposito, G., 2008. *The Chemistry of Soils*, 2nd ed. Oxford University Press, New York.
- Sposito, G., 1992. The diffuse-ion swarm near smectite particles suspended in 1:1 electrolyte solutions: modified Gouy-Chapman theory and quasicrystal formation, in: Güven, N., Pollastro, R. (Eds.), *Clay Water Interface and Its Rheological Implications*. Clay Minerals Society, Califórnia, p. 244.
- Srivastava, S., Agrawal, S.B., Mondal, M.K., 2015. Biosorption isotherms and kinetics on removal of Cr(VI) using native and chemically modified *Lagerstroemia speciosa* bark. *Ecol. Eng.* 85, 56–66. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2015.10.011>
- Srivastava, V.C., Mall, I.D., Mishra, I.M., 2009. Competitive adsorption of cadmium(II) and nickel(II) metal ions from aqueous solution onto rice husk ash. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 48, 370–379. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2008.05.001>
- Stamford, N., Rodrigues, J., Heck, R., Andrade, D., 2006. Propriedades físicas e químicas dos solos, in: Michereff, S., Andrade, D., Menezes, M. (Eds.), *Ecologia E Manejo de Patógenos Radiculares Em Solos Tropicais*. UFRPE, Imprensa Universitária, Recife, pp. 41–60.
- Stern, J.C., Foustoukos, D.I., Sonke, J.E., Salters, V.J.M., 2014. Humic acid complexation of Th, Hf and Zr in ligand competition experiments: Metal loading and pH effects. *Chem. Geol.* 363, 241–249. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.11.001>
- Stevenson, F.J., 1994. *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*. John Wiley & Sons, New York.
- Stumm, W., 1992. *Chemistry of the solid-water interface*. John Wiley & Sons, New York.
- Su, C., Jiang, L., Zhang, W., 2014. A review on heavy metal contamination in the soil worldwide: Situation, impact and remediation techniques. *Environ. Scept. Critics* 3, 24–38.
- Subbaiah Munagapati, V., Kim, D.-S., 2017. Equilibrium isotherms, kinetics, and thermodynamics studies for congo red adsorption using calcium alginate beads impregnated with nano-goethite. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 141, 226–234. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.03.036>
- Tahervand, S., Jalali, M., 2017. Sorption and desorption of potentially toxic metals (Cd, Cu, Ni and Zn) by soil amended with bentonite, calcite and zeolite as a function of pH. *J. Geochem. Explor.* 181, 148–159. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2017.07.005>
- Tan, I.A.W., Hameed, B.H., Ahmad, A.L., 2007. Equilibrium and kinetic studies on basic dye adsorption by oil palm fibre activated carbon. *Chem. Eng. J.* 127, 111–119. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2006.09.010>
- Tan, K., 2010. *Principles of Soil Chemistry*, 4th ed. CRC Press, New York.
- Tan, X., Liu, Y., Gu, Y., Zeng, G., Wang, X., Hu, X., Sun, Z., Yang, Z., 2015.

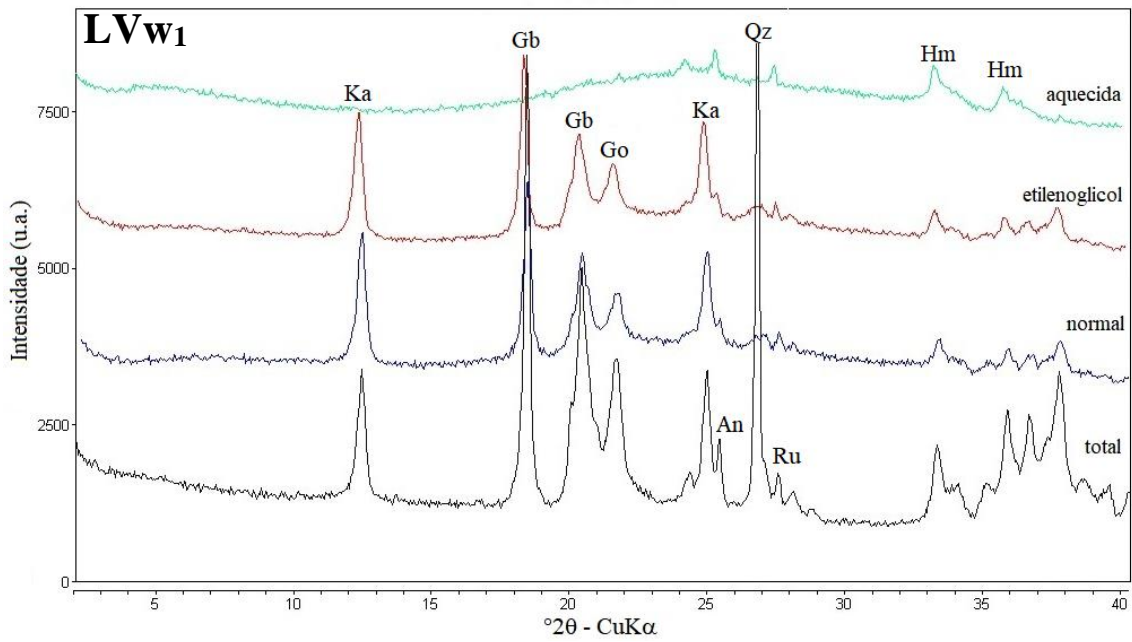
- Immobilization of Cd(II) in acid soil amended with different biochars with a long term of incubation. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22, 12597–12604. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4523-6>
- Tavares, S.R. de L., 2013. *Remediação de solos e águas contaminadas por metais pesados: Conceitos básicos e fundamentos*, 1st ed. Rio de Janeiro.
- Tica, D., Udovic, M., Lestan, D., 2011. Immobilization of potentially toxic metals using different soil amendments. *Chemosphere* 85, 577–583. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.06.085>
- Tipping, E., 2002. *Cation Binding by Humic Substances*. CU Press, New York.
- Udovic, M., Lestan, D., 2012. EDTA and HCl leaching of calcareous and acidic soils polluted with potentially toxic metals: Remediation efficiency and soil impact. *Chemosphere* 88, 718–724. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.04.040>
- Ugochukwu, N., Mohamed, I., Ali, M., Iqbal, J., Fu, Q., Zhu, J., Jiang, G., Hu, H., 2013. Impacts of inorganic ions and temperature on lead adsorption onto variable charge soils. *CATENA* 109, 103–109. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2013.04.009>
- Usman, A.R.A., 2008. The relative adsorption selectivities of Pb, Cu, Zn, Cd and Ni by soils developed on shale in New Valley, Egypt. *Geoderma* 144, 334–343. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2007.12.004>
- Van Assche, F., Clijsters, H., 1990. Effect of Metals on Enzyme Activity in Plants. *Plant. Cell Environ.* 13, 195–206. <https://doi.org/10.1111/j.1365-3040.1990.tb01304.x>
- Vegliò, F., Esposito, A., Reverberi, A.P., 2003. Standardisation of heavy metal biosorption tests: equilibrium and modelling study. *Process Biochem* 38, 953–961. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(02\)00235-2](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(02)00235-2)
- Vendrame, P.R.S., Brito, O.R., Quantin, C., Becquer, T., 2007. Disponibilidade de cobre, ferro, manganês e zinco em solos sob pastagens na Região do Cerrado. *Pesqui. Agropecuária Bras.* 42, 859–864. <https://doi.org/10.1590/S0100-204X2007000600013>
- Vidal, M., Santos, M.J., Abrão, T., Rodríguez, J., Rigol, A., 2009. Modeling competitive metal sorption in a mineral soil. *Geoderma* 149, 189–198. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2008.11.040>
- Vijayaraghavan, K., Padmesh, T.V.N., Palanivelu, K., Velan, M., 2006. Biosorption of nickel(II) ions onto *Sargassum wightii*: Application of two-parameter and three-parameter isotherm models. *J. Hazard. Mater.* 133, 304–308. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.10.016>
- Vijayaraghavan, K., Rangabhashiyam, S., Ashokkumar, T., Arockiaraj, J., 2016. Mono- and multi-component biosorption of lead(II), cadmium(II), copper(II) and nickel(II) ions onto coco-peat biomass. *Sep. Sci. Technol.* 51, 2725–2733. <https://doi.org/10.1080/01496395.2016.1212889>
- Wambu, E., Muthakia, G., Wa-Thiong'o, J., M. Shiundu, P., 2011. Kinetics and thermodynamics of aqueous Cu(II) adsorption on heat regenerated spent bleaching earth. *Bull. Chem. Soc. Ethiop.* 25, 181–190. <https://doi.org/10.4314/bcse.v25i2.65857>

- Wang, P., Du, M., Zhu, H., Bao, S., Yang, T., Zou, M., 2015. Structure regulation of silica nanotubes and their adsorption behaviors for heavy metal ions: pH effect, kinetics, isotherms and mechanism. *J. Hazard. Mater.* 286, 533–544. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.12.034>
- Wang, Y., Li, Z., Huang, B., Jiang, W., Guo, L., Huang, J., Zeng, G., 2015a. Kinetics comparison on simultaneous and sequential competitive adsorption of heavy metals in red soils. *J. Cent. South Univ. T.* 22, 1269–1275. <https://doi.org/10.1007/s11771-015-2643-2>
- Wang, Y., Tang, X., Chen, Y., Zhan, L., Li, Z., Tang, Q., 2009. Adsorption behavior and mechanism of Cd(II) on loess soil from China. *J. Hazard. Mater.* 172, 30–37. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.121>
- Wang, Y., Tang, X., Wang, H., 2015b. Characteristics and mechanisms of Ni(II) removal from aqueous solution by Chinese loess. *J. Cent. South Univ. T.* 22, 4184–4192. <https://doi.org/10.1007/s11771-015-2966-z>
- Weber, O.L. dos S., Chitolina, J.C., Camargo, O.A. de, Alleoni, L.R.F., 2005. Cargas elétricas estruturais e variáveis de solos tropicais altamente intemperizados. *R. Bras. Ci. Solo* 29, 867–873. <https://doi.org/10.1590/S0100-06832005000600004>
- Wei, X., Gao, B., Wang, P., Zhou, H., Lu, J., 2015. Pollution characteristics and health risk assessment of heavy metals in street dusts from different functional areas in Beijing, China. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 112, 186–192. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2014.11.005>
- Weil, R.R., Brady, N.C., 2008. *The Nature and Properties of Soils*, 14th ed. Pearson Education, New Jersey.
- Wen, X., Wang, Q., Zhang, G., Bai, J., Wang, W., Zhang, S., 2017. Assessment of heavy metals contamination in soil profiles of roadside Suaeda salsa wetlands in a Chinese delta. *Phys. Chem. Earth, Parts A/B/C* 97, 71–76. <https://doi.org/10.1016/j.pce.2017.01.001>
- White, R., 2006. *Principles and Practice of Soil Science: The Soil as Natural Resource*, 4th ed. BLACKWELL PUBLISHING.
- Wuana, R., Okieimen, F., 2011. Heavy metals in contaminated soils: a review of sources, chemistry, risks and best available strategies for remediation. *ISRN Ecol.* 1–21. <https://doi.org/10.5402/2011/402647>
- Xu, R., Zhao, A., Yuan, J., Jiang, J., 2012. pH buffering capacity of acid soils from tropical and subtropical regions of China as influenced by incorporation of crop straw biochars. *J. Soils Sediments* 12, 494–502. <https://doi.org/10.1007/s11368-012-0483-3>
- Xue, S., Shi, L., Wu, C., Wu, H., Qin, Y., Pan, W., Hartley, W., Cui, M., 2017. Cadmium, lead, and arsenic contamination in paddy soils of a mining area and their exposure effects on human HEPG2 and keratinocyte cell-lines. *Environ. Res.* 156, 23–30. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2017.03.014>
- Yang, S., Ren, X., Zhao, G., Shi, W., Montavon, G., Grambow, B., Wang, X., 2015. Competitive sorption and selective sequence of Cu(II) and Ni(II) on montmorillonite: Batch, modeling, EPR and XAS studies. *Geochim. Cosmochim. Acta* 166, 129–145. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.06.020>

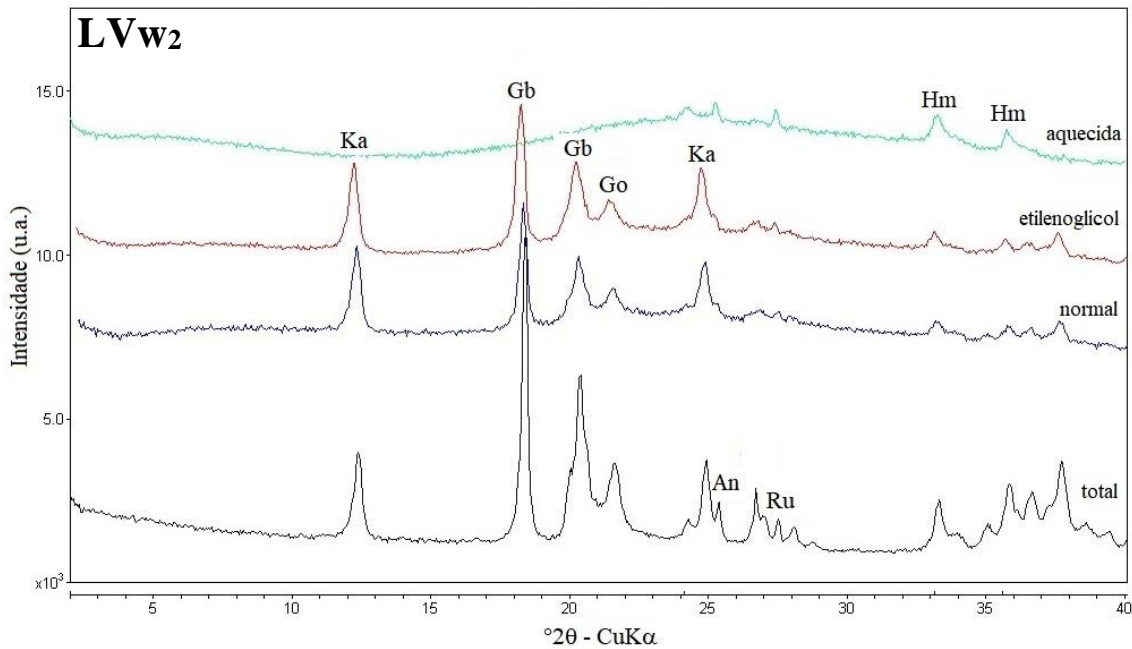
- Yari, M., Rajabi, M., Moradi, O., Yari, A., Asif, M., Agarwal, S., Gupta, V.K., 2015. Kinetics of the adsorption of Pb(II) ions from aqueous solutions by graphene oxide and thiol functionalized graphene oxide. *J. Mol. Liq.* 209, 50–57. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.05.022>
- Yariv, S., Cross, H., 1979. *Geochemistry of Colloid Systems For Earth Scientists*. Springer-Verlag, Berlin.
- Yin, X., Gupta, V., Du, H., Wang, X., Miller, J.D., 2012. Surface charge and wetting characteristics of layered silicate minerals. *Adv. Colloid Interface Sci.* 179–182, 43–50. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2012.06.004>
- Yin, Y., E. Allen, H., Huang, C.P., M. Li, Y., F. Sanders, P., 1996. Adsorption of Mercury(II) by Soil: Effects of pH, Chloride, and Organic Matter. *J. Environ. Qual. - J Env. QUAL* 25, 837–844. <https://doi.org/10.2134/jeq1996.00472425002500040027x>
- Yruela, I., 2005. Copper in plants. *Braz. J. Plant Physiol.* 17, 145–156. <https://doi.org/10.1590/S1677-04202005000100012>
- Yuh-Shan, H., 2004. Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. *Scientometrics* 59, 171–177. <https://doi.org/10.1023/B:SCIE.0000013305.99473.cf>
- Yusuf, M., Fariduddin, Q., Hayat, S., Hasan, S.A., Ahmad, A., 2011. Protective Response of 28-Homobrassinolide in Cultivars of *Triticum aestivum* with Different Levels of Nickel. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 60, 68–76. <https://doi.org/10.1007/s00244-010-9535-0>
- Zachara, J.M., Smith, S.C., Resch, C.T., Cowan, C.E., 1992. Cadmium Sorption to Soil Separates Containing Layer Silicates and Iron and Aluminum Oxides. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 56, 1074–1084. <https://doi.org/10.2136/sssaj1992.03615995005600040012x>
- Zemanová, V., Trakal, L., Ohecová, P., Száková, J., Pavlíková, D., 2014. A Model Experiment: Competitive Sorption of Cd, Cu, Pb and Zn by Three Different Soils. *Soil Water Res.* 9, 97–103. <https://doi.org/10.17221/50/2013-SWR>
- Zermane, F., Cheknane, B., Basly, J.P., Bouras, O., Baudu, M., 2013. Influence of humic acids on the adsorption of Basic Yellow 28 dye onto an iron organo–inorgano pillared clay and two Hydrous Ferric Oxides. *J. Colloid Interface Sci.* 395, 212–216. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.12.038>
- Zhou, P., Yan, H., Gu, B., 2005. Competitive complexation of metal ions with humic substances. *Chemosphere* 58, 1327–1337. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.10.017>
- Zhou, Y.-F., Haynes, R., 2010. Sorption of Heavy Metals by Inorganic and Organic Components of Solid Wastes: Significance to Use of Wastes as Low-Cost Adsorbents and Immobilizing Agents. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 40, 909–977. <https://doi.org/10.1080/10643380802586857>
- Zhu, J., Pigna, M., Cozzolino, V., Caporale, A.G., Violante, A., 2010. Competitive sorption of copper(II), chromium(III) and lead(II) on ferrihydrite and two organomineral complexes. *Geoderma* 159, 409–416. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2010.09.006>



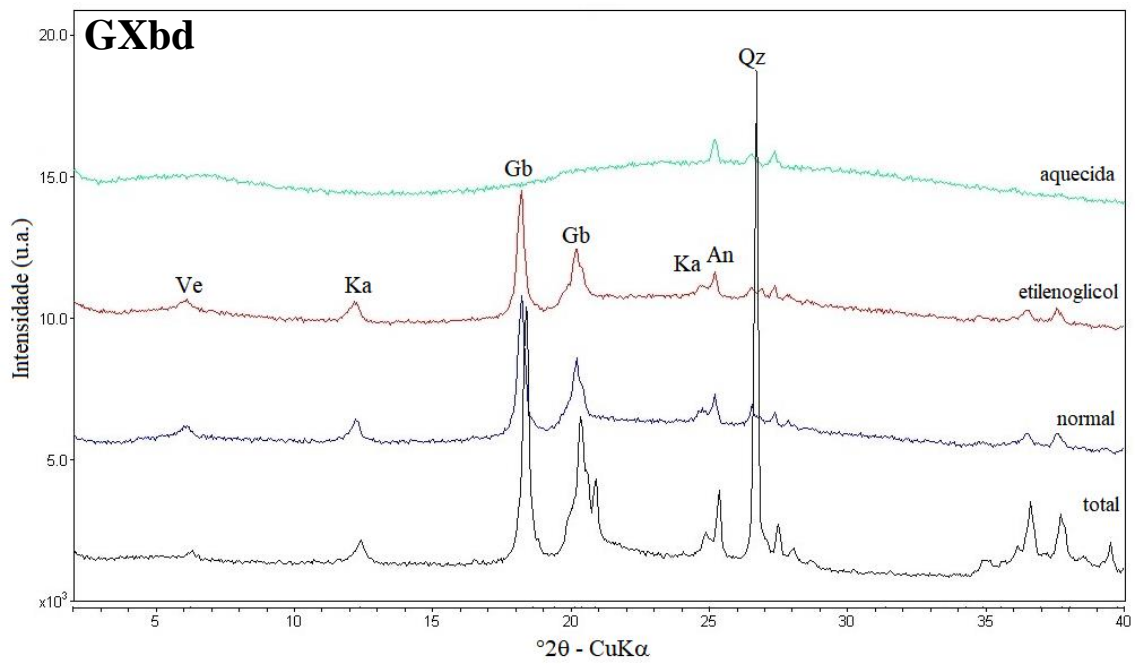
## 8. ANEXOS



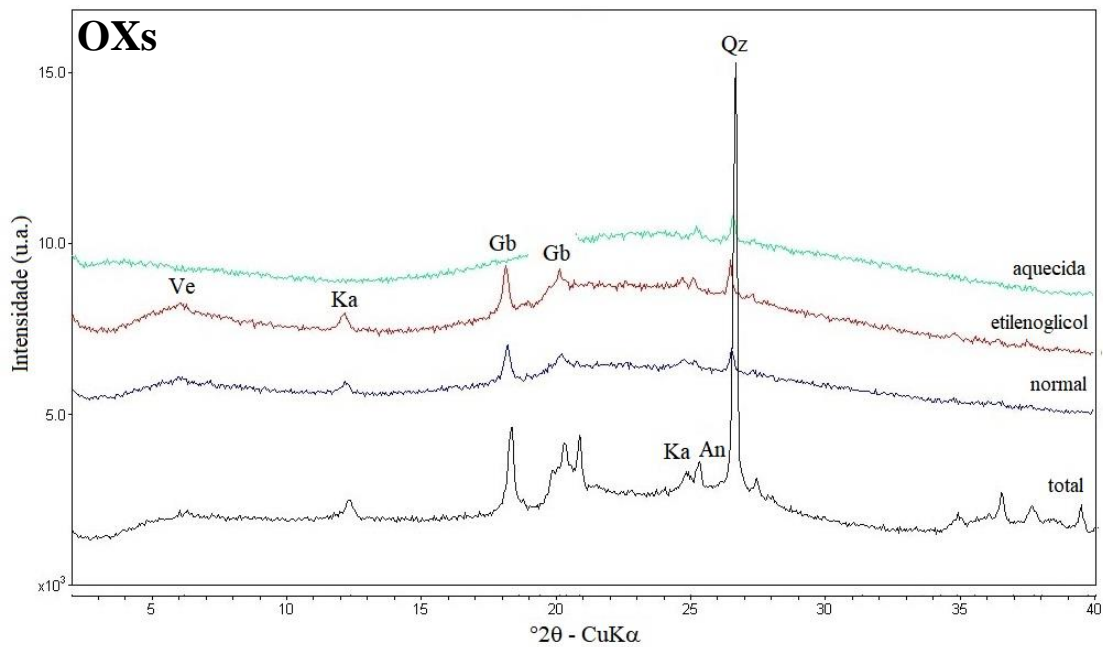
**Figura 28.** Difratoograma de raios-X do solo LVw<sub>1</sub> com diferentes tratamentos. Onde: Ka – Caulinita, Gb - Gibbsita, Go – Goetita, An – Anatase, Ru – Rutilo, Hm - Hematita, Qz - Quartzo



**Figura 29.** Difratoograma de raios-X do solo LVw<sub>2</sub> com diferentes tratamentos.



**Figura 30.** Difratoograma de raios-X do solo GXbd com diferentes tratamentos. Onde: Ve – Vermiculita.



**Figura 31.** Difratoograma de raios-X do solo OXs com diferentes tratamentos.