



Universidade Federal de Pernambuco
Centro Acadêmico do Agreste
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental

LUIZA THAYNARA MURICY DE SOUZA SILVA

**RETENÇÃO E MOBILIDADE DE ZINCO E CROMO NUM SOLO ALUVIONAR DO
ALTO DO CAPIBARIBE**

Caruaru
2020

LUISA THAYNARA MURICY DE SOUZA SILVA

**RETENÇÃO E MOBILIDADE DE ZINCO E CROMO NUM SOLO ALUVIONAR DO
ALTO DO CAPIBARIBE**

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

Área de concentração: Tecnologia Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Artur Paiva Coutinho

Caruaru

2020

Catálogo na fonte:

Bibliotecária – Maria Regina Borba - CRB/4 - 2013

S586r

Silva, Luisa Thaynara Muricy de Souza.

Retenção e mobilidade de zinco e cromo num solo aluvionar do
Alto do Capibaribe. / Luisa Thaynara Muricy de Souza Silva. – 2020.
75 f.; il.: 30 cm.

Orientador: Artur Paiva Coutinho.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco, CAA, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental, 2020.

Inclui Referências.

1. Metais pesados. 2. Resíduos industriais – Indústria têxtil. 3. Solos – Poluição. 4. Águas residuais – Análise. I. Coutinho, Artur Paiva (Orientador). II. Título.

CDD 620 (23. ed.)

UFPE (CAA 2020-76)

LUISA THAYNARA MURICY DE SOUZA SILVA

**RETENÇÃO E MOBILIDADE DE ZINCO E CROMO NUM SOLO ALUVIONAR DO
ALTO DO CAPIBARIBE**

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

Aprovada em: 03/03/2020.

BANCA EXAMINADORA

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

Prof. Dr. Severino Martins dos Santos Neto (Examinador Externo)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^a. Dr^a. Roberta Pereira Dias (Examinadora Externo)
Universidade Federal de Pernambuco

*À minha mãe, Leoneide, à minha irmã,
Gabriela, e ao meu noivo, Ulisses, por
acreditarem no meu potencial, por todo
apoio e amor.*

AGRADECIMENTOS

À Deus por todas as bênçãos e por permitir que mesmo em momento difíceis eu conseguisse seguir em frente e alcançar meus objetivos.

À minha mãe, Joana por estar comigo em todos os momentos mesmo distante e por sempre acreditar em meu potencial e me incentivar a continuar em frente mesmo diante de dificuldades.

À minha irmã, Gabriela, por todos os conselhos e incentivo durante toda a minha vida, por sua confiança, apoio emocional e ajuda, e por sempre me trazer conforto com suas palavras.

Ao meu noivo, Ulisses por estar presente em todos os momentos, por sua parceria, amor, dedicação, paciência e apoio durante etapas importantes de minha vida.

À minha família e aos meus amigos, que acreditam no meu potencial.

Ao meu orientador, Prof^a. Dr. Artur Paiva Coutinho pela confiança e oportunidade de crescer profissionalmente.

Ao Laboratório de Engenharia Ambiental (LEA) e todos envolvidos por proporcionar um ambiente tranquilo de trabalho para realização dos ensaios do presente trabalho.

Ao Instituto Nacional do Semiárido (INSA) pela disponibilidade de realização de algumas análises laboratoriais desse trabalho.

À Marcelo, secretário do PPGECAM, e Euclécia, pela disponibilidade em atender minhas demandas.

À Fundação de Amparo à Ciência e Tecnologia de Pernambuco (FACEPE), pelo apoio financeiro concedido em forma de bolsa de mestrado (Processo nº IBPG-0410-3.01/18).

À todos que direta ou indiretamente contribuíram para a conclusão dessa dissertação.

RESUMO

A indústria têxtil representa um segmento de grande importância para o Brasil, entretanto gera grandes quantidades de efluentes, que muitas vezes são descartados no solo ou recursos hídricos sem o tratamento adequado. Esses efluentes apresentam composição bastante variada, contendo corantes com a presença de metais pesados, como Zinco e Cromo. Sendo assim, o objetivo do presente trabalho é avaliar a retenção e mobilidade dos metais pesados Zinco (Zn) e Cromo (Cr) em um depósito aluvionar característico do leito seco do Rio Capibaribe. Para isso foi avaliada a sorção de Zn e Cr, a partir de soluções preparadas individualmente, em duas camadas de solo. Foram realizados ensaios de cinética e isoterma de sorção. A cinética foi realizada a partir da agitação, da mistura solo-solução contaminante, em vários tempos com concentração constante. Os resultados foram ajustados aos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. A isoterma foi realizada a partir da agitação da mistura solo-solução em tempo constante e concentração da solução variável, e os resultados obtidos foram ajustados aos modelos Linear, de *Langmuir*, e de *Freundlich*, em suas formas direta e linearizadas. Como resultados, observou-se que na cinética o modelo melhor ajustado aos dados experimentais foi o pseudo-segunda ordem, para o Zn e Cr em ambas as camadas, por apresentar maiores valores de R^2 e estimar o valor da capacidade de sorção dos metais mais próximos aos encontrados experimentalmente. No ensaio da isoterma foi possível identificar que, no geral, a CM1 apresentou maior retenção de Zn, e a CM4 maior retenção de Cr. Após o ajuste das isotermas de sorção identificou-se que os modelos melhores ajustados para a sorção de Zn foram *Freundlich* linear e *Langmuir* linear 2 para CM1 e *Freundlich* e Linear para CM4. Já para a sorção de Cr *Freundlich* e *Langmuir* diretos se ajustaram melhor para ambas as camadas. Dessa maneira, destaca-se a necessidade em realizar estudos sobre o comportamento de metais pesados em solo, uma vez que, esses podem acarretar em riscos ao solo e águas subterrâneas, a depender de sua retenção e mobilidade no meio.

Palavras-chave: Metais pesados. Sorção. Efluentes têxteis.

ABSTRACT

The textile industry represents a segment of great importance for Brazil, however, it generates large amounts of effluents which are often discarded in the soil or water resources without proper treatment. These effluents have a very varied composition, such as dyes with the presence of heavy metals, such as Zinc and Chromium. Therefore, the objective of the present work is to evaluate the retention and mobility of the heavy metals Zinc (Zn) and Chromium (Cr) in an alluvial deposit characteristic of the dry bed of the Capibaribe River. For that, was evaluated the sorption of Zn and Cr, from solutions prepared individually, in two layers of soil. Kinetics and sorption isotherm tests were performed. The kinetics were performed from the agitation, of the soil-contaminant solution mixture, several times with constant concentration. The results were adjusted to the pseudo-first-order and pseudo-second-order models. The isotherm was carried out by stirring the soil-solution mixture at constant time and variable solution concentration, and the results obtained were adjusted to the Linear, Langmuir, and Freundlich models, in their direct and linearized forms. As a result, it was observed that in the kinetics the model best adjusted to the experimental data was the pseudo-second-order for Zn and Cr in both layers, for presenting higher R² values and estimating the value of the sorption capacity of the nearest metals to those found experimentally. In the isotherm test, it was possible to identify that, in general, CM1 showed greater Zn retention and CM4 greater Cr retention. After adjusting the sorption isotherms, it was found that the best-adjusted models for Zn sorption were linear Freundlich and Langmuir linear 2 for CM1 and Freundlich and Linear for CM4. As for the sorption of Cr, direct Freundlich, and direct Langmuir, they adjusted better for both layers. Thus, the need to conduct studies on the behavior of heavy metals in the soil is highlighted, since they can cause risks to the soil and groundwater, depending on their retention and mobility in the environment.

Keywords: Heavy metals. Sorption. Textile effluents.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 –	Física do solo.....	15
Figura 2 –	Triângulo de classificação textural do solo.....	17
Quadro 1 –	Estudos sobre isoterma de sorção e suas principais informações..	34
Figura 3 –	Fluxograma da metodologia adotada.....	36
Figura 4 –	Localização da área do estudo.....	37
Figura 5 –	Perfil do depósito aluvial de retirada das amostras de solo.....	37
Figura 6 –	Esquema de realização do ensaio de sorção.....	40
Figura 7 –	Ajustes de primeira e segunda ordem da cinética de sorção do Zinco para os solos das camadas 1 (a) e 4 (b).....	43
Figura 8 –	Ajustes de primeira e segunda ordem da cinética de sorção do Cromo para os solos das camadas 1 (a) e 4 (b).....	46
Figura 9 –	Ajuste ao modelo pseudo-segunda ordem para o Zinco – CM 1 (a) e CM 4 (b).....	49
Figura 10 –	Ajuste ao modelo pseudo-segunda ordem para o Cromo – CM 1 (a) e CM 4 (b)	49
Figura 11 –	Ajuste linear para a isoterma de sorção do Zinco – Camada 1 (a) e Camada 4 (b).....	50
Figura 12 –	Ajuste linear para a isoterma de sorção do Cromo – Camada 1 (a) e Camada 4 (b).....	51
Figura 13 –	Ajustes de Langmuir e Freundlich para as isotermas de sorção do Zinco – Camada 1 (a) e Camada 4 (b).....	56
Figura 14 –	Ajustes de Langmuir e Freundlich para as isotermas de sorção do Cromo – Camada 1 (a) e Camada 4 (b).....	58

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Classificação textural do solo.....	16
Tabela 2 –	Valores orientados para solos.....	27
Tabela 3 –	Padrões de emissões de efluentes para alguns metais em corpos de águas segundo CONAMA 357/05.....	30
Tabela 4 –	Caracterização física e química do solo.....	38
Tabela 5 –	Valores obtidos e certificados (mg.kg-1) e suas respectivas incertezas expandidas em nível de 95% de confiança dos elementos químicos determinados nos materiais de referência SRM 2709 analisado por EDXRF.....	39
Tabela 6 –	Parâmetros estatísticos dos ajustes de primeira e segunda ordem para o Zinco.....	44
Tabela 7 –	Parâmetros para cinética de sorção de Zinco para CM 1 e CM 4.....	45
Tabela 8 –	Parâmetros estatísticos dos ajustes de primeira e segunda ordem para o Cromo.....	47
Tabela 9 –	Parâmetros para cinética de sorção de Cromo para CM 1 e CM 4.....	48
Tabela 10 –	Parâmetros de adsorção ajustados para as isotermas de sorção.....	53

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	12
1.1	Objetivo Geral.....	13
1.2	Objetivos específicos.....	14
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	15
2.1	Solo.....	15
2.2	Metais pesados.....	18
2.2.1	Zinco.....	18
2.2.2	Cromo.....	19
2.3	Retenção e mobilidade de metais pesados em solo	20
2.3.1	Cinética de sorção.....	21
2.3.2	Isoterma de sorção.....	22
3	REVISÃO DE LITERATURA.....	25
3.1	Contaminação do solo por metais pesados.....	25
3.2	Indústria têxtil	27
3.2.1	Efluente têxtil.....	29
3.3	Semiárido e as camadas aluviais.....	31
3.4	Retenção e mobilidade de metais pesados no solo	32
4	METODOLOGIA.....	36
4.1	Caracterização da área de estudo.....	36
4.2	Caracterização do solo	38
4.3	Ensaio de sorção.....	39
4.3.1	Cinética de sorção.....	40
4.3.2	Isoterma de sorção.....	41
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
5.1	Ensaio de sorção	43
5.1.1	Cinética de sorção.....	43

5.1.2	Isoterma de sorção.....	49
6	CONCLUSÃO	60
	REFERÊNCIAS	61

1 INTRODUÇÃO

A utilização excessiva de recursos naturais, o crescimento populacional e o aumento das atividades industriais, vêm causando impactos ambientais cada vez mais críticos e frequentes. Diversos segmentos industriais destacam-se no cenário ambiental como grandes poluidores, devido às suas características altamente prejudiciais ao ambiente, dentre eles destaca-se o segmento têxtil (NAGEL-HASSEMER et al., 2012; LIU et al., 2014; SANTOS et al., 2017).

O setor têxtil representa um importante segmento econômico para o Brasil e conta com empresas que atuam em todos os elos da cadeia produtiva, que vão desde a produção de fibras até o comércio varejista (ABIT, 2015; LAPOLLI, 2006). Apesar da importância, essa atividade gera problemas ambientais, como a geração de elevados volumes de efluentes complexos de difícil degradação (ZONATTI et al., 2015; MARTINS et al., 2017). Os efluentes gerados apresentam uma porcentagem bastante elevada de corantes, que por vezes são descarregados no meio ambiente (ANDRADE et al., 2018; BERRADI et al., 2019).

No estado de Pernambuco duas cidades se destacam como um importante polo de confecções, Santa Cruz do Capibaribe e Toritama, porém com fortes impactos ambientais, como a contaminação de solos e mananciais hídricos (SRH-PE, 2010). Esse polo está inserido na região Agreste pernambucana, no alto da Bacia do rio Capibaribe, que é sujeita à semiaridez e ao déficit hídrico, e necessitam de alternativas para o abastecimento em tempos difíceis de estiagem. As aluviões, camadas de sedimentos transportados no período chuvoso, funcionam como uma grande cisterna para o abastecimento da população (BRAGA, 2016; FARIAS et al., 2016). Entretanto, quando contaminadas, as aluviões podem se tornar prejudiciais para a população que faz uso dessa água.

Diversos tipos de corantes são utilizados para a produção de materiais de tecidos nas indústrias têxteis. Os corantes pré-metalizados, aqueles que são utilizados na tintura de fibras proteicas e poliamida, lã e couro, necessitam da adição de um mordente, produto químico que auxilia o processo de fixação do corante à fibra têxtil. Alguns mordentes empregados na indústria têxtil são derivados do Cromo e Zinco (ZANONI; YAMANAKA, 2016; KUMAR et al., 2019). Pelo fato dos mordentes serem baseados em metais pesados, a indústria têxtil gera efluentes contaminados com íons metálicos tóxicos (KASIRI; SAFAPOUR, 2014).

Os metais pesados podem ser absorvidos pelas plantas e eventualmente se acumular no corpo humano, causando problemas por apresentarem fortes toxicidades biológicas (LIANG et al., 2013; ZHANG et al., 2018). Quando lançados no solo, esses metais podem ser retidos pelo solo ou sofrer lixiviação atingindo águas subterrâneas (GONÇALVES et al. 2013). Estudos apontam que o Zn e o Cr, tanto podem ser facilmente retidos no solo (OLIVEIRA et al., 2014; BAVARESCO et al., 2017), ou ainda se apresentarem móveis nesse meio (LINHARES et al., 2010; KHAN; MUTHUKRISHNAN; GUHA, 2010), a depender das características de cada solo como CTC, pH, teor de matéria orgânica, argila, carbonatos de cálcio e óxidos de ferro, para o Zn (KADER et al., 2015; ELBANA et al., 2018; SIPOS et al., 2018; PIRIA; SEPEHRA; RENGEL, 2019), e pH, porcentagem de argila e teor de carbono orgânico, para o Cr (LEMKE-DE-CASTRO et al., 2010; BAVARESCO et al., 2017).

Devido aos diversos problemas que podem ser causados pela presença de metais pesados nas aluviões, é necessário estudar o comportamento desses contaminantes e assim avaliar os impactos causados. Ensaio em laboratório, como o de cinética e isoterma de sorção podem servir para avaliar o comportamento desses elementos no solo (VAREDA; VALENTE; DURÃES, 2016). A partir desses ensaios obtêm-se parâmetros como o coeficiente de distribuição (K_d), que demonstram a afinidade dos sítios de adsorção pelos elementos avaliados, ou seja, quanto maiores seus valores, maior a sorção do metal no solo (OLIVEIRA et al., 2014; MATTOS et al., 2016).

Visto a importância em realizar ensaios de sorção para avaliar o comportamento dos metais pesados Zn (OLIVEIRA et al., 2014; LINHARES et al., 2010; ELBANA et al., 2018; PIRI; SEPEHR; RENGEL, 2019) e Cr (OLIVEIRA et al., 2010; BAVARESCO et al., 2017) em solo, no presente trabalho foi estudado o comportamento desses metais pesados em um depósito de sedimentos aluvionar do alto da Bacia do rio Capibaribe, onde foi avaliada a sorção desses metais através da realização dos ensaios de cinética e isoterma de sorção.

1.1 Objetivo Geral

Avaliar a retenção e mobilidade dos metais pesados Zinco e Cromo em um depósito aluvionar característico do leito seco do Rio Capibaribe, na parte alta da bacia.

1.2 Objetivos específicos

- Avaliar qual modelo de cinética de sorção melhor se ajusta aos dados experimentais da sorção de Zn e Cr em duas camadas de solo;
- Avaliar qual modelo isotérmico melhor se ajusta aos dados experimentais da sorção de Zn e Cr em duas camadas de solo.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

A seguir é apresentada a fundamentação teórica acerca dos principais temas abordados nessa dissertação.

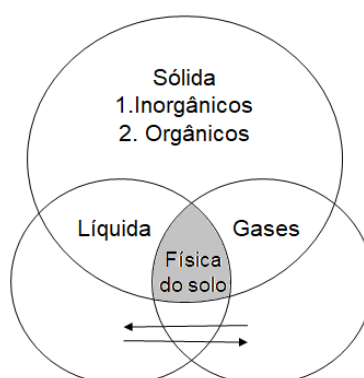
2.1 Solo

Os solos são materiais resultantes do intemperismo ou meteorização das rochas, por meio dos processos de desintegração mecânica ou decomposição química, que geralmente atuam de maneira simultânea. Sendo que, através de agentes como água, temperatura, vegetação e vento, são formados os pedregulhos, areias, siltes, e em condições especiais, a argila (CAPUTO, 1988).

Solo é um espaço volumétrico constituído por partículas de diferentes dimensões e por vazios, que ocupa a parte superior da Terra, com diferentes relações volumétricas entre sólidos e vazios, apresentando ou não cimentação entre as partículas. Os solos são constituídos por uma fase porosa (vazios), preenchida por água ou gases, e outra sólida, componentes orgânicos e inorgânicos. Os componentes inorgânicos compreendem formas minerais, bem como materiais quase cristalinos e ainda não cristalinos, enquanto os orgânicos incluem, principalmente, a parte decomposta, substâncias húmicas e polissacarídeos do solo (CALIJURI; CUNHA, 2013).

A física do solo é o estudo de propriedades e interação entre quatro componentes e três fases, como observado na Figura 1. As fases compreendem a fase líquida, sólida e gasosa, e os quatro componentes são os orgânicos, inorgânicos, solução de solo e ar do solo. Sob condições ótimas para o crescimento de plantas de terras altas, a fase sólida compõe cerca de 50% do volume total, e as fases líquida e gasosa, cada uma, compõe 25% em volume. O volume de líquidos aumenta à custa de gases e vice-versa (LAL; SHUKLA, 2004).

Figura 1 – Física do solo



Fonte: (LAL; SHUKLA, 2004).

O componente inorgânico é composto de produtos de intemperismo como quartzo, feldspato, magnetita, granada, silicatos, minerais secundários. O componente orgânico composto de restos de plantas e animais; organismos vivos, geralmente <5%. A componente solução do solo, composta de solução aquosa de íons (por exemplo, Na, K, Ca, Mg, Cl, NO₃, PO₄, SO₄). O componente ar do solo composto de N₂, O₂, CO₂, CH₄, C₂H₆, H₂S, N₂O, NO (LAL; SHUKLA, 2004).

O estudo do solo, através de suas características físicas, químicas e biológicas objetiva o conhecimento de suas propriedades, para utilizá-lo no atendimento das necessidades humanas sem degradar o ambiente (BRAGA, 2005). A estrutura é uma característica física do solo que refere-se à maneira em que as partículas do solo estão agrupadas e organizadas em um volume de solo, podendo assumir diferentes formas, que influenciam em maiores ou menores dificuldades à penetração ou circulação da água, do ar e das raízes das plantas. A água infiltra-se com uma velocidade maior quando o solo está seco e a velocidade diminui com o tempo à medida que os poros vão se enchendo de água (VASCONCELOS, 2015; BRAGA, 2016).

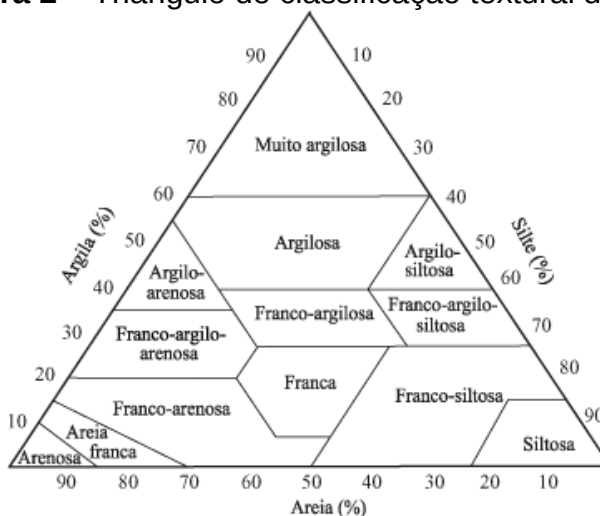
Dentre outras classificações existente, o solo pode ser classificado quanto à sua textura e quanto à pedologia. A textura do solo é a proporção numérica (percentagem em peso) da areia, silte e argila (SCHOENEGER; WYSOCKI; BENHAM, 2012). A classificação textural ou granulométrica, de acordo com ABNT (1995), pode ser observada na Tabela 1.

Tabela 1 – Classificação textural do solo

Nomenclatura da fração do solo	Diâmetro (mm)
Pedregulho	Entre 2,0 e 60
Areia	Entre 0,06 e 2,0
Silte	Entre 0,002 e 0,06
Argila	Inferior a 0,002

Fonte: ABNT (1995).

A classificação quanto a essa característica é realizada com o auxílio do triângulo textural, como visto na Figura 2, a partir das porcentagens de areia, silte e argila encontradas no solo (MOLINA JUNIOR, 2017).

Figura 2 – Triângulo de classificação textural do solo**Fonte:** USDA (1993)

A classificação pedológica se baseia no reconhecimento da porção tridimensional do solo com dimensões suficientes para permitir o estudo das formas e relações dos horizontes do solo, sendo as características e distribuição dos horizontes no perfil pedológico, fundamentais para essa classificação (CALIJURI; CUNHA, 2013)

As principais propriedades físicas do solo que se baseiam das relações de massa-volume são, a massa específica das partículas do solo (d_p), calculada pela Equação 1, a massa específica do solo (d_s), calculada pela Equação 2, e a porosidade (η), calculada pela Equação 3.

$$d_p = \frac{m_s}{V_s} \quad (1)$$

$$d_s = \frac{m_s}{V_t} \quad (2)$$

$$\eta = \frac{V_v}{V_t} = \frac{V_t - V_s}{V_t} = 1 - \frac{d_s}{d_p} \quad (3)$$

Onde,

m_s : massa das partículas do solo seco [M];

V_s : volume dos sólidos do solo [L^3];

V_t : volume do solo [L^3];

V_v : volume de vazios [L^3];

Quanto à importância do solo, este é um recurso natural fundamental para o equilíbrio do planeta. Sendo crucial para os serviços ecossistêmicos, servindo tanto como componente para a produção de alimentos, fibras e combustíveis, quanto como componentes reguladores, culturais e de apoio. Apesar de apresentar essas importâncias, o solo está sujeito a vários impactos e processos de rápida degradação. Assim, a preservação do solo é fundamental, por ser um recurso finito, frágil e não renovável, já que a sua reposição se faz de maneira lenta, em escala geológica de tempo (CALIJURI; CUNHA, 2013; BRUULSEMA, 2018).

2.2 Metais pesados

Os metais pesados são os elementos químicos que apresentam densidade maior que 5g/cm^3 (SOUZA, 2012). O senso comum define metal pesado como os elementos que se associam com poluição e toxicidade, ou seja, que provocam danos ao meio ambiente e aos seres vivos, ou elementos que são essenciais quando presentes em baixas concentrações, presentes nos organismos vivos, conhecidos por micronutrientes essenciais. Alguns metais pesados podem ser tóxicos com o aumento das concentrações ou ainda naturalmente tóxicos (RODRIGUES, 2007; RIBEIRO, et al., 2012).

Os metais pesados incluem chumbo (Pb), cádmio (Cd), níquel (Ni), cobalto (Co), zinco (Zn), cromo (Cr), ferro (Fe), arsênio (As), prata (Ag). As fontes de metais pesados no ambiente podem originar-se de atividades naturais e antropogênicas. As principais fontes naturais de metais pesados são, poeira expelida pelo vento, partículas vulcanogênicas, incêndios florestais, vegetação e sal marinho. As principais fontes antropogênicas são agricultura, indústria, mineração, transporte, consumo de combustível, matéria orgânica residual e água de esgoto (GILL, 2014; EDELSTEIN; BEN-HUR, 2018).

2.2.1 Zinco

O zinco (Zn) tem número atômico 30, peso atômico de 65,38, um ponto de fusão de $420\text{ }^{\circ}\text{C}$ e densidade de $7,13\text{ g/cm}^3$. Pertence ao grupo II-B da tabela periódica e ocorre divalente em todos os seus compostos. O zinco é um metal macio branco azulado, que compreende cinco isótopos estáveis e seis isótopos radioativos. O estado de oxidação na natureza é II, sendo o íon Zn^{2+} incolor (BRADL et al., 2005).

O zinco é um elemento essencial para o crescimento das plantas, mas se tornam tóxicos para animais e plantas quando suas concentrações são altas. Concentrações de Zn encontradas em solos contaminados frequentemente excedem as requeridas como nutrientes e podem causar fitotoxicidade, causando diminuição no crescimento e desenvolvimento de plantas e atividades metabólicas, e indução de dano oxidativo em várias espécies. (NAGAJYOTI; LEE; SREEKANTH, 2010; EDELSTEIN & BEN-HUR, 2018). A sorção é um importante fator que rege a concentração de Zn no solo e é influenciada por diversos fatores, como pH, teor de argila, CTC, matéria orgânica do solo, CTC e tipo de solo (BRADL et al., 2005).

Algumas formas antropogênicas de contaminação ambiental por Zn são por meio de fertilizantes, tráfego, fábrica de cimento, descargas industriais, fundições de aço, tingimento de tecidos, atividades de mineração e efluentes têxteis (BHUIYAN et al., 2010; WANG, 2013; QING; YUTONG; SHENGGAO, 2015; AKHTAR et al., 2016a; SUN et al., 2018; WU et al., 2018; CINPERI et al., 2019; KUMAR et al., 2019; BALTAS et al., 2020).

2.2.2 Cromo

O cromo (Cr) tem número atômico 24, peso atômico de 52, um ponto de fusão de 1857 °C e densidade de 7,2 g/cm³. Pertence ao grupo VI-B da tabela periódica e é encontrado principalmente no estado de oxidação III, que é o mais estável, mas também ocorre nos estados de oxidação 0, II e VI. O cromo é um metal prateado, lustroso, maleável, que se dissolve facilmente em ácidos minerais não oxidantes, mas não em água fria ou em HNO₃. A forma hexavalente (cromato) é o segundo composto de cromo mais estável e é um forte agente oxidante, especialmente em meio ácido, sendo essa forma, tóxica em comparação com a forma trivalente. (BARCELOUX, 1999; BRADL et al., 2005).

O cromo é um elemento não essencial para as plantas, sendo seus compostos tóxicos e prejudiciais ao crescimento e desenvolvimento das mesmas (RAMACHANDRA et al., 2018). Segundo Mirbagheri e Hosseini (2004), o cromo é um dos metais que tem uma longa história de uso comercial bem-sucedido devido à sua excelente eficácia em uma ampla variedade de condições. Algumas dessas aplicações comerciais incluem bronzeamento (III), inibição de corrosão, galvanização,

soluções de limpeza de vidro, conservantes de madeira (VI), fabricação de fósforo de segurança, acabamento de metal (VI) e pigmentos (III, VI) (BARCELOUX, 1999).

O Cr (III) é considerado essencial para os seres humanos, enquanto o Cr (VI) é um agente cancerígeno conhecido quando inalado e levanta preocupações sobre a saúde humana e a qualidade aquática quando os padrões de água potável e qualidade aquática são excedidos (MORAETIS et al., 2012). O cromo entra nos corpos d'água em consequência de várias atividades industriais (por exemplo, curtumes de couro, pigmentos, aço e indústria de galvanoplastia). O cromo (VI) possui maior mobilidade que o cromo (III), portanto, seu potencial de contaminação das águas subterrâneas é maior. O alto risco de cromo (VI) está associado à sua alta reatividade e às suas potenciais propriedades cancerígenas (VARGA et al., 2013).

Algumas formas antropogênicas de contaminação ambiental por Cr são advindas do tráfego de veículos, descargas industriais, fundições de aço, detergentes, fábrica de cimento e couro, lodo de esgoto, materiais agrícolas e efluente têxtil (XU et al., 2014; AKHTAR et al., 2016a; CUTILLAS-BARREIRO et al., 2016; QING; YUTONG; SHENGGAO, 2015; TEPANOSYAN et al., 2017; WU et al., 2018; CINPERI et al., 2019; KUMAR et al., 2019; ZHAO et al., 2019).

2.3 Retenção e mobilidade de metais pesados em solo

A sorção é um fenômeno no qual parte da massa de uma espécie química presente em um líquido (sorvato) se acumula nos vazios ou sobre parte da matriz sólida do meio poroso (CONCIANI, 2016). O termo sorção é utilizado para indicar tanto a absorção como a adsorção, sendo que muitas vezes esses dois termos são confundidos. A absorção é a incorporação de uma substância em outra, por exemplo, gases sendo absorvidos pela água ou líquidos por um sólido. A adsorção refere-se à aderência física e ligações de íons e moléculas na superfície de outras moléculas (KARAN; RENGASAMY; DAS, 2011).

Uma maneira de estimar a capacidade máxima de retenção de metais pesados pelo solo é utilizando a equação de *Langmuir*, que permite fornecer os parâmetros necessário para tal. Outra maneira, é pela isoterma de *Freundlich*, que, mesmo sem uma base teórica, é um modelo empírico que descreve resultados experimentais de adsorção (LINHARES et al., 2010).

Mobilidade refere-se aos processos químicos, que incluem interações químicas com o ambiente e a capacidade de movimentação em solução após a dissolução do mineral/composto químico. A mobilidade de metais pesados no ambiente solo-água é altamente dependente de sua adsorção e comportamento cinético com a matriz do solo, e a depender da mobilidade podem penetrar no solo e potencialmente contaminar as águas subterrâneas (TAVARES, 2013; WU et al., 2015; ELBANA et al., 2018).

As condições que promovem a mobilidade incluem a acidificação, solos arenosos com baixa quantidade de matéria orgânica e a ausência de argila, ou seja, a mobilidade é maior em solos arenosos e ácidos, com baixa capacidade de troca catiônica (CTC) e com baixo teor de matéria orgânica e de argila (NASCENTES, 2006; TITO; CHAVES; GUERRA, 2012).

A mobilidade de solutos no solo está inversamente relacionada à sorção dos mesmos à fração sólida ou às condições do meio que favoreçam a precipitação dos íons. O risco de solos contaminados não pode ser avaliado pela simples concentração total do metal, mas sim pela fração móvel ou biodisponível (fase solúvel) para o meio ambiente (FUNGARO; FLUES; CELEBRONI, 2004; TAGLIAFERRO et al., 2011).

2.3.1 Cinética de sorção

A cinética de sorção pode ser representada matematicamente usando-se o seguinte modelo de primeira ordem da Equação 4 (LAGERGREN, 1898).

$$\frac{dS_t}{dt} = k_1(S_{e1} - S_t) \quad (4)$$

Onde, S_{e1} e S_t são as capacidades de sorção [mg.kg^{-1}] em equilíbrio e no tempo t , respectivamente e K_1 a taxa constante de sorção de primeira ordem [h^{-1}]. Após integração da Equação 4, aplicando-se os limites $t = 0$ a $t = t$ e $S_t = 0$ a $S_t = S_t$, a forma integrada é representada pela Equação 5, como sendo a equação Pseudo-primeira ordem.

$$\log(S_{e1} - S_t) = \log S_{e1} - \frac{k_1}{2,303} t \quad (5)$$

Ao se traçar um gráfico do tempo em função do logaritmo ($S_e - S_t$), obtêm-se uma reta cujo coeficiente angular corresponde a $-K_1/2,303$ (OLIVEIRA NETO, 2015).

O modelo de segunda ordem é representado pela Equação 6 (HO; MCKAY, 1999).

$$\frac{dS_t}{dt} = k_2(S_{e2} - S_t)^2 \quad (6)$$

Onde, S_{e2} e S_t representam as capacidades de sorção [mg.kg^{-1}] em equilíbrio e no tempo t , respectivamente, e k_2 é a taxa constante de sorção de segunda ordem [$\text{M.M}^{-1}.\text{T}^{-1}$]. Após a integração da Equação 6, aplicando-se os limites $t = 0$ a $t = t$ e $S_t = 0$ a $S_t = S_t$, tem-se a Equação 7, como modelo Pseudo-segunda ordem.

$$\frac{1}{S_{e2} - S_t} = \frac{1}{S_{e2}} + k_2 t \quad (7)$$

O gráfico t/S_t versus t fornece uma reta em que o coeficiente angular é $1/S_e$ e o linear é $1/K_2 S_e^2$. Dessa maneira, S_e e k_2 podem ser determinados por meio do coeficiente angular e do coeficiente linear, respectivamente (OLIVEIRA NETO, 2015).

2.3.2 Isoterma de sorção

A relação gráfica entre a concentração de metal adsorvida pela fase sólida e aquela da solução do solo é chamada de isoterma de adsorção. São, na verdade, equações matemáticas usadas para descrever convenientemente a adsorção de solutos por sólidos em termos quantitativos (SOARES, 2004). Adsorção isotérmicas são muitas vezes utilizados para descrever o grau de retenção ou de afinidade de metais pesados, em relação à concentração na solução de equilíbrio (ELBANA et al., 2018).

Os modelos mais usuais para o ajuste das isotermas de metais pesados são os de *Freundlich* e o de *Langmuir*, além do ajuste linear (VIDAL et al., 2009). As hipóteses básicas da teoria de *Langmuir* são as de que o fenômeno de adsorção ocorre em sítios específicos na superfície do adsorvente, apenas uma molécula ocupa um determinado sítio, o adsorvente possui uma capacidade finita de adsorção de um determinado adsorbato (no equilíbrio) (KHALED, 2009). O modelo de isoterma de *Langmuir*

assume que a sorção se resume em uma única camada de moléculas da substância sobre a superfície das partículas sólidas (TAGLIAFERRO et al., 2011).

A expressão do modelo de *Langmuir* é representada na Equação 8.

$$S = \frac{K_L q_m C_e}{1 + K_L C_e} \quad (8)$$

O modelo da isoterma de *Freundlich*, é um modelo empírico empregado para descrever o equilíbrio de adsorção, a sua forma para sistemas monocomponentes (SILVA, 2015). A isoterma de *Freundlich* considera a heterogeneidade da superfície e assume que a sorção ocorre em locais com diferentes energias de adsorção, sendo expressa na forma não linear conforme Equação 9 (FREUNDLICH; HELLER, 1939).

$$S = K_F C_e^{1/n} \quad (9)$$

Onde:

S: Quantidade de metal adsorvido de solo [mg.kg⁻¹]

C_e: Concentração de metal na solução de equilíbrio [mg.L⁻¹]

q_m: Capacidade máxima de adsorção [mg.kg⁻¹]

K_L: Constante de *Langmuir* [L.kg⁻¹]

K_F: Coeficiente de adsorção de *Freundlich* [L.kg⁻¹]

n: Constante que indica a afinidade do solo pelo soluto [adimensional]

O ajuste ainda pode ser realizado a partir das formas linearizadas dos modelos acima. Onde, para a forma linearizada no modelo de *Langmuir* inverte-se os termos da Equação 8, formando a Equação 10, que multiplicando os termos desta por C_e tem-se a Equação 11.

$$\frac{1}{S} = \frac{1}{q_m K_L C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (10)$$

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

As equações 10 e 11 são consideradas como a primeira e segunda forma linear do modelo de *Langmuir*, respectivamente.

A forma linearizada do modelo de *Freundlich* é obtida através da aplicação do logaritmo natural na Equação 9, resultando na Equação 12.

$$\ln(S) = \ln(K_F) + \frac{1}{n} \ln(C_e) \quad (12)$$

Em alguns casos, as isotermas de sorção podem ser representadas diretamente na forma linear. O modelo linear prevê a sorção de soluto em concentrações infinitamente crescentes e é representado pela Equação 13 (FAGUNDES; ZUQUETTE, 2009).

$$S = K_d C_e \quad (13)$$

Sendo K_d o coeficiente de distribuição expresso pelo coeficiente angular da reta $[L.kg^{-1}]$ e C_e a concentração em equilíbrio de metal na solução $[mg.L^{-1}]$. Os coeficientes de distribuição para metais são afetados por diferentes condições do solo, que aliadas às diferenças dos métodos experimentais, resultam em ampla variação dos valores de K_d (SOARES, 2004). Os maiores valores dos coeficientes K_d indicam maior sorção do metal no solo (MATTOS et al., 2016).

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Contaminação do solo por metais pesados

A contaminação do solo é uma das maiores preocupações ambientais para os pesquisadores e a sociedade. Sendo um recurso natural de grande importância, o solo juntamente com a água, o ar e a luz solar constituem a base da vida nos ecossistemas terrestres. O solo desempenha funções como reator natural, suporte de infraestrutura e fonte de materiais não renováveis (FERNÁNDEZ, 2017).

Por ser um importante compartimento do ambiente que tem capacidade de acumular contaminantes, o solo apresenta-se como um alvo para o risco de contaminação elevado. Podendo transferir esses contaminantes para as águas subterrâneas e biosfera (VIANA, 2011). Dentre esses contaminantes, destacam-se os metais pesados, que em níveis elevados nos solos podem representar séria ameaça ao ecossistema e à saúde humana, por meio da cadeia alimentar, podendo causar toxicidade, câncer e mutação genética (LI et al., 2014; LIU et al., 2018). Os impactos dessa contaminação podem ser imediatos devido à liberação de grande quantidade de contaminantes no ambiente, com uma recuperação lenta e gradual, ou acumulativos, resultante da acumulação de contaminantes depositados durante anos ou décadas (VIANA, 2011).

A contaminação de solos, com elementos químicos perigosos, representa um dos graves problemas resultantes da industrialização. Uma das maneiras de ocorrência dessa contaminação é por disposição e derrame proposital ou acidental de resíduos provenientes de atividades agrícolas, industriais, domésticas ou por deposição atmosférica, que modificam as características naturais do solo (MARQUES; AGUIAR; SILVA, 2011).

As diversas atividades antropogênicas desempenham papel importante na degradação ambiental, principalmente quando os resíduos gerados são dispostos diretamente no solo, resultando na contaminação do solo e dos recursos hídricos (LIMA, 2015). Os metais pesados são contaminantes ambientais persistentes, porque não são biodegradáveis e tendem a se acumular nos organismos vivos através da cadeia alimentar (MENEZES et al., 2013).

Alguns estudos realizados no Brasil, retratam a poluição do solo por metais pesados, provenientes de diferentes fontes de contaminação, como lixões a céu

aberto (ALI et al., 2014; NWAOGU et al., 2017; ESSIEN et al., 2019), solos artificiais de ferrovias (CHEN et al., 2014), atividades de mineração e fundição (ZHANG et al., 2015), efluentes da indústria têxtil (AKHTAR et al., 2016a; GOIS et al., 2016; KHAN; MALIK, 2018), uso de agrotóxicos e fertilizantes (JIAO, et al., 2015; ZHANG et al., 2015), dentre outros.

Muitos estudos mostraram que fontes de poluição de metais pesados no meio ambiente derivam principalmente de fontes antropogênicas. Os metais pesados liberados a partir de fontes antropogênicas entram no ambiente e seguem os ciclos biogeoquímicos e o transporte. O comportamento dos metais pesados em cada ecossistema é muito complexo e, portanto, geralmente tem sido estudado separadamente para o ar, água, solo e biota (WEI; YANG, 2010; VIANA, 2011).

Jiao et al. (2015) estudaram a poluição de metais pesados (Ti, Cu, Pb, Zn, Co, Ni, Cr e As) no solo e avaliaram os riscos no distrito industrial de Shenyang, nordeste da China. Constataram que havia muitos focos contaminados com Cu, Pb, Zn e Cr, sugerindo causas humanas, como plantas de fundição e irrigação de esgoto. O solo na área de estudo pode ser considerado levemente ou parcialmente poluído por metais pesados.

Li et al. (2014) realizaram uma revisão de literatura para avaliar os níveis de poluição e os riscos à saúde de metais pesados nos solos das áreas de mineração. Dessa maneira, foi possível avaliar os níveis de poluição pelos metais pesados, Pb, Zn, Ag, Cd, Cr, Cu, Ni e Hg, no solo das minas na China e os riscos à saúde causados por esses solos contaminados. Com base nos resultados das avaliações de risco de poluição e saúde, é evidente que os solos que rodeiam as áreas de mineração estão seriamente poluídos por metais pesados emitidos pelas atividades de mineração, e que representam riscos carcinogênicos e não carcinogênicos para o público.

Outro estudo realizado afirma também que atividades humanas de mineração, além de fundição, indústria, desenvolvimento urbano (ZHANG, et al., 2015), assim como irrigação com esgoto, uso de agrotóxicos e fertilizantes contendo metais pesados e deposição de poluentes atmosféricos causaram certas quantidades de metais pesados no solo (JIAO et al., 2015).

Islam et al. (2018) avaliaram a poluição, distribuição e repartição de fontes de metais pesados nos sedimentos do estuário do rio Feni, Bangladesh, observando que as amostras ao longo do estuário do rio apresentam grau de poluição de oito metais pesados selecionados e seguiu a ordem decrescente de Mn > Cr > Ni > Co > Pb > Ag >

As> Hg. Essas concentrações de metais pesados foram maiores na estação chuvosa do que na estação seca, e são provenientes de fontes como indústrias de resíduos médicos e de revestimento de prata, usos domésticos de aço inoxidável, baterias, ligas e queima de combustível fóssil, uso excessivo de fertilizantes, agroquímicos, pesticidas contendo metais e de fontes naturais (rochas geológicas).

Um estudo realizado por Ramachandra et al. (2018), em área úmida da área urbana de Bangalore, identificou que cerca de 500 indústrias dentro do raio de 5 km, dentre elas, indústrias de tinturaria, lavagem, vestuário, lavanderia, curtimento de couro, e indústrias relacionadas a automóveis, são responsáveis pela contaminação por metais pesados nessa área. Apresentando, por exemplo, níveis de Zn e Cr acima dos permitidos em todas as amostras de sedimentos nos pontos estudados.

Na Tabela 2 são mostrados valores orientados de metais pesados para solos, de acordo com CONAMA 420/09, que são utilizados para indicar a qualidade de um solo contaminado por esses elementos.

Tabela 2 – Valores orientados para solos

Elementos	Solo (mg.kg ⁻¹ de peso seco)			
	Prevenção	Investigação		
		Agrícola APMax	Residencial	Industrial
Arsênio	150	300	500	750
Cádmio	1,3	3	8	20
Chumbo	72	180	300	900
Cobalto	25	35	65	90
Cobre	60	200	400	600
Cromo	75	150	300	400
Mercúrio	0,5	12	36	70
Zinco	300	450	1000	2000

Fonte: CONAMA 420/2009.

3.2 Indústria têxtil

O setor têxtil é um dos segmentos de maior tradição dentro do segmento industrial, possuindo destaque na economia dos países mais desenvolvidos e gerando desenvolvimento de muitos dos chamados países emergentes. O Brasil ocupa a quarta posição entre os maiores produtores mundiais de artigos de vestuário e a quinta

posição entre os maiores produtores de manufaturas têxteis. O setor reúne mais de 32 mil empresas, das quais mais de 80% são confecções de pequeno e médio porte, em todo o território nacional (HASSEMER, 2006; ABIT, 2013).

Os principais polos têxteis do Brasil estão localizados nos estados de São Paulo, no município de Americana, o maior polo têxtil do país; Santa Catarina, no Vale do Itajaí como centro a cidade de Blumenau e em Pernambuco, nos municípios de Toritama, Caruaru e Santa Cruz do Capibaribe, o segundo maior polo têxtil do Brasil, formando o triângulo das confecções (CPRH, 2005).

Existem diferentes sistemas de produção têxtil, que decorre do tipo de produto final que se deseja fabricar. Apesar dessa diversificação, o processo têxtil pode ser caracterizado como um conjunto de operações dividido em cinco etapas, sendo elas, beneficiamento (produção das fibras), fiação (produção do fio), tecelagem e malharia (produção do tecido), acabamento (tingimento, amaciamento e/ou estamparia) e a confecção (produção da roupa) (LAPOLLI, 2006).

As etapas do setor têxtil podem ser diferentes entre locais, dependendo do tipo de produto gerado. De acordo com Bastian (2009), as etapas da cadeia têxtil são fiação, beneficiamento, tecelagem e/ou malharia, enobrecimento, e confecções. Segundo Chaim (2013), o processo produtivo do setor têxtil pode ser simplificado a partir das seguintes etapas: obtenção de fibras têxteis, fiação, preparação para tecelagem, tecelagem, beneficiamento/acabamento, e lavanderia/confecção. E, de acordo com Nunes et al. (2018), geralmente, a cadeia de produção têxtil começa com a fiação, passa por etapas intermediárias de tecelagem/tricô, tingimento e estampagem e termina com acabamento - este último compreendendo uma gama de operações que proporcionam conforto, durabilidade e outras propriedades específicas do produto.

Em Santa Cruz do Capibaribe e outras cidades circunvizinhas, como Toritama, houve uma expansão da indústria têxtil, verificando-se uma concentração da indústria de confecções de roupas nessa região. Além disso, há um grande número de lavanderias, que são dependentes dos recursos hídricos, necessários para a lavagem do jeans, ocasionando também uma grande quantidade de efluentes gerados, que muitas vezes são despejados no próprio rio ou solo do entorno (SRH-PE, 2010; ARAGÃO, 2017). Segundo Jena et al. (2015), a indústria têxtil gera poluição ambiental devido aos diversos processos envolvidos, dentre eles destaca-se o tingimento e impressão, uso de corantes contendo vestígios de metais pesados, uso de

formaldeído, e uso de removedores de manchas contendo produtos clorados na fabricação de roupas.

3.2.1 Efluente têxtil

As águas residuais de tingimento de têxteis geralmente têm uma alta concentração de poluentes, uma composição complexa, pobre biodegradabilidade e alto nível de corante (LIANG et al., 2013). Os processadores de corantes têxteis liberam essas águas contendo misturas complexas de ácidos, bases, detergentes, surfactantes, umectantes, mordentes, fixadores, sólidos suspensos, hidrocarbonetos aromáticos clorados agentes amaciantes e corantes têxteis de diferentes classes. (KHANDARE; GOVINDWAR, 2015; MAHMOODI, 2015).

De acordo com Zaroni e Yamanaka (2016), os corantes são substâncias orgânicas complexas com alta absorvidade, contendo centros cromóforos baseados em grupo funcionais diversificados, tais como azo, antraquinona, polimetino, nitro, nitroso, arilmetano, xanteno, cumarino e outros. Os autores destacam que esses corantes possuem propriedades diversificadas, que são essenciais para a fixação nas fibras naturais, como algodão, seda e couro, ou sintéticas, como poliamida, poliéster.

Alguns autores realizaram estudos da presença de metais pesados em efluentes têxteis, como Akhtar et al. (2016a), que caracterizaram águas residuais de uma indústria de tingimento têxtil em Lahore, no Paquistão. Os autores observaram a presença de Hg, Cr e As acima dos limites permitidos para descarga de efluentes. Outros autores que estudaram efluentes têxteis no mesmo local foram Akhtar et al. (2016b), onde detectaram concentrações de vários metais no efluente industrial, sendo Fe, Cr, As e Hg, os metais que excederam os limites especificados na localidade.

Khan e Malik (2018), ressaltam que os efluentes têxteis contribuem significativamente para a contaminação dos solos e da água, por apresentar, em sua composição, uma grande variedade de compostos orgânicos e vários metais pesados, como cromo, arsênio, mercúrio e zinco em quantidades superiores aos limites estabelecidos para descarga de efluentes. Esses metais, segundo Liang et al. (2013), migram e se transformam no solo ou poluem a água subterrânea, sendo absorvidos pelas plantas e eventualmente se acumulando no corpo humano.

A infiltração de águas residuais poluídas por metais pesados pode comprometer seriamente a qualidade do solo e das águas subterrâneas, uma vez que, quando liberados podem ou entrar imediatamente na cadeia alimentar, pela absorção vegetal, ou acompanhar o fluxo hídrico ao longo do perfil do solo até atingir o lençol freático (SOARES, 2004; REFAEY et al., 2017).

Sanyal, Kaviras e Saha (2015), determinaram a acumulação de Cr em água, sedimentos, plantas aquáticas, invertebrados e peixes em ecossistemas aquáticos que recebem efluentes das indústrias têxteis de teares manuais na região de Ranaghat-Fulia, na Bengala Ocidental, na Índia. Observaram alta concentração periódica de Cr na água dos dois corpos de água fechados. Em Hatta, no Paquistão Manzoor et al. (2006), avaliaram os níveis de metais pesados em efluentes têxteis, solo e águas subterrâneas e revelaram a contaminação de todos os meios com metais, dentre eles, zinco e cromo.

Os efluentes líquidos de fontes poluidoras de metais pesados apenas podem ser lançados nos corpos d'água se atender os padrões estabelecidos pela Tabela 3, de acordo com Conama 357/05.

Tabela 3 – Padrões de emissões de efluentes para alguns metais em corpos de águas segundo CONAMA 357/05.

Elemento	Limite CONAMA (mg/L)
Arsênio	0,5
Cromo (III)	1,0
Cromo (VI)	0,1
Cádmio	0,2
Chumbo	0,5
Níquel	2,0
Zinco	5,0

Fonte: CONAMA n. 357/2005.

Os elementos Zn e Cr foram encontrados em amostras de diferente efluentes têxteis acima dos limites permitidos de lançamento de efluentes, valores esses entre 0,94 e 4,6 mg/L de Cr, e entre 0,16 e 3,23 mg/L de Zn (MANZOOR et al., 2006; SANTOS, 2006; ALI; HAMEEDB; AHMED, 2009; AKHTAR et al., 2016b; CHANDANSHIVE et al., 2017; SINGH; RATHORE, 2018; CINPERI et al., 2019).

3.3 Semiárido e as camadas aluviais

De acordo com Cirilo (2008), o termo semiárido é normalmente usado para descrever o clima e as regiões onde ocorrem precipitações médias anuais entre 250 e 500 mm e cuja vegetação é composta prioritariamente por arbustos que perdem as folhas nos meses mais secos ou por pastagens que secam na época de estiagem.

A região do semiárido brasileiro é caracterizada por alta variabilidade temporal e espacial das chuvas e elevada evaporação, além da ocorrência de secas periódicas. A porção semiárida do Brasil, corresponde a mais de 10% do território brasileiro, e encontra-se quase que inteiramente contida no interior da Região Nordeste (GALVÃO et al., 2013).

A disponibilidade hídrica, que refere-se à quantidade de água efetivamente disponível para ser captada e usada, de forma duradoura ou permanente, é muito pequena nessas regiões. Por isso é importante a utilização de reservas, como barragens, cisternas e outras acumulações, para aumentar essa disponibilidade. Outra opção para armazenar água nas regiões semiáridas é nas camadas de aluvião, que acumulam sedimentos transportados pelas águas pluviais (BRAGA, 2016; BRITO et al., 2018).

A camada de aluvião é o acúmulo de areia de sedimentação, ao longo de milhares de anos, nos leitos dos cursos de águas intermitentes do semiárido. Essa acumulação ocorre devido a erosão dos solos e de seu transporte ao longo das calhas gerado pelas enxurradas nos períodos de chuva intensa (BRAGA, 2016). Essas enxurradas carregam cascalhos, argilas e areias, que são arrastados para dentro do leito do rio com maior ou menor vigor, a depender da intensidade da chuva, do relevo e da disponibilidade desse material sedimentar no solo. No período de seca, essa deposição praticamente não ocorre. Quando passa as chuvas, a maior parte do sedimento permanece no leito, sendo conhecido como areias de aluvião (ARAÚJO FILHO; CABRAL; SILVA, 2016).

Muitas áreas do mundo, principalmente regiões áridas e semiáridas, são caracterizadas por uma longa estação seca e uma curta estação chuvosa, com a produção de culturas nessas regiões dependendo principalmente da irrigação. No entanto, as fontes convencionais de água (fresca) de boa qualidade são escassas, principalmente devido à alta demanda do setor doméstico (EDELSTEIN; BEN-HUR, 2018). Como as camadas de aluviões assumem grande importância no contexto hídrico da região, por armazenar água, necessitam boa qualidade do solo e

consequentemente da água, para os indivíduos que dela utilizam. Caso essa qualidade seja alterada, há geração de impactos que limitam o seu uso (MARQUES; AGUIAR; SILVA, 2011; GALVÃO et al., 2013; ALVES et al., 2017).

A região do Alto do Capibaribe, situada no semiárido, apresenta escassez de água, e por isso, a população obtém água nos aquíferos aluvionais, utilizando de poços para o armazenamento. Esses aquíferos são utilizados para diversas atividades, como dessedentação de animais e para a pequena agricultura irrigada (CABRAL et al., 2016; MOLICA; VILAR, 2016). As areias de aluvião funcionam como uma grande cisterna, cuja tampa corresponde ao estrato superior seco, que impede a transmissibilidade da água, sendo que a água se acumula nos poros do leito arenoso e a camada de areia protege o lençol freático da insolação direta e da velocidade dos ventos reduzindo ou evitando as perdas por evaporação (VASCONCELOS, 2015).

As águas de aquíferos aluviais são utilizadas pela população do entorno, nos mais diversos usos, como citado por diversos autores (LOPES et al., 2013; ANDRADE et al. 2014; MONTEIRO; MONTENEGRO; MONTENEGRO, 2014; ALBUQUERQUE et al., 2015). A importância das aluviões no semiárido foi destacada por Almeida et al. (2004) que fizeram um levantamento da utilização de águas subterrâneas em aluviões no Agreste Pernambucano, demonstrando que essas águas são utilizadas para fins agrícolas, pecuários e humano.

3.4 Retenção e mobilidade de metais pesados no solo

A retenção de contaminantes ou a caracterização de sorção para uma interação específica contaminante do solo é realizada com base em testes de laboratório e com a ajuda de modelos matemáticos conhecidos como isotermas. (BURAGOHAIN et al., 2018). Essa retenção pode ser avaliada através do processo de adsorção, que se apresenta como um processo muito importante, pois auxilia na determinação da capacidade dos solos de responder à introdução desses poluentes nos sistemas do solo (MOUNI et al., 2009).

A descrição e análise dos processos de cinética e isoterma de adsorção são de suma importância para uma compreensão completa do mecanismo de sorção. A cinética de adsorção é uma questão importante para se obter uma visão profunda do mecanismo e da constante de taxa dos processos de adsorção que, com a análise das isotermas de sorção, fornecem informações úteis e obrigatórias para esses

processos. Para isso, é necessário ter equações confiáveis que possam prever o comportamento de espécies adsorventes (VAREDA; VALENTE; DURÃES, 2016).

Fonseca et al. (2009) é um exemplo de estudo que realizou o ensaio de cinética no estudo do cromo no solo. Para isso utilizaram uma concentração de 50 mg/L, nos intervalos de tempo 4, 16, 48, 92, 144, 192 e 240h, e ajustaram os dados à Equação de pseudo-primeira ordem, obtendo resultados satisfatórios. Já Zhou et al. (2018) observou que a sorção de Pb, em dois tipos de solos, segue o modelo cinético de pseudo-segunda ordem, utilizando tempos de 1 a 360min.

Mishra et al. (2017) estudaram a capacidade de sorção de metal em dois solos no distrito de Kachchh em Gujarat, na Índia, através de experimentos em batelada. Os experimentos em batelada foram conduzidos para identificar o tempo de equilíbrio, dosagem de adsorvente de equilíbrio e concentração de metal de equilíbrio. A cinética foi estudada usando equações de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem e isoterma foi estudada utilizando os modelos de *Langmuir*, *Freundlich* e Temkin. O estudo demonstrou que a equação de pseudo-segunda ordem ajustou-se bem em ambos os experimentos. Da mesma forma, ambos os solos se encaixam melhor na isoterma de *Freundlich* para adsorção de cobre e níquel.

Abdelwaheb et al. (2019) apresentaram o efeito do teor de argila do solo na retenção de quatro diferentes poluentes, chumbo, níquel, nitrato e fosfato, provenientes de atividades agrícolas, a fim de avaliar o risco que representam para as águas subterrâneas. Para isso, utilizaram diferentes modelos de isotermas de adsorção para avaliar o comportamento do poluente no solo.

Estudos são realizados para avaliar a adsorção de metais pesados no solo, utilizando a Equação de *Langmuir* para o ajuste dos resultados, como Souza, Chaves e Fernandes (2006), Gonçalves et al. (2013), Sipos et al. (2018), Abdelwaheb et al. (2019). A avaliação da adsorção de metais pesados no solo através da Equação de *Freundlich* foi estudada por autores como Xiao, Böttcher e Utermann (2015) e Abdelwaheb et al. (2019). No Quadro 1 é apresentado alguns estudos e as principais informações para realização do ensaio de isoterma de sorção utilizando-se os metais pesados Cr e Zn.

Quadro 1 – Estudos sobre isoterma de sorção e suas principais informações.

Referência	Forma Cr e Zn	Relação Solo/Solução	Agitação	Conc. de Zn (mg/L)	Conc. de Cr (mg/L)	Eletrólito Suporte
Oliveira et al. (2014)	Cloreto de Zinco	2g/10ml	24h 60rpm	0,1;0,2;0,5 ;1,0;5,0;10	-	Ca(NO ₃) ₂ 0,01 mol/L
Oliveira et al. (2010)	Sulfato de Zinco e de Cromo	5ml/50ml	24h	0,40; 94,80; 515; 2900; 6450	0,20; 92; 470; 1350; 2900	CaCl ₂ 2H ₂ O (0,01 mol/L)
Linhares et al. (2010)	Nitrato de Zinco	1g/25ml	16h	0; 10; 20; 30; 35; 40	-	CaCl ₂ 0,01 mol L ⁻¹
Souza; Chaves; Fernandes (2006)	Cloreto de Zinco	2g/20ml	2h	1; 2; 5; 10; 15; 30; 40; 50; 60; 70; 80; 90	-	0,01 M de NaCl
Bavaresco et al. (2017)	Nitrato de Cromo	1:10	20h	-	0; 5; 10; 15; 30; 40; 60; 80;120	-
Elbana et al. (2018)	Nitrato de Zinco	3g/30ml	24h	25; 50; 100; 150	-	Ca(NO ₃) ₂ 0,005 mol/L
Piri; Sepehr; Rengel (2019)	Sulfato de Zinco	2,5g/50ml	24 h 200rpm	0; 30; 60; 90; 120; 150; 200; 250; 300; 350; 400; 450	-	-

Fonte: Autor, 2019.

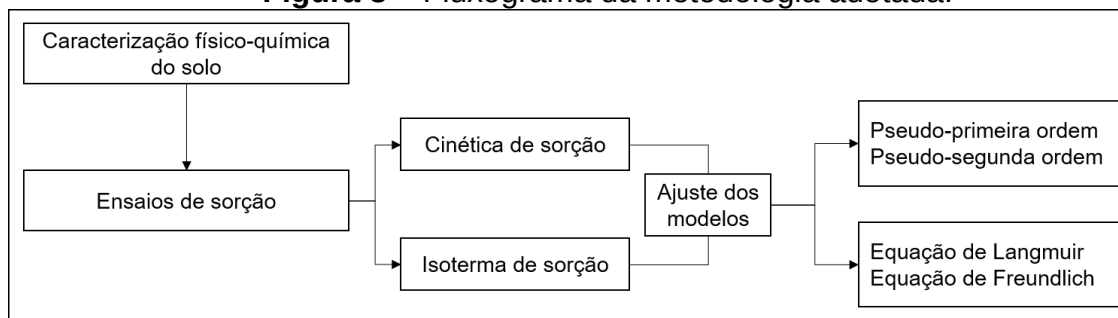
Dos trabalhos citados no Quadro 1, aqueles que utilizaram o ajuste Equação de *Freundlich* e tiveram bons ajustes foram Linhares et al. (2010), Oliveira et al. (2010), Oliveira et al. (2014), Bavaresco et al. (2017), Elbana et al. (2018) e Piri, Sepehr e Rengel (2019), e bons ajustes pela Equação de *Langmuir* foi observado por Linhares et al., (2010).

A maioria dos trabalhos citados utilizaram tempo de agitação, no ensaio de isoterma, de 24 horas sendo considerado tempo suficiente para o equilíbrio.

4 METODOLOGIA

As etapas metodológicas estão apresentadas na Figura 3.

Figura 3 – Fluxograma da metodologia adotada.



Fonte: Autor, 2019.

4.1 Caracterização da área de estudo

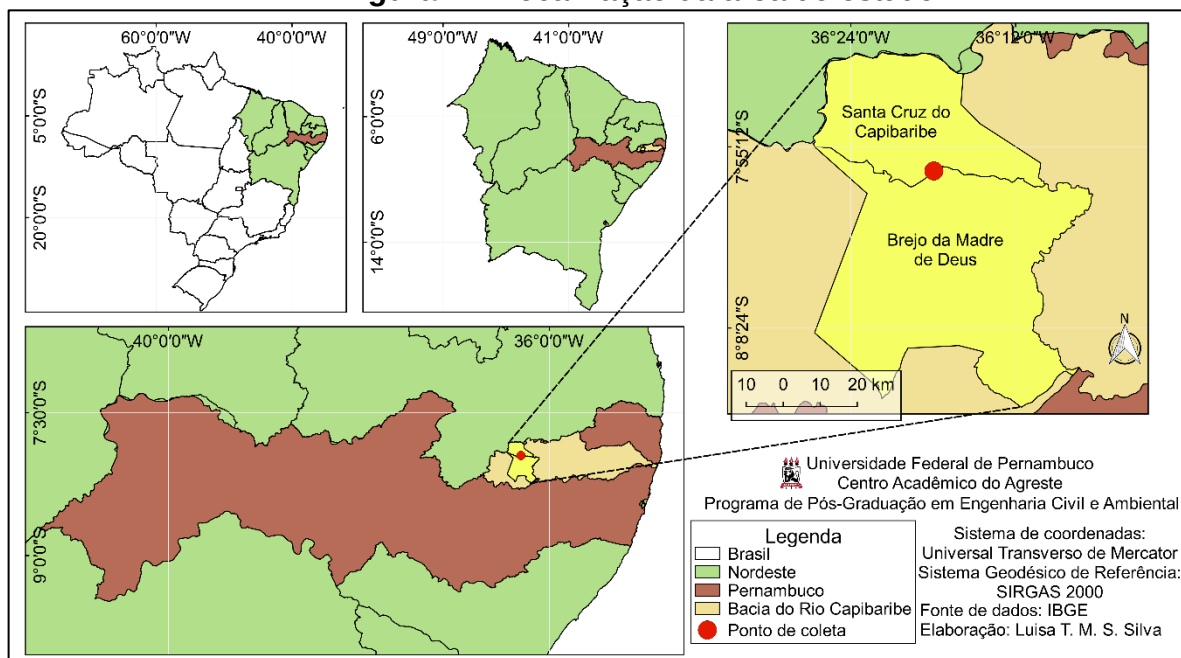
A área onde retirou-se as amostras de solo está inserida no Alto do Capibaribe, que compreende a área mais elevada da bacia do Rio Capibaribe. O ponto de coleta das amostras situa-se na coordenada geográfica 7°56'57.6"S – 36°17'57.2"W, compreendida entre os municípios de Santa Cruz do Capibaribe e Brejo da Madre de Deus, no estado de Pernambuco, como observado na Figura 4.

A bacia do Capibaribe pode ser dividida em três macrozonas, identificadas como Alto, Médio e Baixo Capibaribe. O Alto Capibaribe, situado no Agreste Pernambucano, apresenta déficit hídrico, em que a quantidade anual de chuvas é insuficiente para alimentar os mananciais e atender aos usos múltiplos da água. O trecho do Alto Capibaribe abrange quatro municípios, além dos citados anteriormente, inclui-se os municípios Poção e Jataúba. No Alto Capibaribe, o solo é pedregoso e raso, e a pluviosidade é baixa, predominando-se as nascentes temporárias, sendo ativas em curto período do ano (BRAGA et al., 2015).

O município de Santa Cruz do Capibaribe é uma região semiárida. Em 2010 possuía uma população de 87.582 habitantes e população estimada de 105.936 para o ano de 2018 (IBGE, 2010). Ainda, segundo o IBGE (2010), o município Brejo da Madre de Deus possuía uma população de 45.180 habitantes em 2010, e uma população estimada de 50.249 para o ano de 2018. Segundo IBGE (2018) os

municípios Santa Cruz do Capibaribe e Brejo da Madre de Deus possuem área territorial de 335,309 km² e 762,345 km², respectivamente.

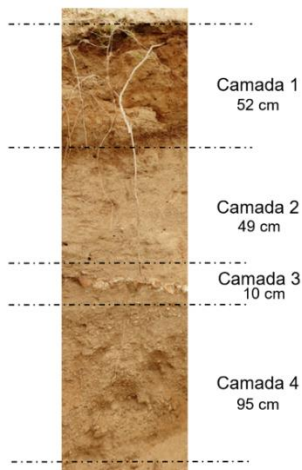
Figura 4 – Localização da área do estudo



Fonte: Autor, 2019.

A Figura 5 demonstra o perfil de solo de retirada das amostras de solo para utilização nos ensaios da presente pesquisa. A Camada 1 (CM1), representa a camada superficial, com espessura máxima de 52 cm, a Camada 2 (CM2) com espessura média de 49 cm, a Camada 3 (CM3) com espessura média de 10 cm, e a Camada 4 (CM4) com espessura média de 95 cm.

Figura 5 – Perfil do depósito aluvial de retirada das amostras de solo.



Fonte: Santos Neto (2019)

Os solos das camadas 1 e 4 foram utilizados para os ensaios de cinética e Isoterma de sorção, por serem as camadas que apresentam maior e menor teor de argila, respectivamente.

4.2 Caracterização do solo

O solo utilizado nesta pesquisa foi caracterizado por Rabelo (2018), onde as amostras de solo foram secas ao ar, destorroadas, homogeneizadas, submetidas ao quarteamento e em seguida peneiradas em malha de 2 mm, para separação de materiais indesejáveis e obtenção de Terra Fina Seca ao Ar (TFSA).

As análises físico-químicas realizadas por Rabelo (2018) para a caracterização do solo foram: granulometria, pH em água e em KCl, quantidade de matéria orgânica (MO), Carbono orgânico (CO), superfície específica, Capacidade de Troca Catiônica (CTC), determinação das frações de metais por meio da Fluorescência de Raios – X por Dispersão de Energia (EDXRF), e densidade da partícula. A caracterização física e química do solo pode ser observada na Tabela 4.

Na Tabela 4 observa-se que o pH da CM1 é maior do que CM2, assim como a quantidade de matéria orgânica. Verifica-se que o pH em água variou de altamente alcalino, na superfície (8,26) à fracamente ácido na CM4 (6,89). De acordo com Santos Neto (2019), os valores de V indicam que ambas as camadas apresentam-se como solos férteis, pois são valores acima de 50%. A baixa CTC do solo da CM4 é justificada pela sua baixa quantidade da fração argila e baixo pH (OLIVEIRA et al., 2014).

Tabela 4 – Caracterização física e química do solo
Camadas

	CM 1	CM 4
Areia %	82,42	99,86
Silte %	10,55	0,14
Argila %	7,03	0
Classe Textural	Areia Franca	Areia
Superfície Específica (m²/g)	3,754	3,324
pH em água	8,26	6,89
pH em KCl	6,87	5,85

Média (CO) (%)		1,26	1,05
Média (MO) (%)		2,17	1,82
Bases Trocáveis (cmolc/dm³)	Ca	2,70	0,80
	Mg	1,80	1,00
	Na	2,40	0,60
	K	0,10	0,07
	Al	0,00	0,00
	H	0,41	0,33
Soma de Bases S (cmolc/dm³)		7,0	2,5
CTC (cmolc/dm³)		7,4	2,8
Saturação por Bases V (%)		94	88

Fonte: Rabelo (2018); Santos Neto (2019).

Na Tabela 5 são mostrados os teores de metais das duas camadas de solo e os valores de referência para cada elemento.

Tabela 5 – Valores obtidos e certificados (mg.kg⁻¹) e suas respectivas incertezas expandidas em nível de 95% de confiança dos elementos químicos determinados nos materiais de referência SRM 2709 analisado por EDXRF.

	Valores certificados (mg kg⁻¹)	Valores obtidos em mg kg⁻¹	
		CM1	CM4
Mn	538 ± 17	231 ± 29	97 ± 27
Fe	35000 ± 1100	13897 ± 445	7133 ± 442
Ni	88 ± 5	9 ± 4,9	5 ± 5
Zn	106 ± 3	25 ± 7	8 ± 7
Pb	18,9 ± 0,5	32 ± 12	32 ± 10
Sr	231 ± 2	409 ± 6	375 ± 6

Fonte: Rabelo (2018); Santos Neto (2019).

4.3 Ensaios de sorção

Os ensaios de sorção foram realizados através da técnica de batelada (Batch), no Laboratório de Engenharia Ambiental (LEA), no Centro Acadêmico do Agreste da UFPE. As soluções foram preparadas separadamente contendo os metais Zinco e

Cromo, nas formas de Nitrato de Zinco ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e Dicromato de Potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), respectivamente. Para a leitura da concentração de cada metal nas amostras, foi utilizado o aparelho de espectrometria de absorção atômica (AAS), sendo as leituras realizadas no Instituto Nacional do Semiárido (INSA).

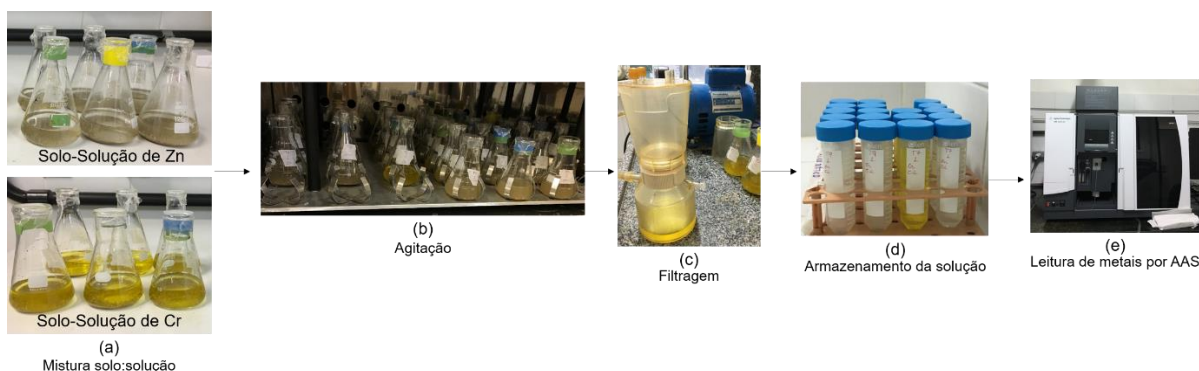
4.3.1 Cinética de sorção

A solução de Zinco foi preparada a uma concentração inicial de 60mg/L, colocando-se 0,5459g de Nitrato de Zinco em 2L de água destilada. A solução de Cromo foi preparada a uma concentração inicial de 4,6mg/L, colocando-se 0,0260g de Dicromato de Potássio em 2L de água destilada. Para o preparo de cada solução também foi adicionado CaCl_2 com 0,01mol/L como eletrólito suporte. Essa concentração de 4,6mg/L de Cr foi encontrado em efluentes de indústrias têxteis da região em estudo por Santos (2006).

Para realização do ensaio de cinética de sorção utilizou-se uma relação solo-solução de 1:10. Onde, misturou-se 5g de solo com 50 ml da solução, de Zn ou Cr, assim como utilizado por alguns autores (SOUZA; CHAVES; FERNANDES, 2006; OLIVEIRA et al., 2010; BAVARESCO et al., 2017; ELBANA et al., 2018), como visto na Figura 6a. Nesse ensaio foram utilizadas as camadas 1 e 4 do solo, para avaliar o tempo de equilíbrio dos contaminantes no solo. Então, para cada camada, os erlenmeyer com a mistura solo-solução foram agitados em uma mesa agitadora a 200 rpm e a 25°C (Figura 6b) nos tempos de 0, 2, 4, 8, 10, 12, 16, 24, 36 e 48h, em três repetições para cada tempo.

Depois de agitadas, as misturas foram filtradas em membranas de 0,45 μm (Figura 6c). Após a filtragem do sobrenadante, as alíquotas foram transferidas para frascos e armazenadas sob refrigeração, até o momento da determinação da concentração do metal em solução pela técnica de AAS. Para o correto armazenamento das amostras, adicionou-se ácido nítrico às soluções (Figura 6d), até essas atingirem $\text{pH} < 2$ (APHA, 2005).

Figura 6 – Esquema de realização do ensaio de sorção



Fonte: Autor, 2019.

A partir das leituras e obtenção dos valores das concentrações, as curvas da cinética de sorção foram ajustadas para os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, a partir das Equações 5 e 7.

Após o ajuste desses dois modelos, foi realizado uma análise estatística para determinar qual dos modelos melhor se ajustou aos dados. Para isso foram analisados através dos parâmetros: fator de determinação (R^2), Erro quadrático médio (EQM), razão de desvios (RD), eficiência de modelagem (EM) e o coeficiente de massa residual (CMR), de acordo com as Equações 14, 15, 16 e 17.

$$EQM = \left(\frac{\sum_{i=1}^N (T_i - M_i)^2}{N} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{100}{M} \quad (14)$$

$$RD = \frac{\sum_{i=1}^N (M_i - M)^2}{\sum_{i=1}^N (T_i - M)^2} \quad (15)$$

$$EM = \frac{\sum_{i=1}^N (M_i - M)^2 - \sum_{i=1}^N (T_i - M_i)^2}{\sum_{i=1}^N (M_i - M)^2} \quad (16)$$

$$CMR = \frac{\sum_{i=1}^N M_i - \sum_{i=1}^N T_i}{\sum_{i=1}^N M_i} \quad (17)$$

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

4.3.2 Isoterma de sorção

Os ensaios de isotermas de sorção foram realizados em triplicata para as camadas 1 e 4 do solo. A mistura solo-solução foi utilizada com 5 g de solo e 50 ml da solução. Na isoterma variou-se as concentrações das soluções de Zn e Cr para

agitação no tempo de equilíbrio encontrado no ensaio da cinética. As concentrações utilizadas foram 0; 5; 10; 30; 50; 60; 70; 90 mg/L, para o Zn, e 0; 2; 3; 5; 10; 20; 30; 40 mg/L, para o Cr, baseadas nos intervalos utilizados em outros estudos para o Zn (LINHARES et al., 2010; ELBANA et al., 2018; PIRI; SEPEHR; RENGEL, 2019) e Cr (BAVARESCO et al., 2017).

Para as diferentes camadas de solo e metais pesados estudados, foram obtidas as concentrações adsorvidas para cada valor de C_i . As concentrações do Zn e Cr adsorvida nos solos estudados são obtidas a partir da Equação 18.

$$S = (C_i - C_e) * FD \quad (18)$$

Onde,

S: concentração do metal sorvido no solo[mg/kg];

C_o : concentração inicial do metal colocada em contato com o solo [mg/L];

C_e : concentração do metal após o equilíbrio [mg/L];

FD: fator de diluição, considerando a relação solução/solo, ou seja, $FD = 50/5 = 10$.

Foi determinado, para as diferentes camadas de solo, as concentrações adsorvidas para cada valor de C_i . Os resultados obtidos nesse ensaio foram plotados a partir da concentração de equilíbrio (C_e) versus quantidade de metal adsorvido (S). A partir disso, permitiu-se assim, o ajuste das isotermas de sorção pelos modelos lineares, de *Freundlich* e de *Langmuir* através do auxílio do *software* SigmaPlot, e a partir das Equações 8, 9, 10, 11, 12 e 13. O SigmaPlot foi utilizado para estimar, por análise de regressão não linear das isotermas, as quantidades de Zinco e de Cromo adsorvidos pelos solos. Depois do ajuste dos modelos, foi selecionado o mais adequado de acordo com o coeficiente de determinação (R^2), ou seja, aqueles valores que mais se aproximam de 1.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

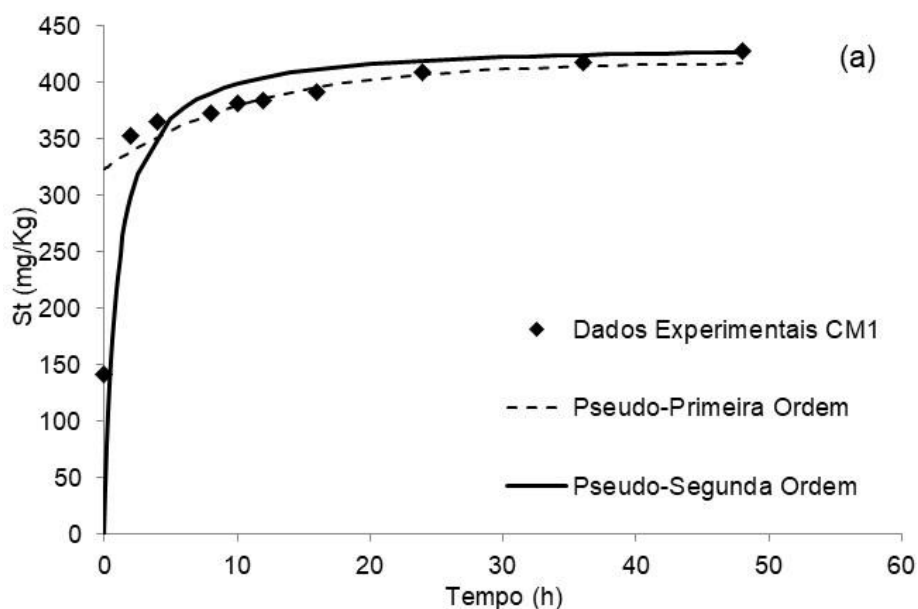
5.1 Ensaios de sorção

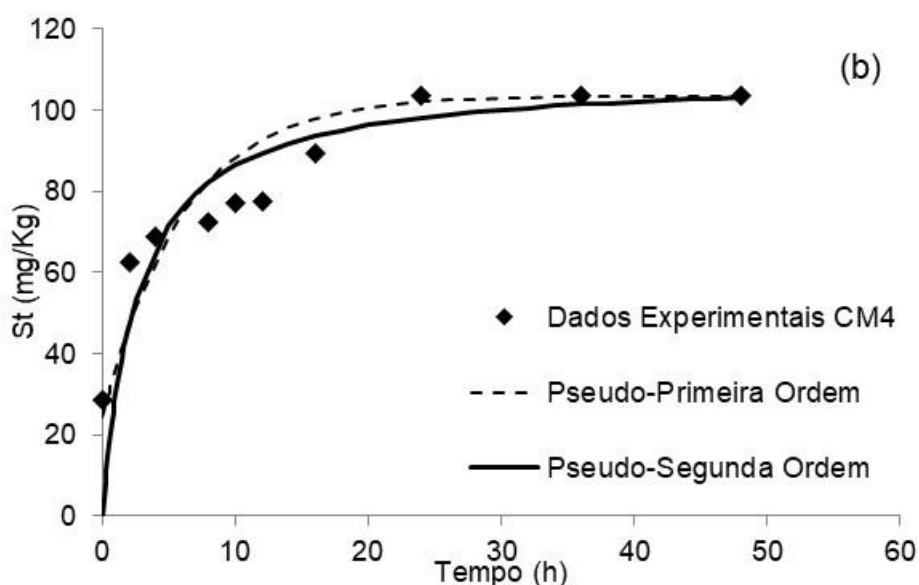
5.1.1 Cinética de sorção

O experimento de cinética de sorção foi conduzido para determinar o tempo em que a sorção de Zn e Cr atinge o equilíbrio no solo. A cinética de sorção e o ajuste dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem podem ser observados nas Figuras 7 e 8.

Na Figura 7 é demonstrada a cinética de sorção para o Zn, onde observa-se que a sorção desse atingiu o equilíbrio após 24h de interação, tanto para a camada 1 (Figura 7a) quanto para a camada 4 (Figura 7b). Esse mesmo tempo de equilíbrio foi utilizado por outros autores, como Casagrande, Soares e Mouta (2008), Oliveira et al. (2010), Oliveira et al. (2014), Elbana et al. (2018), e Piri, Sepehr e Rengel (2019).

Figura 7 – Ajustes de primeira e segunda ordem da cinética de sorção do Zinco para os solos das camadas 1 (a) e 4 (b).





Outro aspecto importante a destacar é a diferença da capacidade que as diferentes camadas de solo têm em adsorver o Zinco. Onde, na Figura 7a, a CM1 apresenta adsorção máxima de $427,3 \text{ mg.kg}^{-1}$ e a CM4 (Figura 7b) adsorção máxima de $103,5 \text{ mg.kg}^{-1}$.

Esse resultado pode ser explicado pelas características do solo mostradas nas Tabelas 4 e 5, onde a CM1 possui maior quantidade de matéria orgânica, CTC, pH, teores de argila, Ca e Fe ($2,17\%$; $7,4 \text{ cmolc/dm}^3$; $8,26$; $7,03\%$; $2,7 \text{ cmolc/dm}^3$ e 13897 mg/kg , respectivamente) do que a CM4 ($1,82\%$; $2,8 \text{ cmolc/dm}^3$; $6,89$; 0% ; $0,8 \text{ cmolc/dm}^3$ e 7133 mg/kg), apresentando assim maior capacidade de sorção de Zn pelo solo. Já que, características como CTC, pH, teor de matéria orgânica, (KADER et al., 2015; ELBANA et al., 2018), argila, carbonatos de cálcio (PIRIA; SEPEHRA; RENGEL, 2019), e óxidos de ferro (SIPOS et al., 2018) afetam fortemente a sorção de Zn pelo solo, ou seja, quanto maior forem os valores dessas características, maior a sorção desse e menor sua mobilidade no meio.

A Tabela 6 apresenta os parâmetros estatísticos dos ajustes de primeira e segunda ordem para o Zinco.

Tabela 6 – Parâmetros estatísticos dos ajustes de primeira e segunda ordem para o Zinco.

	Modelo	EQM	RD	EM	CMR
CM1	1° Ordem	15,911	5,383	0,441	-0,038
	2° Ordem	13,608	0,392	0,591	0,032
CM4	1° Ordem	11,779	0,73	0,823	-0,023
	2° Ordem	15,253	0,528	0,704	0,0241

A partir dos dados estatísticos mostrados na Tabela 6, o modelo de segunda ordem se ajusta melhor para a CM1, enquanto que para a CM4 o melhor ajuste foi do modelo de primeira ordem, visto que o Erro Quadrático Médio (EQM) foi menor para esse modelo, a eficiência de modelagem (EM) se aproximou da unidade e o coeficiente residual de massa (CMR) ficou mais próximo de zero. Porém quando analisa-se qual modelo melhor se ajustou a partir da Tabela 7, percebe-se que para a CM1 os resultados condizem com os mostrados na Tabela 6, que será discutido posteriormente. Já para a CM4, de acordo com a Tabela 7, o modelo com melhor ajuste foi o de segunda ordem, já que o valor R^2 foi mais próximo de 1 e o S_e ajustado se aproximou mais do real, o que segundo Peng et al. (2018) esse valor deve ser próximo ao real, e caso não seja o modelo não é adequado.

Na Tabela 7 são apresentados os parâmetros dos ajustes aos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para o Zn. Observa-se um melhor ajuste ao modelo de pseudo-segunda ordem uma vez que, os valores de capacidade de sorção em equilíbrio estimados por esse modelo (434,783 mg.kg⁻¹ e 108,696 mg.kg⁻¹ para CM1 e CM4 respectivamente) aproximaram-se mais aos valores experimentais para ambas as camadas em estudo, do que aqueles estimados pelo modelo de pseudo-primeira ordem. Fato esse confirmado também pelo valor de R^2 que se aproximou mais do valor de 1 no modelo de pseudo-segunda ordem para as duas camadas.

Tabela 7 – Parâmetros para cinética de sorção de Zinco para CM 1 e CM 4.

		CM 1	CM 4
Modelo de pseudo-primeira ordem	k_1 (h ⁻¹)	0,0894	0,1665
	S_{e1} (mg.kg ⁻¹)	94,43	79,16
	R^2	0,5961	0,8322
Modelo de pseudo-segunda ordem	k_2 (kg.h ⁻¹ .mg ⁻¹)	0,0025	0,0036
	S_{e2} (mg.kg ⁻¹)	434,783	108,696
	R^2	0,9988	0,9906

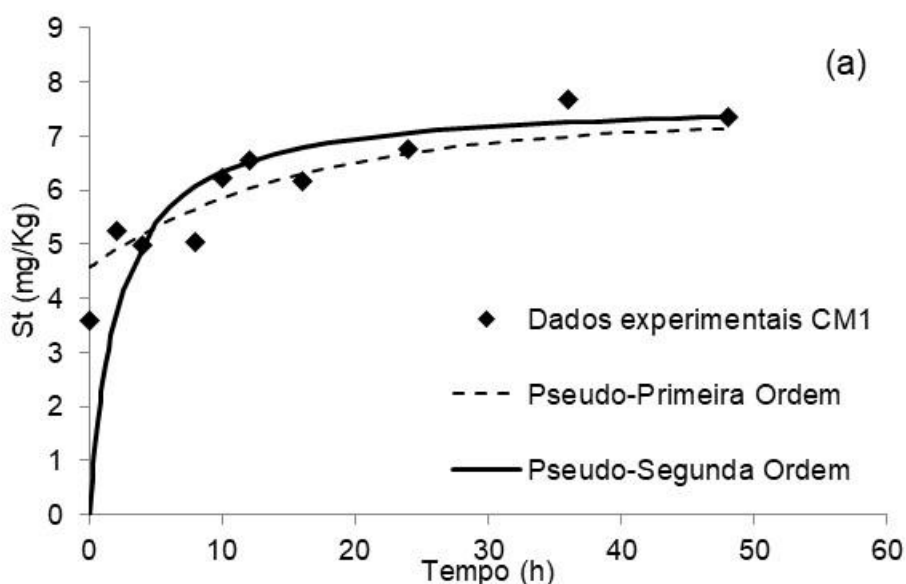
S_{e1} e S_{e2} : Valores das capacidades de sorção em equilíbrio; k_1 e k_2 : Taxas constante de sorção; R^2 : Coeficientes de determinação. Fonte: Autor, 2020.

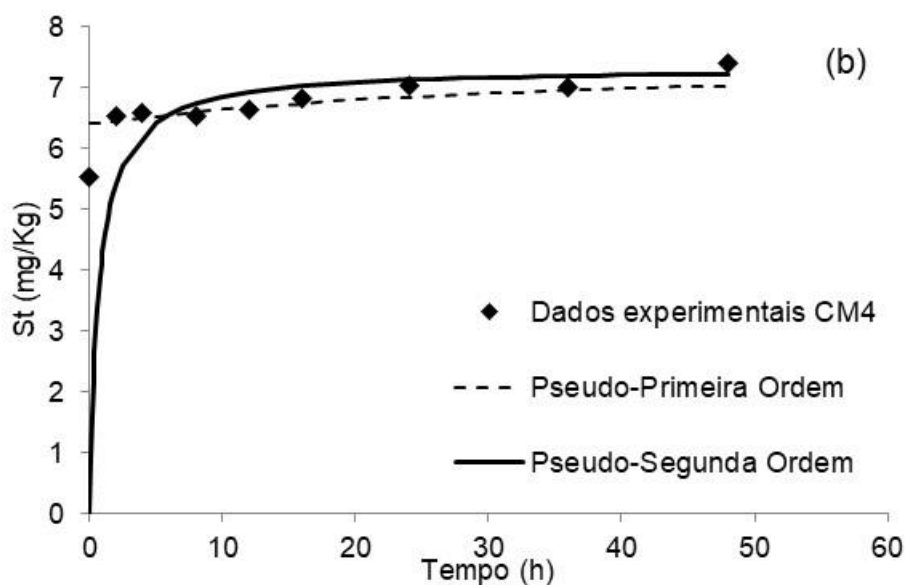
Na Figura 8a é demonstrada a cinética de sorção do Cr na camada 1, onde observa-se que os dados experimentais de sorção apresentaram-se meio confusos

ao início do processo. O tempo para Cr atingir o equilíbrio na CM1 (Figura 8a) não ficou evidentemente claro, e na CM4 (Figura 8b) o equilíbrio foi atingido às 10h de agitação. Porém foi adotado um tempo de 24 horas, como utilizado por Oliveira et al. (2010) como o tempo em que o Cr atingiu o equilíbrio de sorção em solo. Ainda, na Figura 8, também observa-se que as capacidades de sorção do Cr no solo foram de $7,6 \text{ mg.kg}^{-1}$ e $7,4 \text{ mg.kg}^{-1}$ para CM1 e CM4, respectivamente. Apesar de pouca diferença entre esses valores, a CM1 tende a ter uma maior sorção do Cr por apresentar maior porcentagem de argila e teor de carbono orgânico, já que, segundo Lemke-de-Castro et al. (2010), esse elemento possui correlação positiva com essas duas características do solo. Os autores destacaram em seu estudo menor sorção de Cr no solo que apresentava maior porcentagem de areia.

Destaca-se ainda, que a sorção do Cr ocorreu rapidamente, logo nas primeiras horas do ensaio, principalmente na CM4 (Figura 8b). Porém, observa-se que a sorção do Cr não variou muito ao longo do ensaio, visto que os valores ficaram entre $3,6 \text{ mg.kg}^{-1}$ e $7,6 \text{ mg.kg}^{-1}$ para a CM1, e $5,5 \text{ mg.kg}^{-1}$ e $7,6 \text{ mg.kg}^{-1}$ para a CM4.

Figura 8 – Ajustes de primeira e segunda ordem da cinética de sorção do Cromo para os solos das camadas 1 (a) e 4 (b).





A Tabela 8 apresenta os parâmetros estatísticos dos ajustes de primeira e segunda ordem para o Cromo.

Tabela 8 – Parâmetros estatísticos dos ajustes de primeira e segunda ordem para o Cromo.

	Modelo	EQM	RD	EM	CMR
CM1	1° Ordem	8,250	2,010	0,825	0,004
	2° Ordem	21,896	0,291	-0,234	0,058
CM4	1° Ordem	4,9112	5,501	0,5531	-0,002
	2° Ordem	28,343	0,046	-13,89	0,1031

A partir dos dados estatísticos mostrados na Tabela 8, o modelo de primeira ordem se ajusta melhor para as duas camadas, visto que o Erro Quadrático Médio foi menor para esse modelo, a eficiência de modelagem se aproximou da unidade e o coeficiente residual de massa ficou mais próximo de zero. Porém, quando se analisa a capacidade de sorção em equilíbrio (S_e) de Cr nas duas camadas, mostrada na Tabela 9, percebe-se que o modelo de pseudo-primeira ordem não foi eficiente para estimar esses valores, visto que estimaram valores de $2,68 \text{ mg.kg}^{-1}$ e $0,75 \text{ mg.kg}^{-1}$ para as camadas 1 e 4, respectivamente, quando na verdade esses valores deveriam se aproximar dos valores reais ($7,6 \text{ mg.kg}^{-1}$ e $7,4 \text{ mg.kg}^{-1}$ para CM1 e CM4, respectivamente). E segundo, Peng et al. (2018), caso esses valores sejam menores

que os valores experimentais o modelo cinético é considerado inadequado para descrever a sorção.

Na Tabela 9 são apresentados os parâmetros dos ajustes aos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para o Cr. Observa-se um melhor ajuste ao modelo de pseudo-segunda ordem uma vez que, os valores de capacidade de sorção em equilíbrio estimados por esse modelo ($7,7 \text{ mg.kg}^{-1}$ e $7,3 \text{ mg.kg}^{-1}$ para CM1 e CM4, respectivamente) aproximaram-se mais aos valores experimentais para ambas as camadas em estudo, do que aqueles estimados pelo modelo de pseudo-primeira ordem. Fato esse confirmado também pelo valor de R^2 que se aproximou mais do valor de 1 no modelo de pseudo-segunda ordem para as duas camadas. Com base nesses resultados de R^2 e S_e , assim como analisados por Peng et al. (2018), o modelo cinético de pseudo-segunda ordem ajusta-se melhor aos dados experimentais do que o modelo cinético de pseudo-primeira ordem.

Tabela 9 – Parâmetros para cinética de sorção de Cromo para CM 1 e CM 4.

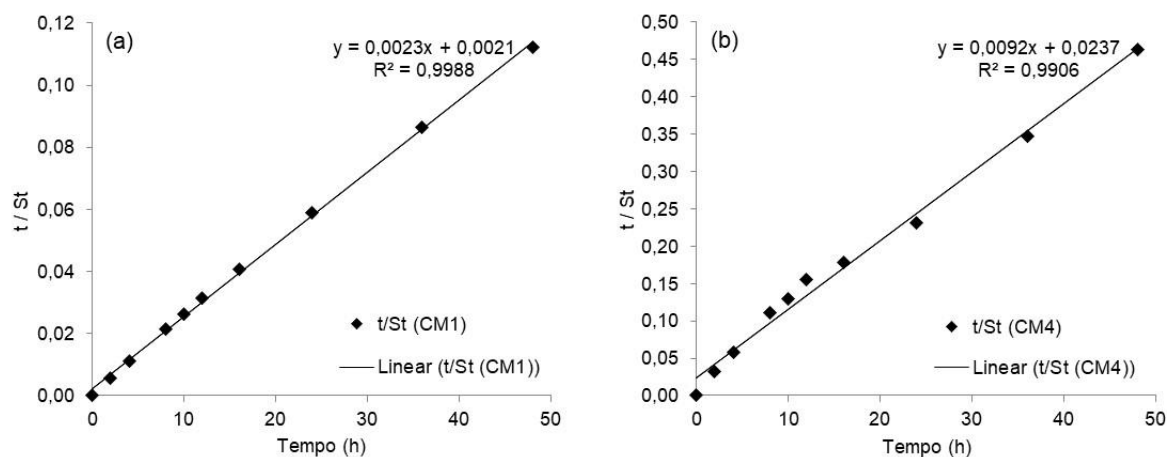
		CM 1	CM 4
Modelo de pseudo-primeira ordem	$k_1 (\text{h}^{-1})$	0,0647	0,0375
	$S_{e1} (\text{mg.kg}^{-1})$	2,68	0,75
	R^2	0,9122	0,5689
Modelo de pseudo-segunda ordem	$k_2 (\text{kg.h}^{-1}.\text{mg}^{-1})$	0,0617	0,1924
	$S_{e2} (\text{mg.kg}^{-1})$	7,6805	7,3314
	R^2	0,9913	0,9982

S_{e1} e S_{e2} : Valores das capacidades de sorção em equilíbrio; k_1 e k_2 : Taxas constante de sorção; R^2 : Coeficientes de determinação. Fonte: Autor, 2020.

Outros autores relataram melhores ajustes ao modelo de pseudo-segunda ordem em estudos envolvendo a biosorção de Cr e Zn, como Peng et al. (2018) que encontraram valores de R^2 igual a 0,997 e 0,999 para o ajuste da sorção de Cr e Zn, respectivamente, em casca de milho. Schwantes et al. (2015) encontraram valores de R^2 entre 0,99 e 1 para o ajuste da sorção de Zn em diferentes resíduos da agroindústria da mandioca. Todos esses autores, além de observarem o melhor ajuste pelo coeficiente de determinação, também avaliaram pela maior proximidade de S_e ajustados aos valores experimentais.

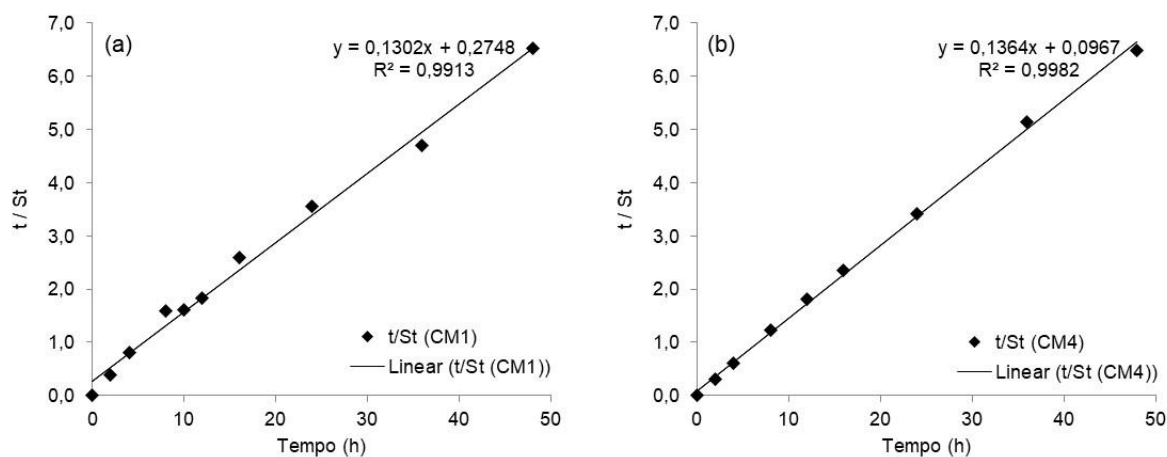
A Figura 9 apresenta o gráfico de t/St versus t que representa a aplicabilidade do modelo de segunda ordem do Zn para as duas camadas.

Figura 9 – Ajuste ao modelo pseudo-segunda ordem para o Zinco – CM 1 (a) e CM 4 (b).



A Figura 10 apresenta o gráfico de t/St versus t que representa a aplicabilidade do modelo de segunda ordem do Cr para as duas camadas.

Figura 10 – Ajuste ao modelo pseudo-segunda ordem para o Cromo – CM 1 (a) e CM 4 (b).



5.1.2 Isoterma de sorção

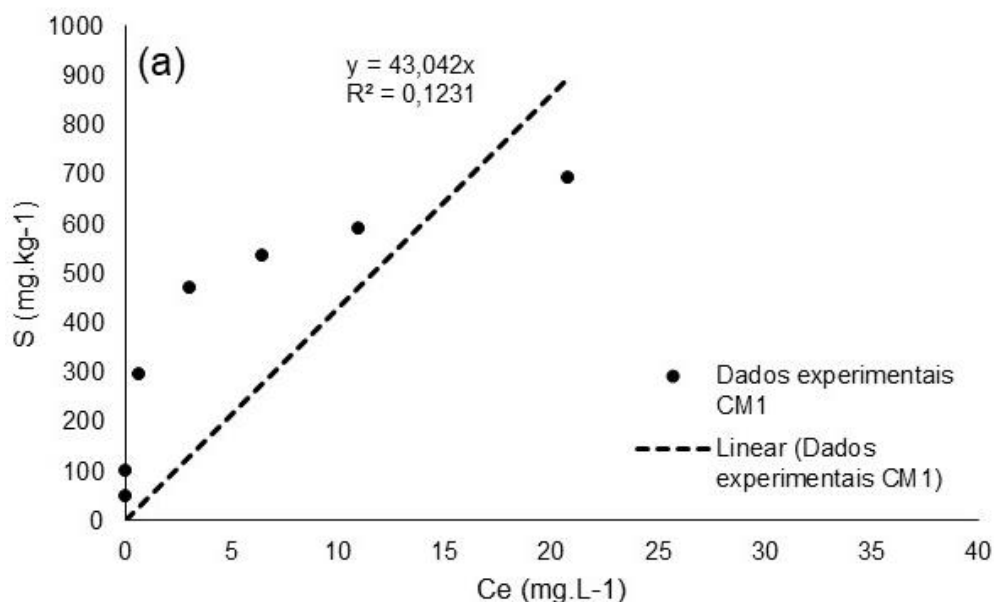
A Figura 11 apresenta o ajuste linear para a isoterma de sorção do Zn, nas camadas 1 (Figura 11a) e 4 (Figura 11b). Observa-se, a partir do coeficiente de

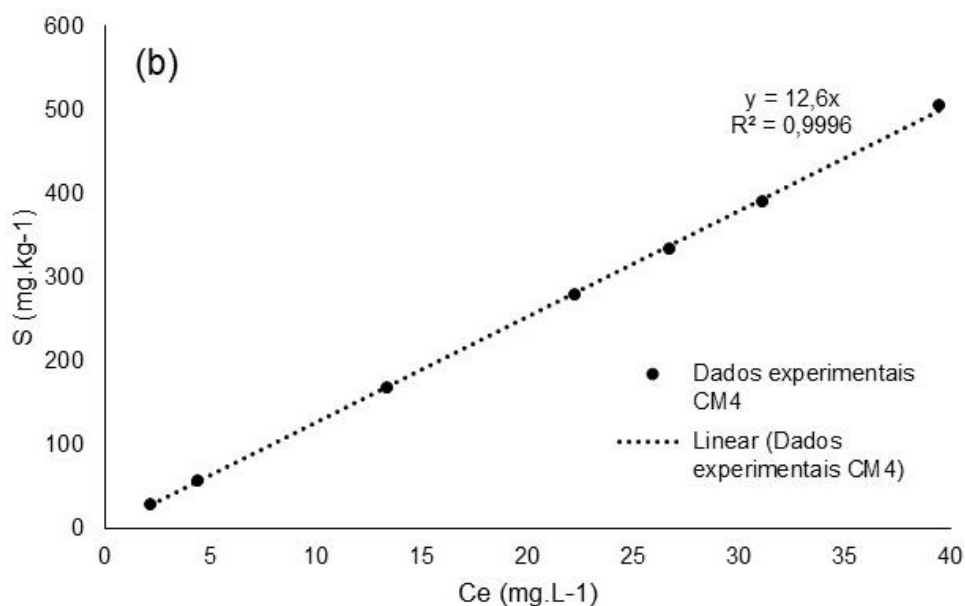
determinação, que o ajuste da isoterma a partir da forma linear é considerado satisfatório para CM4, já que seu valor é igual a 0,9996, e insatisfatório para CM1, com valor igual a 0,1231.

Na Figura 11a observa-se que nas concentrações iniciais a maior parte do zinco adicionado aos solos foi adsorvido, assim como relatado por Linhares et al., (2010), que afirma que em baixas concentrações, de até 20mg/L há uma forte afinidade dos constituintes dos solos com esse metal pesado.

A partir da Figura 11b observa-se que a adsorção de Zn aumentou, linearmente, com o aumento da concentração inicial desse elemento, na CM4. Esse comportamento linear (isotermas do tipo C) para a sorção de Zn em solos também foi encontrado por Casagrande, Soares e Mouta (2008) e Lopes et al. (2014). Esse tipo de isoterma, de acordo com Casagrande, Soares e Mouta (2008), não era esperado, pois mostra que a disponibilidade de locais para adsorção permaneceu constante, independentemente da concentração inicial de Zn. Já para a CM1 (Figura 11a) a adsorção de Zn não apresentou comportamento linear.

Figura 11 – Ajuste linear para a isoterma de sorção do Zinco – Camada 1 (a) e Camada 4 (b).

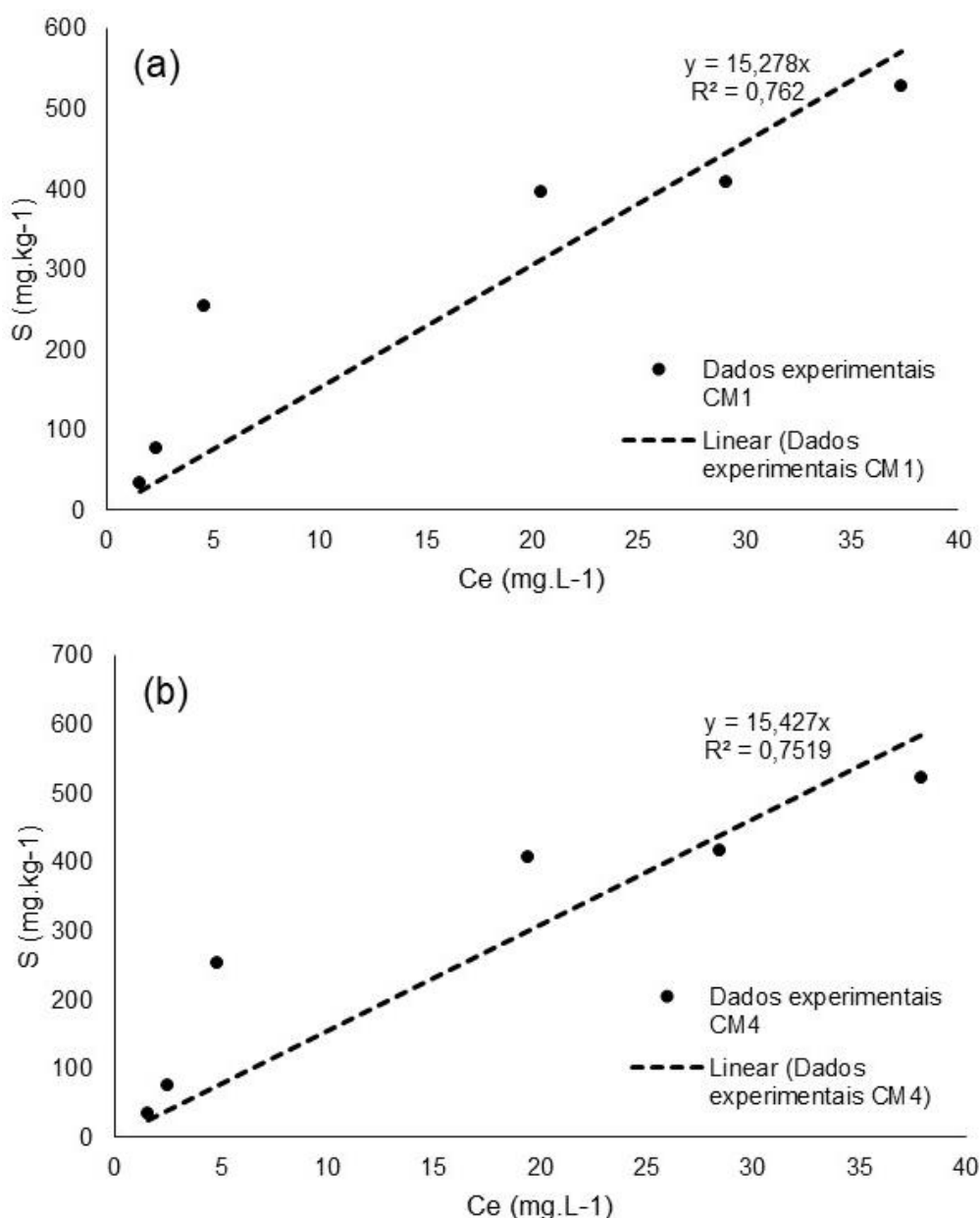




De acordo com Oliveira et al. (2014) o fator de partição de isoterma linear de sorção (K_d), que reflete a energia de ligação, demonstra a afinidade dos sítios de adsorção pelos elementos avaliados. Nesse estudo, os autores observaram que os metais pesados avaliados possuem alta fixação no solo, o que reduz sua movimentação e disponibilização para o ambiente. Dentre esses metais, destaca-se o Zn, que apresentou valores de K_d entre 9,2 e 10,7 para os diferentes solos estudados, destacando-se como uma menor tendência a ser lixiviado. Esses valores se aproximam aos valores encontrados no presente estudo, que para o Zn foi encontrado um valor de K_d igual a 12,6 para a CM4 (Figura 11b), assim como o valor de 13,09 encontrado por Elbana et al. (2018) que para um solo com características semelhantes à CM4.

A Figura 12 apresenta o ajuste linear para a isoterma de sorção do Cr, nas camadas 1 (Figura 12a) e 4 (Figura 12b). Observa-se, a partir do coeficiente de determinação, que o ajuste da isoterma a partir da forma linear é considerado insatisfatório para ambas as camadas. Percebe-se ainda, que o comportamento da sorção de Cr em ambas as camadas foi semelhante.

Figura 12 – Ajuste linear para a isoterma de sorção do Cromo – Camada 1 (a) e Camada 4 (b).



Após o ajuste das isotermas de sorção aos modelos *Freundlich*, *Langmuir* e suas formas linearizadas, além do modelo linear obtêm-se os valores dos parâmetros de adsorção de cada modelo, apresentados na Tabela 10, os valores para Zn e Cr de ambas as camadas. São apresentados os parâmetros K_d , do ajuste linear, K_f e n , do ajuste de *Freundlich*, e K_L e S_m , do ajuste de *Langmuir*.

A partir dos resultados mostrados na Tabela 10 observa-se que para a sorção do Zn na CM1 os modelos de *Langmuir* e *Freundlich*, em todas suas formas, obtiveram bons ajustes, sendo o ajuste de *Freundlich* linear e o ajuste de *Langmuir* linear 2 os melhores entre os demais, por apresentarem R^2 superior a 0,98. Já para a CM4 os modelos melhores ajustados foram o Linear e de *Freundlich*, visto que apresentaram

R^2 bem próximos de 1. Por não apresentar bons ajustes no modelo de *Langmuir*, significa que a sorção máxima de Zn na CM4 não pode ser facilmente prevista e a saturação dos locais de sorção não é fácil de ocorrer (ROMAR-GASALLA et al., 2018).

Tabela 10 – Parâmetros de adsorção ajustados para as isotermas de sorção.

Modelo de ajuste	Parâmetros	Zinco		Cromo	
		CM1	CM4	CM1	CM4
Linear	K_d	43,0	12,6	15,28	15,43
	R^2	0,1231	0,9996	0,7620	0,7519
Freundlich Ajuste Linear	K_f (L.kg ⁻¹)	341,36	12,4205	40,09	36,81
	n	4,19	0,99	1,34	1,29
	R^2	0,9829	0,9999	0,8350	0,8452
Freundlich Ajuste Direto	K_f (L.kg ⁻¹)	348,5	11,53	74,32	73,48
	n	4,41	0,97	1,87	1,85
	R^2	0,9634	0,9998	0,9223	0,9237
Langmuir Ajuste Direto	K_L (L.kg ⁻¹)	1,05	-0,0012	0,09	0,08
	S_m	660,31	-9845,5	625,09	648,85
	R^2	0,9449	0,9999	0,9392	0,9492
Langmuir Ajuste Linear 1	K_L (L.kg ⁻¹)	1,45	-0,0001	-0,01	-0,02
	S_m	625,00	-256302	-1666,7	-1250,0
	R^2	0,9675	0,9999	0,9084	0,9286
Langmuir Ajuste Linear 2	K_L (L.kg ⁻¹)	1,25	-0,0004	0,04	0,04
	S_m	666,67	-32301	833,33	909,09
	R^2	0,9872	0,3655	0,7606	0,7265

Fonte: Autor, 2020.

Os ajustes realizados pelo modelo de *Langmuir* na sua forma direta e linearizada 1, para o Zn na CM4, apesar de obterem ótimos valores de R^2 , não são aplicáveis por apresentarem valores de K_L negativos. E, de acordo com Kiurski et al. (2011) e Kiurski et al. (2012), valores negativos de K_L , também obtidos em seus estudos, significam que o comportamento de adsorção dos sistemas testados não segue a hipótese da abordagem *Langmuir*, ou seja, esta não se aplica aos dados experimentais. Outro ajuste que, apesar de obter coeficiente de determinação bom, não é considerado por apresentar valores de K_L negativos é também do modelo de *Langmuir* linear 1, para a

sorção de Cr de ambas as camadas. Dentre as camadas estudadas, o Zn foi retido na CM1 com energia superior à força de retenção do Cr pelo modelo de *Langmuir*.

Ainda na Tabela 10, analisando os ajustes realizados para a sorção de Cr, percebe-se que para as duas camadas os melhores ajustes foram o de *Freundlich* direto (com R^2 de 0,9223 e 0,9237 para CM1 e CM4, respectivamente) e *Langmuir* direto (com R^2 de 0,9392 e 0,9492 para CM1 e CM4, respectivamente). O ajuste de *Freundlich* linear, apesar de apresentar menor R^2 (0,8350 e 0,8452 para CM1 e CM4, respectivamente) também pode ser considerado como um bom ajuste.

Analisando os parâmetros de *Langmuir*, os maiores valores de K_L observados para o Zn indicam que esse elemento possui maior energia de ligação do que o Cr. Quanto ao parâmetro S_m , constata-se que os valores são maiores para a adsorção de Cr no solo, apesar de apresentarem menor energia de ligação. O S_m indica que o Zn é adsorvido no solo até uma capacidade máxima de cerca de 660,6mg/kg na CM1, adsorção essa ocorrendo com maior energia de ligação (K_L entre 1,05 e 1,45) do que o Cr (K_L entre 0,04 e 0,09), que possui menor energia de ligação, mas maior capacidade máxima de adsorção (de até 833,3 e 909,1 para CM1 e CM4, respectivamente).

Analisando os valores dos parâmetros de *Freundlich*, n e K_f , encontrados no ajuste da sorção de Zn (Tabela 10), é possível afirmar que os valores mais baixos de n observados para a CM4 é devido à essa camada possuir menor valor de CTC do que a CM1, que apresenta maior valor de CTC e em consequência maiores valores de n . Esse fato pode ser confirmado em estudo realizado por Linhares et al. (2010), que afirmam que há correlação significativa entre os valores de CTC do solo e dos valores de n no ajuste de *Freundlich* à sorção de Zn. Outra propriedade do solo que possui correlação significativa com os valores de n e K_f , segundo os autores, é o pH. Quanto maior o pH do solo, maiores valores de K_f e n são encontrados no ajuste de *Freundlich*.

Os valores de K_f permitem identificar a capacidade de um solo em reter determinado soluto, e quanto maior for o valor desse, maior a capacidade adsorptiva (ALCÂNTARA; CAMARGO, 2001). Os valores desse parâmetro, para Zn e Cr, foram maiores na CM1, por apresentar pH maior que a CM4, relação essa encontrada por Bavaresco et al. (2017), que encontraram maiores valores desse parâmetro no solo com maior pH. Assim, a partir dos valores de K_f a CM1 apresentou maior adsorção dos metais pesados em estudo do que CM4. Os valores de K_f para o Zn na CM1 se

aproximou do estudo realizado por Shaheen et al. (2015), que utilizaram solos com propriedades semelhantes e encontrou valor desse parâmetro igual a 390,1L/Kg.

O parâmetro n de *Freundlich* que apresentar valor menor que 1 sugere condições desfavoráveis para a adsorção do metal pesado pelo solo (BAVARESCO et al., 2017). Ou ainda, esse parâmetro pode ser analisado pelos valores de $1/n$, que caso estejam entre 0 e 1 indicam que o processo de adsorção é favorável (LÁZARO et al., 2008). Analisando os valores de n do presente trabalho, observa-se que apenas os valores de n da CM4 para sorção do Zn apresentaram-se menor que a unidade, assim como o valor de $1/n$ maior que 1, indicando que para essa camada a adsorção do Zn foi desfavorável. Valores de n menor que 1 foram estimados na adsorção de Cr (BAVARESCO et al., 2017) e de Zn (ELBANA et al., 2018) em solos.

Os maiores valores dos coeficientes K_d e K_f (associados à capacidade de sorção do solo) indicam maior sorção do metal no solo (MATTOS et al., 2016). Como observado na Tabela 10, os valores de K_f apresentados para o Zn na CM1 foram maiores do que aqueles observados para o Cr na CM1, constatando que o Zn tende a uma maior sorção pelo solo do que o Cr, nessa camada. Porém na CM4 os valores de K_f para o Zn foram menores, indicando que o Cr nessa essa camada é mais sorvido pelo solo. A menor sorção de Zn na CM4 pode ser explicada pelo fato de o pH nessa camada ser menor e segundo Sipos et al. (2018) amostras de solo ácido apresentam menor sorção de Zn, por apresentar baixo número de sítios de sorção preferidos e capacidade decrescente de formar complexos hidroxí com pH decrescente.

De um modo geral, observa-se na Tabela 10, que a CM1 apresentou maior sorção de Zn do que a CM4, por apresentar maior CTC, pH, óxidos de Fe, e quantidade de matéria orgânica e argila (LINHARES et al., 2010; GROENENBERG; LOFTS, 2014; OLIVEIRA et al., 2014; ANTONIADIS; GOLIA, 2015; ELBANA et al., 2018; SIPOS et al., 2018; PIRIA; SEPEHRA; RENGEL, 2019).

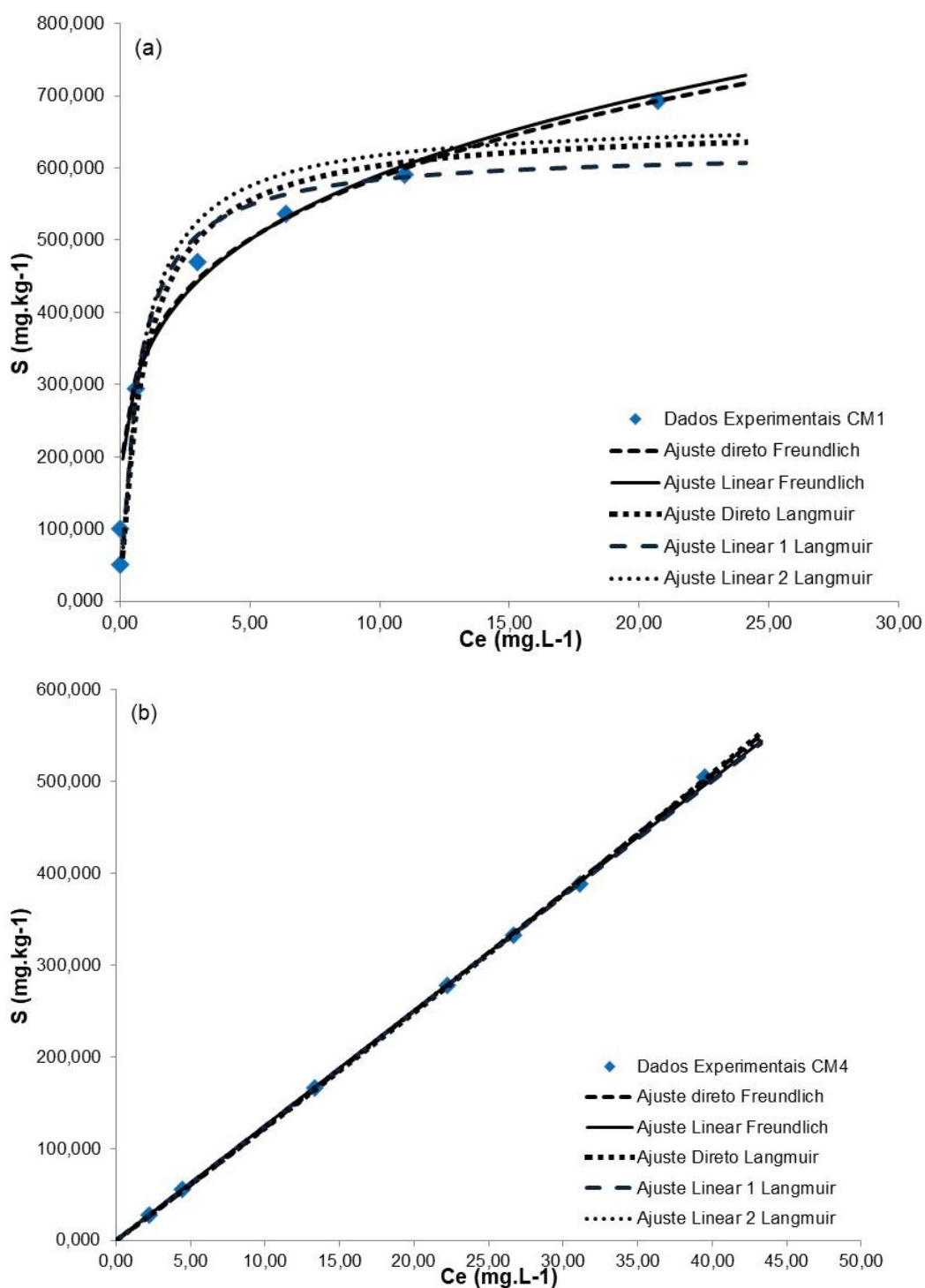
Já a sorção de Cr pelas duas camadas não apresentou muita diferença, sendo que a CM1 apresentou maior K_f , mas bem próximos aos valores da CM4. E os valores de S_m no ajuste de *Langmuir* foi maior para a CM4. Apesar de apresentar maior quantidade de argila e matéria orgânica, a CM1 apresenta maior pH, o que pode diminuir a sorção de Cr devido à diminuição da carga positiva nas superfícies do solo, justificando assim o motivo de a CM1 não apresentar maiores diferenças de sorção de Cr (CHOPPALA et al., 2018).

Quanto à retenção e mobilidade desses metais pesados no solo em estudo, percebe-se que o Zn é mais retido do que o Cr, na CM1, já na CM4 o solo retém menos Zn do que o Cr. Ou seja, para um solo com propriedades semelhantes à CM1 o Cr pode apresentar maior mobilidade e causar maior contaminação das águas subterrâneas. Enquanto que solos tipo da CM4 podem apresentar maior mobilidade de Zn, e maior retenção de Cr, porém com baixa energia de ligação, sendo que esse metal pode desprender-se do solo através da dessorção e ambos os metais podem ser lixiviados, causando contaminação. Os resultados observados para a CM1 concordam com aqueles encontrados por Oliveira et al. (2014), que dentre outros metais pesados, o Zn se apresenta como o elemento que possui menor tendência a ser lixiviado, ou seja, que possui menor potencial de contaminação de águas subterrâneas.

Na Figura 13 observa-se os ajustes aos modelos de *Langmuir* e *Freundlich* para as isotermas de sorção do Zinco em ambas as camadas.

Com base na classificação de Giles, Smith e Huitson (1974) as isotermas de sorção de Zn para a CM1 (Figura 13a) seguiram as características do tipo L e H, refletindo uma afinidade relativamente alta entre o Zn e o solo. O tipo L de isoterma também foi encontrado por outros autores que avaliaram a sorção de Zn em solo (LINHARES et al., 2010; PIRI; SEPEHR; RENGEL, 2019). Já as isotermas de sorção do Zn para a CM4 (Figura 13b) apresentaram comportamento do tipo C (constante) assim como encontrado por Linhares et al. (2010). A diversidade de tipos de isotermas encontradas pode ser relacionada, segundo Linhares et al. (2010), tanto às características do solo, quanto aos valores adicionados, que talvez não foram suficientes para provocar saturação dos sítios de sorção.

Figura 13 – Ajustes de *Langmuir* e *Freundlich* para as isotermas de sorção do Zinco – Camada 1 (a) e Camada 4 (b).



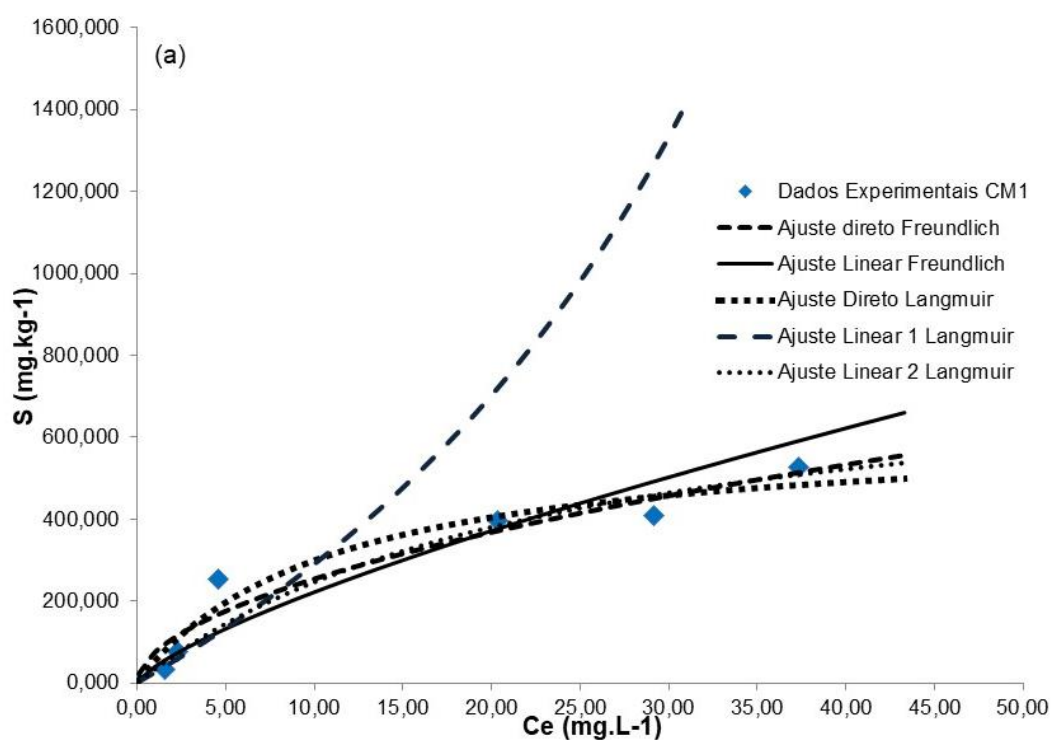
O modelo de *Freundlich* adequou-se bem aos resultados experimentais da adsorção de zinco pelo solo da CM1 e CM4, assim como também observado por Linhares et al. (2010), Oliveira et al. (2014) e Shaheen et al. (2015) bons ajustes desse modelo para o Zn, em diferentes solos. Em contrapartida, bons ajustes do modelo de *Langmuir* à sorção de Zn foi observado na CM1, assim como observado em solo de outros estudos (SOUZA; CHAVES; FERNANDES, 2006; LINHARES et al., 2010;

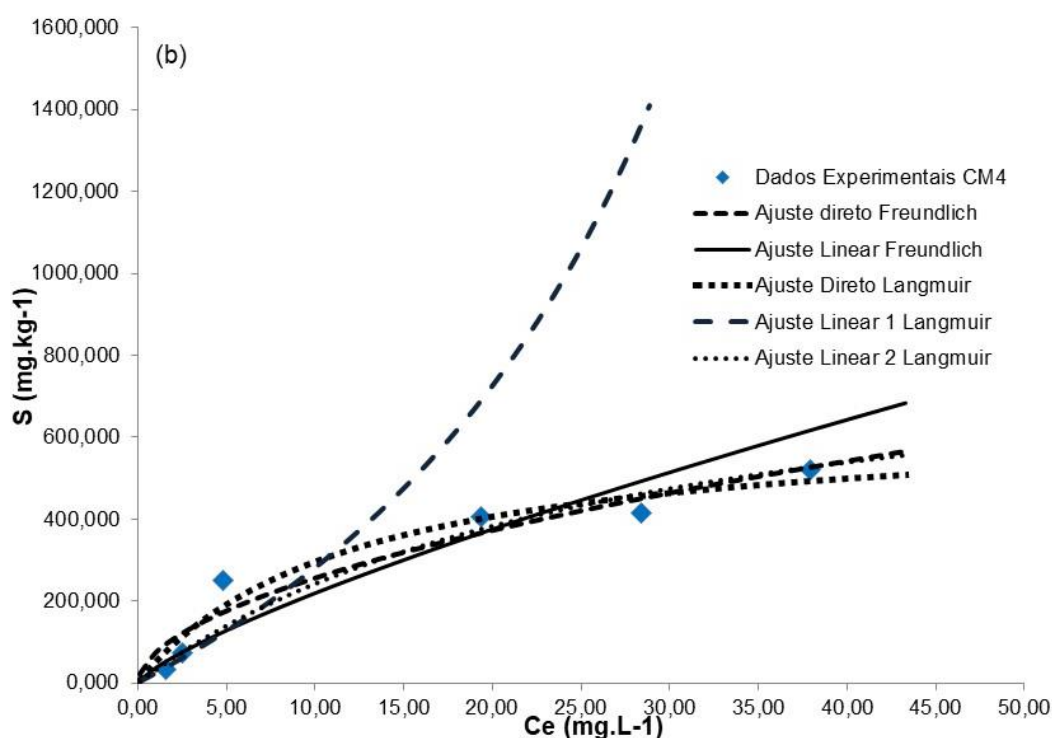
ASENSIO et al., 2016). O modelo linear adequou-se bem à sorção de Zn pela CM4, assim como também bons ajustes desse modelo foi observado por Elbana et al. (2018).

Na Figura 14 observa-se os ajustes aos modelos de *Langmuir* e *Freundlich* para as isotermas de sorção do Cromo em ambas as camadas.

Com base na classificação de Giles, Smith e Huitson (1974) as isotermas de sorção de Cr para a CM1 (Figura 14a) e CM4 (Figura 14b) seguiram as características do tipo L. O tipo L de isoterma também foi encontrado por Romar-gasalla et al. (2018), que avaliaram a sorção de Cr em solo com diferentes condições experimentais.

Figura 14 – Ajustes de *Langmuir* e *Freundlich* para as isotermas de sorção do Cromo – Camada 1 (a) e Camada 4 (b).





Os modelos de *Freundlich* e *Langmuir* diretos adequaram-se bem aos resultados experimentais da adsorção de cromo pelo solo da CM1 e CM4, assim como também observado, por outros autores, bons ajustes de *Freundlich* direto (LEMKE-DE-CASTRO et al., 2010; BAVARESCO et al., 2017; CHOPPALA et al., 2018; ROMAR-GASALLA et al., 2018) e *Langmuir* (KHAN; MUTHUKRISHNAN; GUHA, 2010) da sorção de Cr em diferentes solos.

6 CONCLUSÃO

Através do ensaio de cinética de sorção constatou-se que o tempo necessário para que a sorção de Zn e Cr no solo atinja o equilíbrio é de 24h. Após o ajuste dos modelos de cinética, observou-se que o modelo de pseudo-segunda ordem ajustou-se melhor aos dados experimentais da sorção de Zn e Cr nas duas camadas em estudo. Sendo esse o melhor ajuste por apresentar maiores valores do coeficiente de determinação e por estimarem a capacidade de adsorção, desses metais no solo, mais próximos aos valores experimentais encontrados.

A partir do ensaio de isoterma de sorção cabe destacar, que o solo da CM1 adsorve completamente o Zn em baixas concentrações (<20mg/L), nessa camada, o Zn foi mais adsorvido do que na CM4, devido a CM1 possuir maior CTC, pH, óxidos de Fe e quantidade de argila e matéria orgânica. Quanto à sorção do Cr, a CM1 apresentou sorção semelhante à CM4.

Após o ajuste das isotermas de sorção identificou-se que os modelos melhores ajustados para a sorção de Zn foram *Freundlich* linear e *Langmuir* linear 2 para CM1 e *Freundlich* e Linear para CM4. Já para a sorção de Cr *Freundlich* e *Langmuir* diretos se ajustaram melhor para ambas as camadas.

O estudo permitiu identificar a retenção e mobilidade dos metais pesados no solo, observando que a CM1 retém mais o Zn do que o Cr, enquanto que a CM4 se comportou de maneira inversa. Assim, solos com características semelhantes da CM1 e CM4 tendem a ficar susceptíveis à lixiviação do Cr e Zn, respectivamente, o que pode acarretar na contaminação das águas subterrâneas. Apesar de a CM4 apresentar maior retenção de Cr, apresenta menor energia de ligação, o que a princípio pode reter, mas depois esse metal pode desprender-se do solo e ser lixiviado.

Por fim, destaca-se a necessidade em realizar estudos sobre o comportamento de metais pesados em solo, uma vez que, esses podem acarretar em riscos ao solo e águas subterrâneas, a depender de sua retenção e mobilidade no meio. Visto os riscos que o lançamento de efluentes têxteis contendo metais pesados podem causar ao meio ambiente é importante que haja maior rigor na fiscalização dessas atividades, para garantir a conservação do solo e recursos hídricos.

REFERÊNCIAS

- ABDELWAHEB, M.; JEBALI, K.; DHAOUADI, H.; DRIDI-DHAOUADI, S. Adsorption of nitrate, phosphate, nickel and lead on soils: Risk of groundwater contamination. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 179, p. 182 – 187. 2019.
- ABIT. Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção. **Indústria Têxtil e de Confecção Brasileira**, 2013. Disponível em: http://www.abit.org.br/conteudo/links/publicacoes/cartilha_rtcc.pdf. Acesso em: 10 julho de 2019.
- ABIT – Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção. **Pernambuco recebe Circuito Abit/Texbrasil**. 2015. Disponível em: <http://www.abit.org.br/noticias/pernambuco-recebe-circuito-abittexbrasil>, acesso em 20 de junho de 2018.
- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas, **Rochas e Solos: Análise Granulométrica**. NBR 6502, 1995.
- AKHTAR, M. F.; ASHRAF, M.; JAVEED, A.; ANJUM, A. A.; SHARIF, A.; SALEEM, A.; AKHTAR, B.; KHAN, A. M.; ALTAF, I. Toxicity Appraisal of Untreated Dyeing Industry Wastewater Based on Chemical Characterization and Short Term Bioassays. **Bull Environ Contam Toxicol**, v.96, p. 502–507. 2016a.
- AKHTAR, M. F.; ASHRAF, M.; ANJUM, A. A.; JAVEED, A.; SHARIF, A.; SALEEM, A.; AKHTAR, B. Textile industrial effluent induces mutagenicity and oxidative DNA damage and exploits oxidative stress biomarkers in rats. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v. 41, p.180–186. 2016b.
- ALBUQUERQUE, C. G.; MONTENEGRO, S. M. G. L.; MONTENEGRO, A. A. A.; FONTES JÚNIOR, R. V. P. Recarga de aquífero aluvial sob uso agrícola. **Águas Subterrâneas**, v. 29, n. 1, p. 60-71. 2015.
- ALCÂNTARA, M. A. K.; CAMARGO, O. A. Isotermas de adsorção de *Freundlich* para o Crômio (III) em latossolos. **Scientia Agricola**, v. 58, n. 3, p. 567 – 572, jul./set. 2001.
- ALI, N.; HAMEED, A.; AHMED, S. Physicochemical characterization and bioremediation perspective of textile effluent, dyes and metals by indigenous bacteria. **Journal of hazardous materials**, v. 164, n. 1, p. 322-328, 2009.
- ALI, S. M.; PERVAIZ, A.; AFZAL, B.; HAMID, N.; YASMIN, A. Open dumping of municipal solid waste and its hazardous impacts on soil and vegetation diversity at

waste dumping sites of Islamabad city. **Journal of King Saud University**, v. 26, n. 1, p. 59 – 65. 2014.

ALMEIDA, T. A.; NETTO, M. L. C.; MONTENEGRO, S. M. G. L.; MONTENEGRO, A. A. A.; BRANCO, A. M. Utilização de águas subterrâneas em aluviões no Agreste pernambucano. **Águas Subterrâneas**, v. 1. 2004.

ALVES, W. B.; CORDEIRO, R. A.; FERREIRA, A. A.; BARBOSA, I.M. B. R. Sistema de informações geográficas para representação espacial do cadastro de usos e usuários de água do Alto Capibaribe. **Revista CIENTEC**, v. 9, n. 2, p. 150-161. 2017.

ANDRADE, C. W. L.; MONTENEGRO, S. M. G. L.; MIRANDA, J. H.; MONTENEGRO, A. A. A.; ASSIS, F. M. C. V. Simulation of sodium and potassium dynamics by the HYDRUS 2D model in a Haplic Planosol via residue water. **Engenharia Agrícola**, v. 38, n. 6, p. 874 – 884. 2018.

ANDRADE, T. S.; MONTENEGRO, S. M. G. L.; MONTENEGRO, A. A. A.; RODRIGUES, D. F. B. Estimation of alluvial recharge in the semiarid. **Eng. Agríc. Jaboticabal**, v. 34, n. 2, p. 211 – 221. 2014.

ANTONIADIS, V.; GOLIA, E.E. Sorption of Cu and Zn in low organic matter-soils as influenced by soil properties and by the degree of soil weathering. **Chemosphere**, v. 138, p. 364–369. 2015.

APHA. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, 21st Edition, 2005.

ARAGÃO, J. P. G. V. **Uso e ocupação das margens do rio capibaribe - vulnerabilidades socioambientais em áreas urbanas**. 2017. 294f. Tese (Doutorado em Desenvolvimento e Meio Ambiente) - UFPE. 2017.

ARAÚJO FILHO, P. F.; CABRAL, J. J. S. P.; SILVA, A. V. Processo de Evaporação no Leito Seco do Rio. **Águas de areias**. 1. ed. Recife: Clã, 2016. Cap. 3, p. 71 – 88. 2016.

ASENSIO, V.; FORJAN, R.; VEGA, F. A.; COVELO, E. F. Nickel, lead and zinc sorption in a reclaimed settling pond soil. **Pedosphere**, v. 26, n. 1, p. 39-48, 2016.

BALTAS, H.; SIRIN, M.; GÖKBAYRAK, E.; OZCELIK, A. E. A case study on pollution and a human health risk assessment of heavy metals in agricultural soils around Sinop province, Turkey. **Chemosphere**, v. 24, p. 1125015, 2020.

BARCELOUX, D. G. Chromium. **Clinical Toxicology**, v. 37, n. 2, p.173 – 194. 1999.

BASTIAN, E. Y. O. **Guia técnico ambiental da indústria têxtil**. São Paulo: CETESB; SINDITEXTIL, 2009. 85 p.

- BAVARESCO, J.; FINK, J. R.; RODRIGUES, M. L. K.; GIANELLO, C.; BARRON, V.; TORRENT, J. Chromium Adsorption in Different Mineralogical Fractions from Subtropical Soils. **Pedosphere**, v. 27, n. 1, p.106–111. 2017.
- BERRADI, M.; HSISSOU, R.; KHUDHAIR, M.; ASSOUG, M.; CHERKAoui, O.; EL BACHIRI, A.; EL HARFI, A. Textile finishing dyes and their impact on aquatic environs. **Heliyon**, v. 5, n. 11, p. e02711, 2019.
- BHUIYAN, M. A.; PARVEZ, L.; ISLAM, M. A.; DAMPARE, S. B.; SUZUKI, S. Heavy metal pollution of coal mine-affected agricultural soils in the northern part of Bangladesh. **Journal of hazardous materials**, v. 173, n. 1-3, p. 384-392, 2010.
- BRADL, H. B.; KIM, C.; KRAMAR, U.; STUBEN, D. **Heavy metals in the Environment**. Cap. 02 – Interactions of Heavy Metals. Elsevier. 2005.
- BRAGA, B. **Introdução à engenharia ambiental**. 2ª edição. São Paulo: Person Prentice Hall, 2005.
- BRAGA, R. A. P. As Águas Invisíveis nos Rios Intermitentes. **Águas de areias**. 1. ed. Recife: Clã, 2016. Cap. 1. p. 11 – 38. 2016.
- BRAGA, R. A. P.; FARIAS, C. R. O.; SILVA, S. R.; CAVALCANTI, E. R. **Gestão e educação socioambiental na Bacia do Capibaribe**. 1. ed. -- Recife: Ed. Clã, 2015. 140 p.
- BRITO, G.L.M.; COUTINHO, A. P.; CABRAL, J. J. S. P.; SANTOS NETO, S. M.; ANTONINO, A. C. D.; CIRILO, J. A.; BRAGA, R. A. P.; SILVA FILHO, S. L. Caracterização da Cama Seca do Rio Capibaribe com Radar de Penetração no Solo (GPR). **RBRH**, Porto Alegre, v. 23, e1, 2018.
- BRUULSEMA, T. Managing nutrients to mitigate soil pollution. **Environmental pollution**, v. 243, p. 1602-1605, 2018.
- BURAGOHAIN, P.; GARG, A.; FENG, S.; LIN, P. SREEDEEP S. Understanding the retention and fate prediction of copper ions in single and competitive system in two soils: An experimental and numerical investigation. **Science of the Total Environment**, v. 634, p. 951 – 962. 2018.
- CABRAL, J. J. S. P.; PAIVA, A. L. R.; ARAÚJO FILHO, P. F.; VASCONCELOS, G. L. M. B.; SILVA, D. J.; Coutinho, A. P. Acumulação de Sedimentos e Água no Leito Seco dos Rios no Semiárido. **Águas de areias**. 1. ed. Recife: Clã, 2016. Cap. 2. p. 39 – 70. 2016.
- CALIJURI, M. C.; CUNHA, D. G. F. **Engenharia ambiental: conceitos, tecnologia e gestão**. Vol. 1). Rio de Janeiro: Elsevier, 2013.

- CAPUTO, H. P. **Mecânica dos solos e suas aplicações: Fundamentos**. 6. ed. Rio de Janeiro: Ltc, 234 p. 1988.
- CASAGRANDE, J. C.; SOARES, M. R.; MOUTA, E. R. Zinc adsorption in highly weathered soils. **Pesq. agropec. bras.**, v.43, p.131 – 139. 2008.
- CHAIM, M. S. **Guia técnico ambiental da indústria têxtil**. Belo Horizonte, MG. 2013. Disponível em: http://www.feam.br/images/stories/producao_sustentavel/GUIAS_TECNICOS_AMBIENTAIS/guia_textil.pdf. Acesso em 29 nov. 2018.
- CHANDANSHIVE, V. V.; RANE, N. R.; TAMBOLI, A. S.; GHOLAVE, A. R.; KHANDARE, R. V.; GOVINDWAR, S. P. Co-plantation of aquatic macrophytes *Typha angustifolia* and *Paspalum scrobiculatum* for effective treatment of textile industry effluent. **Journal of hazardous materials**, v. 338, p. 47-56, 2017.
- CHEN, Z.; AI, Y.; FANG, C.; WANG, K.; LI, W.; LIU, S.; LI, C.; XIAO, J.; HUANG, Z. Distribution and phytoavailability of heavy metal chemical fractions in artificial soil on rock cut slopes alongside railways. **Journal of Hazardous Materials**, v. 273, p. 165 – 173. 2014.
- CHOPPALA, G.; KUNHIKRISHNAN, A.; SESHADRI, B.; PARK, J. H.; BUSH, R.; BOLAN, N. Comparative sorption of chromium species as influenced by pH, surface charge and organic matter content in contaminated soils. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 184, p. 255-260, 2018.
- CINPERI, N. C.; OZTURK, E.; YIGIT, N. O.; KITIS, M. Treatment of woolen textile wastewater using membrane bioreactor, nanofiltration and reverse osmosis for reuse in production processes. **Journal of cleaner production**, v. 223, p. 837-848, 2019.
- CIRILO, J. A. Políticas públicas de recursos hídricos para o semi-árido. **Estudos avançados**, v. 22, n. 63 p. 61 – 81. 2008.
- CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução **CONAMA Nº 357**, de 18 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Ministério do Meio Ambiente, Brasília. 2005.
- CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução **CONAMA Nº 420**, de 28 de dezembro de 2009. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o

gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Ministério do Meio Ambiente, Brasília. 2009.

CONCIANI, R. **Estudo comparativo da mobilidade de contaminantes inorgânicos em solos laterítico e não laterítico**. 86 p. 2016. Tese (Doutorado em Engenharia Civil e Ambiental) - Universidade de Brasília. 2016.

CPRH – Agência Estadual de Meio Ambiente e Recursos Hídricos. **Diagnóstico ambiental das lavanderias de Toritama**, Recife, 2005.

CUTILLAS-BARREIRO, L.; PÉREZ-RODRÍGUEZ, P.; GÓMEZ-ARMESTO, A.; FERNÁNDEZ-SANJURJO, M. J.; ÁLVAREZ-RODRÍGUEZ, E.; NÚÑEZ-DELGADO, A.; ARIAS-ESTÉVEZ, M; NÓVOA-MUNOZ, J. C. Lithological and land-use based assessment of heavy metal pollution in soils surrounding a cement plant in SW Europe. **Science of the Total Environment**, v. 562, p. 179-190, 2016.

EDELSTEIN, M.; BEN-HUR, M. Heavy metals and metalloids: Sources, risks and strategies to reduce their accumulation in horticultural crops. **Scientia Horticulturae**. v. 234, p. 431–444. 2018.

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

ESSIEN, J. P.; INAM, E. D.; IKPE, D. I.; UDOFIA, G. E.; BENSON, N. Ecotoxicological status and risk assessment of heavy metals in municipal solid wastes dumpsite impacted soil in Nigeria. **Environmental Nanotechninology, Monitoring & Management**, v. 11, 100215. 2019.

FAGUNDES, J. R. T.; ZUQUETTE, L. V. Capacidade de sorção de materiais inconsolidados residuais da Formação Botucatu, região de São Carlos (SP), Brasil. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 39, n. 3, p. 494 – 506, 2009.

FARIAS, C. R. O.; SILVA, T. K. F.; BRAGA, R. A. P.; SILVA, R. P.; Ó, C. M. O Conflito Socioambiental Sob um Enfoque Educativo. **Águas de areias**. 1. ed. Recife: CLã, 2016. Cap. 8. p. 201 – 242. 2016.

FERNÁNDEZ, Z. H. **Análise de metais pesados em solos de Pernambuco com diferentes atividades antrópicas**. Tese (doutorado em Tecnologias Energéticas e Nucleares) UFPE- Recife. 92f. 2017.

FONSECA, B.; TEIXEIRA, A.; FIGUEIREDO, H.; TAVARES, T. Modelling of the Cr(VI) transport in typical soils of the North of Portugal. **Journal of Hazardous Materials**, v.167, p. 756 – 762. 2009.

- FREUNDLICH, H; HELLER, W. The adsorption of cis- and trans-azobenzene, **J. Am. Chem. Soc.**, v. 61, p. 2228–2230. 1939.
- FUNGARO, D. A.; FLUES, M. S.; CELEBRONI, A.P. Estabilização de solo contaminado com zinco usando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão. **Quim. Nova**, Vol. 27, No. 4, 582-585, 2004.
- GALVÃO, C. O.; CABRAL, J. J. S.; CIRILO, J. A.; MEDEIROS, M. G. A. **Recursos hídricos para a convivência com o semiárido**: abordagens por pesquisadores no Brasil, Portugal, Cabo Verde, Estados Unidos e Argentina. 1. ed. Porto Alegre: ABRH; Recife: Ed. Universitária da UFPE. v. 1. 598p, 2013.
- GILES, C. H.; SMITH, D.; HUITSON, A. Giles, Smith e Huitson (1974) A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. **Journal of colloid and interface science**, v. 47, n. 3, p. 755-765, 1974.
- GILL, M. Heavy metal stress in plants: a review. **International Journal of Advanced Research**, v. 2, n. 6, p. 1043-1055. 2014.
- GOIS, F. A.; SOUZA, G. A.; OLIVEIRA, M. J.; LIMA, R. S.; KOSLOWSKI, L. A. D. Análise da qualidade da água quanto ao despejo industrial têxtil no rio dos índios. **Caderno Meio Ambiente e Sustentabilidade**. v.9 n.5. 2016.
- GONÇALVES, M. S.; BETTIN, J. P.; SILVA JUNIOR, L. C. S.; SAMPAIO, S. C.; DAL BOSCO, T. C. Adequação dos modelos de *Langmuir* e *Freundlich* na adsorção de cobre em solo argiloso do sul do Brasil. **Holos**, v. 4, n. 29, p. 37-44, 2013.
- GONDIM, M. V. S. **Estudo das transferências e transformações do antibiótico sulfametoxazol em solos no contexto tropical e temperado**. 2014. 133f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Pernambuco. Recife. 2014.
- GROENENBERG, J. E.; LOFTS, S. O uso de modelos de montagem para descrever o particionamento, a especiação e o destino de elementos traços: uma revisão. **Environ. Toxicol. Chem.**, v. 33, p. 2181 – 2196. 2014.
- HASSEMER, Maria Eliza Nagel et al. **Oxidação fotoquímica-UV/H₂O₂-para degradação de poluentes em efluentes da indústria têxtil**. 2006. 175f. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2006.
- HILLEL, D. **Environmental Soil Physics**. San Diego, Academic Press, 1998, 771 p.
- HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, p. 451 – 465. 1999.

- IBGE. **Cidades do Brasil – Censo 2010**. 2010. Disponível em: <https://cidades.ibge.gov.br/>. Acesso em: 12/08/2019. 2010.
- IBGE. **Cidades do Brasil – Censo 2018**. 2018. Disponível em: <https://cidades.ibge.gov.br/>. Acesso em: 12/08/2019.
- ISLAM, MD. S.; HOSSAIN, M. B.; MATIN, A.; SARKER, MD. S. I. Assessment of heavy metal pollution, distribution and source apportionment in the sediment from Feni River estuary, Bangladesh. **Chemosphere**, v. 202, p. 25 – 32. 2018.
- JENA, B.; DAS, B. P.; KHANDUAL, A.; SAHU, S.; BEHERA, L. Ecofriendly processing of textiles. **Materials Today: Proceedings**, v. 2, n. 4-5, p. 1776-1791, 2015.
- JIAO, X.; TENG, Y.; ZHAN, Y.; WU, J.; LIN, X. Soil Heavy Metal Pollution and Risk Assessment in Shenyang Industrial District, Northeast China. **PLoS ONE**, v. 10, n. 5. 2015.
- KADER, M.; LAMB, D. T.; CORRELL, R.; MEGHARAJ, M.; NAIDU, R. Pore-water chemistry explains zinc phytotoxicity in soil. **Ecotoxicology and environmental safety**, v. 122, p. 252 – 259, 2015.
- KARAN, C. P.; RENGASAMY, R. S.; DAS, D. Oil spill cleanup by structured fibre assembly. **Indian Journal of Fibre & Textile Research**, v. 36, p. 190-200, jun. 2011.
- KASIRI, M. B.; SAFAPOUR, S. Natural dyes and antimicrobials for green treatment of textiles. **Environmental chemistry letters**, v. 12, p. 1 – 13. 2014.
- KHALED, A.; NEMR, A. E.; EL-SIKAILY, A.; ABDELWAHAB, O. Removal of Direct N Blue-106 from artificial textile dye effluent using activated carbon from orange peel: Adsorption isotherm and kinetic studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 165, p. 100-110. 2009.
- KHAN, A. A.; MUTHUKRISHNAN, M.; GUHA, B. K. Sorption and transport modeling of hexavalent chromium on soil media. **Journal of hazardous materials**, v. 174, n. 1-3, p. 444 – 454, 2010.
- KHAN, S.; MALIK, A. Toxicity evaluation of textile effluents and role of native soil bacterium in biodegradation of a textile dye. **Environ Sci Pollut Res**, v. 25, n. 5, p. 4446–4458, fev. 2018.
- KHANDARE, R. V.; GOVINDWAR, S. P. Phytoremediation of textile dyes and effluents: Current scenario and future prospects. **Biotechnology Advances**, v. 33, n. 8, p. 1697-1714. 2015.

- KIURSKI, J.; ADAMOVIC, S.; KRSTIC, J.; OROS, I.; MILORADOV, M. V. Adsorption efficiency of low-cost materials in the removal of Zn(II) ions from printing developer. **Acta Technica Corviniensis – Bulletin of Engineering**, p. 61 – 66. 2011.
- KIURSKI, J.; ADAMOVIC, S.; OROS, I.; KRSTIC, J.; KOVACEVIC, I. KIURSKI *et al.*, 2012. Adsorption feasibility in the Cr(total) ions removal from waste printing developer. **Global NEST Journal**, v. 14, n. 1, p. 18 – 23. 2012.
- KUMAR, V.; SHARMA, A.; KAUR, P.; SIDHU, G. P. S.; BALI, A. S.; BHARDWAJ, R.; THUKRAL, A. K.; CERDA, A. Pollution assessment of heavy metals in soils of India and ecological risk assessment: A state-of-the-art. **Chemosphere**, v. 216, p. 449-462, 2019.
- LAGERGREN, S. On the theory of so-called adsorption dissolved substances. **Handlingar Band**, v. 24, p. 1-39. 1898.
- LAL, R.; SHUKLA, M. K. **Principles of soil physics**. CRC Press, 2004.
- LAPOLLI, F. R. **Oxidação fotoquímica - uv/h₂O₂ - para degradação de poluentes em efluentes da indústria têxtil**. 2006. Tese de Doutorado em Engenharia Ambiental - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental - Universidade Federal de Santa Catarina. 2006.
- LÁZARO, D. A.; MANSUR, M. B.; FRANCA, A. S.; OLIVEIRA, L. S.; ROCHA, S. D. F. Performance of cold-pressed cake from *Raphanus sativus* (L.Var.) oilseeds, a solid residue from biodiesel production, as adsorbent for basic dyes. **International Journal of Chemical Engineering**, v.1, p.289-302, 2008.
- LEMKE-DE-CASTRO, M. L.; BORGES, J. D.; DE OLIVEIRA, L. F. C.; RODRIGUES, C.; FIGUEIREDO, C. C.; CASTRO, W. J. Sorção de cromo em solos do cerrado goiano, Brasil. **Ambiente & Água-An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, v. 5, n. 2, p. 133-143, 2010.
- LI, Z.; MA, Z.; KUIJP, T. J. V.; YUAN, Z.; HUANG, L. A review of soil heavy metal pollution from mines in China: Pollution and health risk assessment. **Science of the Total Environment**. v. 468–469, p. 843-853. 2014.
- LIANG, X.; NING, X. A.; CHEN, G.; LIN, M.; LIU, J.; WANG, Y. Concentrations and speciation of heavy metals in sludge from nine textile dyeing plants. **Ecotoxicology and environmental safety**, v. 98, p. 128 – 134. 2013.
- LIMA, A. N. **Análise do monitoramento da contaminação ambiental do solo do aterro de resíduos sólidos urbanos encerrado de Seropédica**. 166f. 2015. Dissertação (Mestrado em Ciências). Rio de Janeiro, 2015.

- LINHARES, L. A.; EGREJA FILHO, F. B.; BELLIS, V. M.; SANTOS, E. A.; IANHEZ, R. Utilização dos modelos de *Langmuir* e de *Freundlich* na adsorção de cobre e zinco em solos Brasileiros. **Acta Agronômica**, v. 59, n. 3, p. 303 – 315, 2010.
- LIU, L.; LI, W.; SONG, W.; GUO, M. Remediation techniques for heavy metal-contaminated soils: Principles and applicability. **Science of the Total Environment**. v. 633, p. 206–219. 2018.
- LIU, Y.; SU, C.; ZHANG, H.; LI, X.; PEI, J. Interaction of soil heavy metal pollution with industrialisation and the landscape pattern in Taiyuan city, China. **PLoS ONE** v. 9, n.9. 2014.
- LOPES, C.; CAMPOS, M. L.; SILVEIRA, C. B.; GATIBONI, L. C.; MIQUELUTTI, D. J.; CASSOL, P. C.; MEDEIROS, Í. F. Adsorção de Cu e Zn num Latossolo Vermelho tratado com dejetos suínos. **Rev. Ceres**, v. 61, p. 997 – 1005, 2014.
- LOPES, H. L.; CABRAL, J. J. S. P.; ARAÚJO FILHO, J. C.; MONTENEGRO, S. M. G. L. Mapeamento de áreas aluvionares no semiárido brasileiro por meio de dados colaterais e imagens orbitais. **R. Bras. Eng. Agríc. Ambiental**, v. 17, n. 7, p. 763 – 769, 2013.
- MAHMOODI, N. M. Surface modification of magnetic nanoparticle and dye removal from ternary systems. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 27, p. 251-259, 2015.
- MANZOOR, S.; SHAH, M. H.; SHAHEEN, N.; KHALIQUE, A.; JAFFAR, M. Multivariate analysis of trace metals in textile effluents in relation to soil and groundwater. **J Hazard Mater**, v. 137, n.1, p. 31–7. 2006.
- MARQUES, M.; AGUIAR, C. R. C.; SILVA, J. L. S. Desafios técnicos e barreiras sociais, econômicas e regulatórias na fitorremediação de solos contaminados. **R. Bras. Ci. Solo**, v. 35, p. 1 – 11. 2011.
- MARTINS, J. E. C. A.; NETO, E. F. A.; LIMA, A. C. A.; RIBEIRO, J. P.; MAIA, F. E. F.; NASCIMENTO, R. F. Delineamento Box-Behnken para remoção de DQO de efluente têxtil utilizando eletrocoagulação com corrente contínua pulsada. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 22, n. 6, p. 1 – 10. 2017.
- MATTOS, A. G.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; LIMA, E. S. A.; GUEDES, J. N.; SOUSA, F. F. Sorção de Cd e Pb nos solos da região do Médio Rio Paraíba - RJ, Brasil. **Revista Ciência Agronômica**, v. 47, p. 1-12. 2016.

- MENEGHEL, A. P.; GONÇALVES JR., A. C.; RUBIO, F.; DRAGUNSKI, D. C.; LINDINO, C. A.; STREY, L. Biosorption of Cadmium from Water Using Moringa (Moringa oleifera Lam.) Seeds. **Water Air Soil Pollut**, v. 224, p. 1383. 2013.
- MIRBAGHERI, S. A.; HOSSEINI, S. N. Pilot plant investigation on petrochemical wastewater treatment for the removal of copper and chromium with the objective of reuse. **Desalination**, v. 171, p. 85-93. 2004.
- MISHRA, S. R.; CHANDRA, R.; KAILA J. A.; DARSHI, S. B Kinetics and isotherm studies for the adsorption of metal ions onto two soil types. **Environmental Technology & Innovation**, v. 7, p. 87 – 101. 2017.
- MOLICA, R. J. R.; VILAR, M. C. P. Microalgas e Cianobactérias nas Águas de Aluvião do Alto Capibaribe. **Águas de areias**. 1. ed. Recife: CLã, 2016. Cap. 5. p. 107 – 121. 2016.
- MOLINA JUNIOR, W. F. **Comportamento mecânico do solo em operações agrícolas**. Piracicaba: ESALQ/USP. 2017.
- MONTEIRO, A. L. N.; MONTENEGRO, A. A. A.; MONTENEGRO, S. M. G. L. Modelagem de Fluxo e Análise do Potencial Hídrico de Aquífero Aluvial no Semiárido de Pernambuco. **RBRH**, v. 19, n. 3, p. 151 – 163. 2014.
- MORAETIS, D.; NIKOLAIDIS, N. P.; KARATZAS, G. P.; DOKOU, Z.; KALOGERAKIS, N.; WINKEL, L. H. E.; PALAIOGIANNI-BELLOU, A. Origin and mobility of hexavalent chromium in North-Eastern Attica, Greece. **Applied geochemistry**, v. 27, n. 6, p. 1170-1178, 2012.
- MOUNI, L.; MERABET, D.; ROBERT, D.; BOUZAZA, A. Batch studies for the investigation of the sorption of the heavy metals Pb²⁺ and Zn²⁺ onto Amizour soil (Algeria). **Geoderma**, v. 154, n. 1-2, p. 30 – 35. 2009.
- NAGEL-HASSEMER, M. E.; CORAL, L. A.; LAPOLLI, F. R.; AMORIM, M. T. S. P. Processo uv/h₂O₂ como pós-tratamento para remoção de cor e polimento final em efluentes têxteis. **Quim. Nova**, v. 35, n. 5, p. 900 – 904. 2012.
- NASCENTES, R. **Estudo da mobilidade de metais pesados em um solo residual compactado**. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Viçosa. Viçosa – MG. 174 f. 2006.
- NUNES, L. J. R.; GODINA, R.; MATIAS, J. C. O.; CATALÃO, J. P. S. Economic and environmental benefits of using textile waste for the production of thermal energy. **Journal of Cleaner Production**, v. 171, p. 1353-1360, 2018.

- NWAOGU, C.; OGBUAGU, H. D.; ABRAKASA, S.; OLAWOYIN, M.A.; PAVLU, V. Assessment of the impacts of municipal solid waste dumps on soils and plants. **Chemistry and Ecology**, v. 33, n. 7, p. 589 – 606. 2017.
- OLIVEIRA, L. F. C.; FREITAS, J. S.; GENEROSO, C. M.; FIA, R. Sorção de elementos traços em solos de áreas de disposição final de resíduos sólidos urbanos. **Rev. Ambient. Água**, v. 9, n. 2. 2014.
- OLIVEIRA, L. F. C.; LEMKE-DE-CASTRO, M. L.; RODRIGUES, C.; BORGES, J. D. Isotermas de sorção de metais pesados em solos do cerrado de Goiás. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.14, n.7, p. 776 – 782. 2010.
- OLIVEIRA NETO, O. F. **Sorção do tiabendazol em solos do estado de São Paulo**. Dissertação (Mestrado em química) - Universidade Estadual de Campinas Campinas, SP. 93f. 2015.
- PENG, S-H.; WANG, R.; YANG, L-Z.; HE, L.; HE, X.; LIU, X. Biosorption of copper, zinc, cadmium and chromium ions from aqueous solution by natural foxtail millet shell. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 165, p. 61–69. 2018.
- PIRIA, M.; SEPEHR, E.; RENGEL, Z. Citric acid decreased and humic acid increased Zn sorption in soils. **Geoderma**, v. 341, p. 39 – 45. 2019.
- PREVEDELLO, C. L. **Física do solo com problemas resolvidos**. 2º ed. Curitiba, 474 p. 2015.
- QING, X.; YUTONG, Z.; SHENGGAO, L. Assessment of heavy metal pollution and human health risk in urban soils of steel industrial city (Anshan), Liaoning, Northeast China. **Ecotoxicology and environmental safety**, v. 120, p. 377-385, 2015.
- RABELO, A. E. C. G. C. **Retenção e mobilidade da sulfadiazina em um aluvionar do Alto do Capibaribe**. 2018. 76 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologias Energéticas e Nucleares) – Departamento de Energia Nuclear, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2018.
- RAMACHANDRA, T. V.; SUDARSHAN, P. B.; MAHESH, M. K.; VINAY, S. Spatial patterns of heavy metal accumulation in sediments and macrophytes of Bellandur wetland, Bangalore. **Journal of Environmental Management**, v. 206, p. 1204 – 1210. 2018.
- REFAEY, Y.; JANSEN, B.; PARSONS, J. R.; VOOGT, P.; BAGNIS, S.; MARKUS, A.; EL-SHATER, A.; El-Haddad, A.; Kalbitz, K. Effects of clay minerals, hydroxides, and timing of dissolved organic matter addition on the competitive sorption of copper,

- nickel, and zinc: A column experiment. **Journal of environmental management**, v. 187, p. 273 – 285. 2017.
- RIBEIRO, E. V.; MAGALHÃES JUNIOR, A.P.; HORN, A. H.; TRINDADE, W. M. Metais pesados e qualidade da agua no rio São Francisco no segmento eentre Três Marias e Pirapora-MG- Índice de contaminação. **Geonomos**. v. 20, n. 1, p. 49-63. 2012.
- RODRIGUES, M. L. K. **Origem, distribuição e mobilidade potencial de metais pesados em ambiente fluvial impactado por curtumes**. Tese (Doutorado em Geociências) – UFRGS, Porto Alegre. 2007.
- ROMAR-GASALLA, A.; SANTÁS-MIGUEL, V.; NÓVOA-MUÑOZ, J. C.; ARIAS-ESTÉVEZ, M.; ÁLVAREZ-RODRÍGUEZ, E.; NÚÑEZ-DELGADO, A.; FERNÁNDEZ-SANJURJO, M. J. Chromium and fluoride sorption/desorption on un-amended and waste-amended forest and vineyard soils and pyritic material. **Journal of environmental management**, v. 222, p. 3-11, 2018.
- SANTOS, E. M. A.; NASCIMENTO, A. T. P. D.; PAULINO, T. R. S.; BARROSO, B. C. S.; AGUIAR, C. R. Reator anaeróbio tipo UASB conjugado com processo Fenton para remoção de cor e demanda química de oxigênio de água residuária sintética de indústria têxtil. **Eng. sanit. ambient**, v. 22, n. 2, p. 285 – 292. 2017.
- SANTOS, E. O. **Caracterização, biodegradabilidade e tratabilidade do efluente de uma lavanderia industrial**. 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - UFPE – Recife. 117f. 2006.
- SANTOS NETO, S. M. **O efeito da heterogeneidade estrutural do solo nos processos de transporte de poluentes em aluvião do Rio Capibaribe**. 2019. Tese (Doutorado em Tecnologias Energéticas e Nucleares) – UFPE, Recife, PE. 146f. 2019.
- SANYAL, T.; KAVIRAJ, A.; SAHA, S. Deposition of chromium in aquatic ecosystem from effluents of handloom textile industries in Ranaghat–Fulia region of West Bengal, India. **Journal of Advanced Research**. v. 6, p. 995–1002. dez. 2015.
- SCHOENEBERGER, P. J.; WYSOCKI, D. A.; BENHAM, E. C. **Field book for describing and sampling soils**. Version 3.0. Natural Resources Conservation Service, National Soil Survey Center, Lincoln, NE.2012.
- SCHWANTES, D.; GONÇALVES JR, A. C.; MIOLA, A. J.; COELHO, G. F.; SANTOS, M. G.; LEISMANN, E. A. V. Removal of Cu (II) and Zn (II) from water with natural adsorbents from cassava agroindustry residues. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 37, p. 409 – 417. 2015.

- SHAHEEN, S. M.; TSADILAS, C. D.; RUPP, H.; RINKLEBE, J.; MEISSNER, R. Distribution coefficients of cadmium and zinc in different soils in mono-metal and competitive sorption systems. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, v. 178, n. 4, p. 671-681, 2015.
- SILVA, E. C. **Remoção de azo-corantes de efluente aquoso modelo por adsorção em carvão ativado**. 2015. 152f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – UFPE, Recife-PE. 2015.
- SINGH, R.; RATHORE, D. Oxidative stress defence responses of wheat (*Triticum aestivum* L.) and chilli (*Capsicum annum* L.) cultivars grown under textile effluent fertilization. **Plant Physiology and Biochemistry**, v. 123, p. 342-358, 2018.
- SIPOS, P.; KIS, V. K.; BALÁZS, R.; TÓTH, A.; KOVÁCS, I.; NÉMETH, T. Contribution of individual pure or mixed-phase mineral particles to metal sorption in soils. **Geoderma**, v. 324, p. 1 – 8. 2018.
- SOARES, M. R. **Coeficiente de distribuição (Kd) de metais pesados em solos do estado de São Paulo**. 2004. 202 p. Tese (Doutorado em Agronomia) - Universidade de São Paulo, 2004.
- SOUZA, N. R.. **Um estudo da formação e disponibilidade de piromorfita ($\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$) em solos contaminados com Pb e remediados com $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$** . Tese (Doutorado em Ciências dos Materiais). Universidade Estadual Paulista. Ilha Solteira – SP. 92 p.. 2012.
- SOUZA, R. S.; CHAVES, L. H. G.; FERNANDES, J. D. Adsorção de zinco e sua relação com características de solos do Estado da Paraíba. **Revista Brasileira de Ciências Agrárias**, v.1, n. único, p. 1/6, 2006.
- SRH-PE – Secretaria de Recursos Hídricos do estado de Pernambuco. **Plano hidroambiental da bacia hidrográfica do rio Capibaribe: Tomo I – diagnóstico hidroambiental**, v. 01/03. Projetos Técnicos. Recife, 2010. 389p.
- SUN, Z.; XIE, X.; WANG, P.; HU, Y.; CHENG, H. Heavy metal pollution caused by small-scale metal ore mining activities: A case study from a polymetallic mine in South China. **Science of the Total Environment**, v. 639, p. 217-227, 2018.
- TAGLIAFERRO, G. V.; PEREIRA, P. H. F.; RODRIGUES, L. A.; SILVA, M. L. C. P. Adsorção de chumbo, cádmio e prata em óxido de nióbio hidratado preparado pelo método da precipitação em solução homogênea. **Química Nova**, v. 34, n. 1, p. 101-105, 2011.

TAVARES, S. R. L. **Remediação de solos e águas contaminadas por metais pesados: conceitos básicos e fundamentos**. cap. 2, p. 61-90. 2013. Disponível em: <http://www.alice.cnptia.embrapa.br/alice/handle/doc/983651>, acesso em 19 de julho de 2019.

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

TITO; CHAVES; GUERRA, 2012. Mobilidade do zinco e do cobre em Argissolo com aplicação de argila bentonita. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.16, n.9, p. 938 – 945. 2012.

USDA – United States Department of Agriculture. **Soil Survey Manual. Natural Resources Conservation Service**, edição revisada, 1993.

VAREDA, J. P.; VALENTE, A. J. M.; DURÃES, L. Heavy metals in Iberian soils: Removal by current adsorbents/ amendments and prospective for aerogels. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 237, p. 28 – 42. 2016.

VARGA, M.; TAKÁCS, M.; ZÁRAY, G.; VARGA, I. Comparative study of sorption kinetics and equilibrium of chromium (VI) on charcoals prepared from different low-cost materials. **Microchemical Journal**, v. 107, p. 25-30, 2013.

VASCONCELOS, G. L. M. B. **Caracterização hidrogeofísica de sedimentos típicos do leito seco do rio Capibaribe: Experimentação e modelagem**. 2015. 167f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – UFPE, Recife. 2015.

VIANA, E. M. **Fitoextração em solo contaminado com metais pesados**. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2011. 133 p.

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

WANG, X. S. Magnetic properties and heavy metal pollution of soils in the vicinity of a cement plant, Xuzhou (China). **Journal of Applied Geophysics**, v. 98, p. 73-78, 2013.

WEI; YANG, 2010. A review of heavy metal contaminations in urban soils, urban road dusts and agricultural soils from China. **Microchemical Journal**, v. 94, p. 99–107. 2010.

WU, Q.; LEUNG, J. Y. S.; GENG, X.; CHEN, S.; HUANG, X.; LI, H.; HUANG, Z.; ZHU, L.; CHEN, J.; LU, Y. Heavy metal contamination of soil and water in the vicinity of an abandoned e-waste recycling site: Implications for dissemination of heavy metals. **Science of the Total Environment**. v. 506–507, p. 217-225. fev. 2015.

- WU, W.; WU, P.; YANG, F.; SUN, D. L.; ZHANG, D. X.; ZHOU, Y. K. Assessment of heavy metal pollution and human health risks in urban soils around an electronics manufacturing facility. **Science of the Total Environment**, v. 630, p. 53-61, 2018.
- XIAO, H.; BÖTTCHER, J.; UTERMANN, J. Evaluation of field-scale variability of heavy metal sorption in soils by scale factors — Scaling approach and statistical analysis. **Geoderma**, v. 241–242, p. 115 – 125. 2015.
- XU, X.; ZHAO, Y.; ZHAO, X.; WANG, Y.; DENG, W. Sources of heavy metal pollution in agricultural soils of a rapidly industrializing area in the Yangtze Delta of China. **Ecotoxicology and environmental safety**, v. 108, p. 161-167, 2014.
- ZANONI, M. V. B; YAMANAKA, H. **Corantes: Caracterização química, toxicológica, métodos de detecção e tratamento**. 1. ed. São Paulo: Ed. Cultura Acadêmica, 2016.
- ZHANG, H.; GAO, Z.; LIU, Y.; RAN, C.; MAO, X.; KANG, Q.; AO, W.; FU, J.; LI, J.; LIU, G.; DAI, J. Microwave-assisted pyrolysis of textile dyeing sludge, and migration and distribution of heavy metals. **Journal of hazardous materials**, v. 355, p. 128 – 135. 2018.
- ZHANG, X.; ZHONG, T.; LIU, L.; OUYANG, X. Impact of Soil Heavy Metal Pollution on Food Safety in China. **PLoS ONE**. v. 10, n. 8. 2015.
- ZHAO, R.; GUAN, Q.; LUO, H.; LIN, J.; YANG, L.; WANG, F.; PAN, N.; Yang, Y. Fuzzy synthetic evaluation and health risk assessment quantification of heavy metals in Zhangye agricultural soil from the perspective of sources. **Science of the Total Environment**, v. 697, p. 134126, 2019.
- ZHOU, X.; LI, H.; LIU, D.; HAO, J.; LIU, H.; LU, X. Effects of toxin from *Bacillus thuringiensis* (Bt) on sorption of Pb (II) in red and black soils: equilibrium and kinetics aspects. **Journal of hazardous materials**, v. 360, p. 172 – 181. 2018.
- ZONATTI, W. F.; AMARAL, M. C.; GASI, F.; BARUQUE-RAMOS, J.; DULEBA, W. Reciclagem de resíduos do setor têxtil e confeccionista no Brasil: panorama e ações relacionadas. **Sustentabilidade em Debate** - Brasília, v. 6, n. 3, p. 50-69, set/dez 2015.