



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA - UnB
FACULDADE DE AGRONOMIA E MEDICINA VETERINÁRIA - FAV
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA (PPGA/UnB)

MATHEUS MONTEIRO COSTA

**SORÇÃO DE CÁDMIO E CHUMBO EM SOLOS DO CERRADO DO DISTRITO
FEDERAL**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM AGRONOMIA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: GESTÃO DE ÁGUA E SOLO

BRASÍLIA – DF
JANEIRO/2025



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA - UnB
FACULDADE DE AGRONOMIA E MEDICINA VETERINÁRIA - FAV
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA (PPGA/UnB)

**SORÇÃO DE CÁDMIO E CHUMBO EM SOLOS DO CERRADO DO DISTRITO
FEDERAL**

MATHEUS MONTEIRO COSTA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA, COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS À OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM AGRONOMIA.

APROVADO POR:

TAIRONE PAIVA LEÃO, Dr. (ORIENTADOR)/ Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária - Universidade de Brasília
e-mail: tleao@unb.br

FERNANDO FABRIZ SODRÉ, Dr. (EXAMINADOR INTERNO)/ Instituto de Química - Universidade de Brasília
e-mail: ffsodre@unb.br

GIULIANO MARCHI, Dr. (EXAMINADOR EXTERNO), Empresa Brasileira De Pesquisa Agropecuária, Embrapa Cerrados
e-mail: giuliano.marchi@embrapa.br

BRASÍLIA/DF, JANEIRO DE 2025

FICHA CATALOGRÁFICA

Matheus Monteiro Costa. **Sorção de cádmio e chumbo em solos do cerrado do Distrito Federal**. Orientador: Dr. Tairone Paiva Leão, 2024. 81p. : il.

Dissertação de mestrado - Universidade de Brasília/Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária, 2024.

1. Solos Tropicais, Isotermas de Adsorção, Metais Tóxicos. I. Leão, T.P. II. Título: Dr.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

COSTA, M.M. **Sorção de cádmio e chumbo em solos do cerrado do Distrito Federal**. Brasília. Faculdade de agronomia e Medicina Veterinária- Universidade de Brasília. 2024. 81p. Dissertação de Mestrado.

CESSÃO DE DIREITOS

NOME DO AUTOR: Matheus Monteiro Costa

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: **Sorção de cádmio e chumbo em solos do cerrado do Distrito Federal**.

É concedida à Universidade de Brasília permissão para reproduzir cópias desta dissertação de mestrado para única e exclusivamente propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva para si os outros direitos autorais, de publicação. Nenhuma parte de esta dissertação de mestrado pode ser reproduzida sem autorização por escrito do autor. Citações são estimuladas, desde que citada à fonte.

Matheus Monteiro Costa

CPF: 12543717617

E-mail: monteirmmc@hotmail.com

**Brasília DF
Janeiro de 2025**

AGRADECIMENTOS

A Universidade de Brasília, através da figura dos seus colaboradores, técnicos e professores, a secretaria do programa de pós-graduação do curso de agronomia, por todo auxílio prestado no período de realização deste trabalho.

Ao orientador Tairone Paiva Leão, pela oportunidade de orientação, por todo apoio, conhecimento transmitido, paciência, compreensão, dedicação, e cujas experiências transmitidas se estenderão a outras áreas da minha vida.

Aos professores Jader Galba Busato e Fernando Fabriz Sodré pelas orientações e por disponibilizarem seus laboratórios para a realização das análises desse trabalho, se estendendo aos técnicos Pabllo e Samia do Laboratório de Química do Solo da FAV, e ao doutorando formando Arthur do Laboratório de Quimiometria e Química Ambiental.

Aos coordenadores do programa de pós-graduação do curso de agronomia, Ricardo Carmona e Márcio de Carvalho, pela compreensão, auxílio e disponibilidade.

A minha família, Dorcas Monteiro, Thays Monteiro, Vithor Monteiro e Antonio Severiano, pelo apoio nos momentos mais sensíveis, pela compreensão em momentos de ausência, e um agradecimento especial as minhas sobrinhas Lais e Maria Vitória, por fazer desse caminho um pouco mais leve.

Aos amigos que acompanharam essa caminhada, serviram de inspiração, pelos conselhos dados, pelo lugar de escuta e companhia.

RESUMO

A contaminação dos solos por metais tóxicos tem causado preocupação pelo seu potencial de degradação ambiental, toxicidade e persistência. O cádmio (Cd) e o chumbo (Pb) figuram entre os principais metais contaminantes, devido sua recorrência como contaminante de solo e água, pelo volume despejado ou o potencial de contaminação de plantas e animais. A dinâmica de contaminação dos solos está relacionada a capacidade de transporte, retenção, complexação e precipitação, e são dependentes de aspectos físicos, químicos e biológicos dos solos, além das características dos metais. Este estudo investigou o potencial de adsorção de Pb e Cd em nos horizontes superficiais (A e H) de cinco solos do Cerrado do Distrito Federal; Latossolo Vermelho, Latossolo Vermelho-Amarelo, Neossolo Regolítico, Organossolo Háplico e Gleissolo Háplico; através de experimentos de sorção e o ajuste de suas curvas pelas equações não-lineares de Langmuir e Freundlich, junto a avaliação das características físicas, químicas e biológicas dos solos. A equação de melhor ajuste para os experimentos com Pb foi de Freundlich, e Langmuir para Cd. Os valores da constante de Langmuir (Kl) para o Pb seguiram a sequência GL-A > OR-H > NR-A > LVA-A, pressupondo a associação entre este parâmetro com o teor de matéria orgânica e às características dos argilominerais, assim como os valores de Kf nos experimentos com Pb seguiram a sequência OR-H > GL-A > NR-A > LVA-A. Nos experimentos com Cd o OR-H apresentou o maior valor para a constante de Freundlich (Kf), em relação ao GL-A e LVA-A, devido seu teor de matéria orgânica e CTC. Os valores da constante b de Langmuir para o Pb seguiram a sequência OR-H > LVA-A > GL-A > NR-A, resultado associada ao teor de matéria orgânica e a presença de hematita, goethita e montmorilonita. Nos experimentos com Cd, a sequência da constante b foi LVA-A > GL-A > OR-H > LV > NR, em virtude do teor de matéria orgânica, dos sítios de carga formados nesta fração do solo, e da sua mineralogia. Os valores de n da equação de Freundlich para o Cd foram inferiores a 1, indicando baixa energia de ligação, intensidade de adsorção e formato de isoterma não favorável a adsorção, e os experimentos com Pb exibiram formato de isoterma convexo, como observado por valores de n superiores a 1, com forte intensidade de adsorção e sorção cooperativa. Observando os valores dos coeficientes dos experimentos de Pb e Cd, avalia-se um menor potencial de adsorção e maior potencial de contaminação do Cd. Os percentuais de metais adsorvidos indicaram que o Pb é retido quase que em sua totalidade em menores concentrações, percentual que vai diminuindo com o aumento da concentração do metal na solução do solo. Já o percentual de Cd apresenta comportamento linear de adsorção, com baixo percentual de metal é adsorvido.

Palavras Chaves: Solos Tropicais, Isotermas de Adsorção, Metais Tóxicos.

ABSTRACT

The contamination of soils by toxic metals has caused concern due to its potential for environmental degradation, toxicity and persistence. Cadmium (Cd) and lead (Pb) are among the main contaminant metals, due to their recurrence as soil and water contaminants, due to the volume dumped or the potential for contamination of plants and animals. The dynamics of soil contamination are related to the capacity of transport, retention, complexation and precipitation, and are dependent on physical, chemical and biological aspects of the soils, in addition to the characteristics of the metals. This study investigated the adsorption potential of Pb and Cd in the surface horizons (A and H) of five soils of the Cerrado of the Federal District; Ferralsols/Oxisol (LV), Red-Yellow Latosol (LVA (Ferralsols/Oxisol), Regosols (NR) (Entisols), Haplic Organosol (OR) (Histosols) and Gleysol (GL); through sorption experiments and the adjustment of their curves by the nonlinear equations of Langmuir and Freundlich, together with the evaluation of the physical, chemical and biological characteristics of the soils. The best fit equation for the experiments with Pb was Freundlich, and Langmuir for Cd. The K_l values for Pb followed the sequence GL-A > OR-H > NR-A > LVA-A, assuming the association between this parameter and the organic matter content and the characteristics of clay minerals, as well as the K_f values in the experiments with Pb followed the sequence OR-H > GL-A > NR-A > LVA-A. In the experiments with Cd, the OR-H presented the highest value for the constant K_f , in relation to GL-A and LVA-A, due to its organic matter content and CEC. The values of Langmuir's b constant for Pb followed the sequence OR-H > LVA-A > GL-A > NR-A, a result associated with the organic matter content and the presence of hematite, goethite and montmorillonite. In the experiments with Cd, the sequence of the constant b was LVA-A > GL-A > OR-H > LV > NR, due to the organic matter content, the load sites formed in this fraction of the soil, and its mineralogy. The n values of the Freundlich equation for Cd were lower than 1, indicating low binding energy, adsorption intensity, and isotherm shape not favorable to adsorption, and the Pb experiments exhibited a convex isotherm shape, as observed by n values greater than 1, with strong adsorption intensity and cooperative sorption. Observing the values of the coefficients of the Pb and Cd experiments, a lower adsorption potential and a higher potential for Cd contamination were evaluated. The percentages of adsorbed metals indicated that Pb is retained almost entirely in lower concentrations, a percentage that decreases with the increase of the metal concentration in the soil solution. The percentage of Cd has a linear adsorption design, with a low percentage of metal is adsorbed.

Keywords: Tropical Soils, Adsorption Isotherms, Toxic Metals.

SUMÁRIO

1. Introdução.....	11
2. Revisão da Literatura.....	13
2.1. Metais Tóxicos.....	13
2.2. Efeitos da Contaminação por Metais Tóxicos em Plantas e Humanos.....	15
2.3. Fontes Antrópicas de Metais Tóxicos.....	16
2.4. Cargas de Superfície	21
2.6. Contaminação dos Solos por Metais Tóxicos	26
2.7. Propriedades dos Cátions Relacionadas à Adsorção Eletrostática/Hidratação Iônica 28	
2.8. Complexação de Esfera Externa/Adsorção Eletroestática	30
2.9. Complexação de Esfera Interna	31
2.10. Precipitação.....	33
2.11. Isotermas de Adsorção	34
3. Objetivos.....	39
4. Materiais e Métodos	40
4.1. Área de Estudo e Amostragem do Solo	40
4.2. Caracterização Física e Química dos Solos	43
4.3. Experimentos de Adsorção	43
4.4. Análises Estatísticas	45
5. Resultados e Discussão.....	46
5.1. Características Físicas e Químicas dos Solos	46
5.2. Isotermas de Adsorção	54
5.2.1. Isotermas de Adsorção de Chumbo	54
5.2.2. Correlação Entre as Características dos Solos e os Parâmetros de Adsorção de Chumbo	60
5.2.3. Isotermas de Adsorção de Cádmio	62
5.2.4. Correlação Entre as Características do Solos e os Parametros de Adsorção de Cádmio.....	69
6. Conclusão	71
7. Bibliografia.....	73

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Concentração natural de metais na solução do solo e alguns tipos de rocha.	17
Tabela 2. Atributos físicos e químicos dos solos.	47
Tabela 3. Coeficiente de correlação de Pearson para as características químicas e físicas dos solos.	49
Tabela 4. Quantificação dos metais presentes nos solos.	51
Tabela 5. Correlação entre as características físicas e químicas dos solos e as concentrações de metais.	51
Tabela 6. Valores dos parâmetros das equações de Langmuir e Freundlich, e coeficientes de determinação (r^2) das curvas das isotermas de adsorção de Pb.	57
Tabela 7. Percentual de chumbo adsorvido em relação a concentração inicial do metal na solução.	59
Tabela 8. Coeficiente de correlação de Pearson (r) entre os parâmetros das equações de isotermas de Pb e os atributos dos solos.	61
Tabela 9. Valores dos parâmetros das equações de Langmuir e Freundlich, e coeficientes de determinação (r^2) das isotermas de adsorção de Cd.	66
Tabela 10. Percentual de cádmio adsorvido em relação a concentração inicial do metal na solução.	68
Tabela 11. Coeficiente de correlação linear (r) entre os parâmetros das equações de isotermas de Cd e os atributos dos solos.	69

ÍNDICE DE FIGURA

Figura 1. Estrutura do mineral 1:1 caulinita (A), visão do plano basal da superfície da caulinita e a cavidade siloxana ditrigonal (B) e estrutura do mineral 2:1 montmorilonita (C).	22
Figura 2. Processo de protonação e desprotonação dos grupos silanol e aluminol da borda do mineral caulinita.....	23
Figura 3. Esquema da adsorção de chumbo nos sítios de carga presentes na matéria orgânica.	25
Figura 4. Mecanismos de sorção de um íon na interface mineral/solução.	29
Figura 5. Ilustração de adsorção de íons em complexos esfera interna e externa em uma superfície mineral.....	31
Figura 6. Modelos computadorizados de complexação do tipo (A) binuclear bidentado, (B) mononuclear bidentado, (C) mononuclear monodentado, e (D) de esfera externa construídos na superfície de uma gibbsita.....	32
Figura 7. Modelo de adsorção química em monocamada segundo Langmuir (A) e modelo de adsorção física em multicamada segundo Freundlich (B).	36
Figura 8. Classes de curvas características das isotermas de sorção.	37
Figura 9 - Solos coletados das camadas superficiais e subsuperficiais.	40
Figura 10 – Localização das trincheiras de amostragem de solo na Fazenda Água Limpa - FAL/UnB	42
Figura 11. Isotermas de adsorção de Pb dos solos estudados LVA, LV, GL, OR e NR.	54
Figura 12. Isotermas de Pb dos solos GL-A, LVA-A, NR-A, OR-H, e LV-A ajustadas pelas equações de Freundlich e Langmuir.	56
Figura 13. Isotermas de adsorção de Cd dos solos estudados LVA, LV, GL, OR e NR.....	62
Figura 14. Isotermas de Cd dos solos GL-A, LVA-A, OR-H, LV-A, e NR-A ajustadas pelas equações de Freundlich e Langmuir.	65

LISTAS DE SIGLAS E ABREVIATURAS

b - Capacidade máxima de adsorção
CTC - Capacidade de Troca Iônica
Ce -Concentração de equilíbrio
Ci - Concentração inicial
EEA - Espectrometria de emissão atômica
ERO - espécies reativas de oxigênio
FAL - Fazenda Água Limpa
FE - Fator de Enriquecimento
GEE - gases de efeito estufa (GEE)
GL - Gleissolo
Kl – Constante de Langmuir
Kf - Constante de Freundlich
LV - Latossolo Vermelho
LVA - Latossolo Vermelho-Amarelo
m - Saturação por alumínio
M.O. - Matéria orgânica
n - Intensidade de adsorção
NR - Neossolo Regolítico
ns - Não significativo
OR – Organossolo
qe - quantidade de metal adsorvido
r - correlação linear de Pearson
 r^2 - Coeficiente de determinação
rpm – Rotação por minuto
SB - Soma de bases trocáveis
SFS - Superfosfato Simples
SFT - Superfosfato Triplo
 $\equiv SOH$ - Ligação metal-hidroxila
TFSA - Terra Fina Seca ao Ar
USDA - Departamento de Agricultura dos Estados Unidos
V - Saturação da CTC por bases

1. Introdução

O crescimento da população mundial e o aumento da expectativa de vida, impulsionou a demanda geral por alimentos, fibras, energia, e espaço físico para urbanização. Este processo aumenta a pressão de uso do solo, que para suprir essas crescentes necessidades acarreta impactos ao meio ambiente (Kopittke *et al.*, 2019; Nagajyoti; Lee; Sreekanth, 2010).

O solo é um recurso não renovável e possui funções econômicas, sociais e ambientais importantes para a manutenção da atividade humana (Blum, 2005), através de serviços como fornecimento de matéria-prima e alimentação animal e humana, suporte e apoio físico para a constituição de infraestruturas; serviços de regulação como mitigação de inundações, filtragem de contaminantes, desintoxicação e reciclagem de nutrientes, armazenamento de carbono e regulação de gases de efeito estufa (GEE), regulação da população de pragas e doenças; e serviços culturais voltados a recreação, lazer e relaxamento, estéticos, valores patrimoniais e culturais voltados a ancestralidade (Dominati *et al.*, 2014).

Os impactos ambientais proveniente das atividades agrícolas intensivas vão desde a redução do conteúdo de matéria orgânica no solo (Chen *et al.*, 2022) e seus fatores associados (diminuição da fertilidade e CTC, capacidade de retenção de água, estoque de carbono orgânico), até a acidificação dos solos (Souza; Quaggio; Silva, 2006), a eutrofização de corpos hídricos (Liu *et al.*, 2010), a emissão de óxido nitroso por superfertilização de nitrogênio (De Carvalho *et al.*, 2017), a degradação do solo pela erosão e as perdas de nutrientes e volume de solo responsáveis pelo enraizamento e armazenamento de água (Zarrinabadi *et al.*, 2023), a contaminação dos solos através da irrigação com águas contaminadas (Liu *et al.*, 2022), e a contaminação dos solos pela aplicação de fertilizantes, defensivos agrícolas e resíduos contaminados (Baldissarelli *et al.*, 2019).

Os reflexos diretos da poluição do solo, ar e recursos hídricos, associado à atividade humana, ocasionam transtornos sociais e econômicos, e estão relacionadas a 16% das mortes por causas naturais registradas em 2015. Países em desenvolvimento figuram como os mais afetados, visto que 92% das mortes causadas pela poluição ocorrem nestes territórios, assim como, a perda de produtividade provoca reduções no PIB de até 2% (Landrigan *et al.*, 2018).

A contaminação do meio ambiente por metais tóxicos pode ocorrer através de fontes naturais, como os resíduos de rochas, atividade vulcânica e incêndios florestais, ou através das atividades antropogênicas, como despejo de efluentes industriais, queima de combustíveis fósseis,

mineração de minério e carvão, siderurgia, escoamento de águas fluviais de perímetros urbanos e aterros de resíduos sólidos (Gautam *et al.*, 2016).

A qualidade do solo é um dos parâmetros que podem ser utilizados para investigar a influência da poluição em sua capacidade de exercer efeitos negativos nas atividades biológicas, e promover o desenvolvimento saudável dos ecossistemas terrestres, como plantas e animais. A multiplicidade dos tipos e características dos solos, as dinâmicas de suas fases líquida, sólida e gasosa, e as diversas funções que exerce, exemplificam a complexidade na avaliação de sua qualidade (Bünemann *et al.*, 2018).

Esses parâmetros de qualidade do solo influenciam seu potencial de filtragem, tamponamento ou imobilização de compostos inorgânicos, e seu transporte pelo perfil do solo até as águas superficiais e subterrâneas está atrelado aos processos de adsorção, degradação e lixiviação (Keesstra *et al.*, 2012).

De forma geral a mobilidade de metais tóxicos no solo é regida pelas características químicas do metal contaminante e pelos atributos do solo, como o teor e natureza da matéria orgânica, o pH do solo, potencial de oxidação e redução, textura do solo, mineralogia e características da matriz do solo, composição da solução do solo, e a ação de exsudatos, são fatores que alteram capacidade de adsorção de um determinado solo (Campos, 2010), sendo a adsorção o processo em que íons dissolvidos na solução são imobilizados pelas frações sólidas do solo. (Sposito, 2008).

Os solos predominantes no território brasileiro são altamente intemperizados, com elevadas concentrações de óxidos, hidróxidos e oxi-hidróxidos e minerais de grade 1:1 como a caulinita, variando as concentrações destes minerais a depender do seu material de origem, intensidade do processo de intemperismo e as condições de drenagem, possuindo menores quantidades de argilominerais e óxidos como vermiculita, illita, anatásio, rutilo, maghemita e haloisita em sua composição (Schaefer, Fabris, Ker, 2008). Solos com essas características apresentam grande potencial de adsorção de íons metálicos, em especial pela presença de óxidos de menor grau de cristalização (Campos, 2010).

O experimento de adsorção investiga a distribuição de um elemento contaminante entre a fase sólida e líquida do solo, quantificando a fração sorvida em função da sua concentração na solução de equilíbrio, assim como as equações de isotermas descrevem as relações entre o elemento adsorvido e o remanescente na solução (Oliveira *et al.*, 2010).

Assim, o objetivo do presente trabalho é investigar o comportamento de mobilidade e

sorção dos metais cádmio e chumbo em solos do Cerrado, assim como o seu potencial de contaminação desses solos, considerando as características químicas, físicas e biológicas dos solos estudados, através de experimentos de sorção e a avaliação dos modelos de isotermas Freundlich e Langmuir. É esperado que os resultados desse estudo possam auxiliar no entendimento do potencial de contaminação de solos de diferentes fitofisionomias do cerrado, assim como, servir de subsídios para investigações de transporte de metais nesses solos.

2. Revisão da Literatura

2.1. Metais Tóxicos

É comum o uso do termo “metais pesados” em estudos ambientais para classificar elementos associados a toxicidade e poluição, porém esta classificação utilizada é pouco precisa quanto ao seu aspecto de toxicidade, além de, sobrepor outras categorias de metais utilizadas (Duffus, 2001).

A presença dos ditos “metais pesados” no meio ambiente vem sendo abordada em diversos estudos, porém ocorre determinada divergência quanto ao uso do termo e sua definição, ora atribuindo à característica de densidade do elemento, massa atômica ou número atômico, porém, um fator engloba todas estas definições, sendo a associação destes elementos à contaminação e poluição ambiental em algum grau e em limiares específicos de concentração.

Alloway (2013a) define como metais pesados elementos com uma massa específica maior que 5 g cm^{-3} , como Chumbo (Pb), Cádmio (Cd) e Mercúrio (Hg), e que são associados a toxicidade, elemento poluidor e contaminante ambiental. Portanto, esta definição inclui os íons metálicos Cd, Cobalto (Co), Cromo (Cr), Cobre (Cu), Ferro (Fe), Hg, Manganês (Mn), Molibdênio (Mo), Níquel (Ni), Pb e Zinco (Zn), e semimetais como o Arsênio (As) e ametais como Selênio (Se) (Campos, 2010).

Nava *et al.* (2011) e Gonçalves, Pessoa (2002) utilizam a definição apresentada por Malavolta *et al.* (1997), definindo como metal pesado o elemento com massa específica maior que 5 g cm^{-3} ou número atômico maior que 20, assim como Reis *et al.* (2007), que inclui a estas características citadas o aspecto de elemento vestigial/traço, ou seja, que detém baixas concentrações naturais no ambiente.

De Paula (2006) cita a definição de Baird (2002), cuja caracterização de metais pesados

dá-se exclusivamente pelo elevado número atômico, assim desconsiderando o valor de massa específica, que para Duffus (2001), é pouco significativa para o entendimento quanto à interação do metal com o ambiente.

Portanto, visto o uso arbitrário das definições apresentadas, a falta de clareza das características que o classificam, a inexistência de uma listagem clara dos elementos que compõe o grupo denominado “metal pesado” e a falta de correlação entre o aspecto da massa específica do elemento com as suas características de toxicidade ambiental, faz com que o uso do termo seja inadequado nas ciências ambientais, demandando a utilização de uma expressão que traduza com maior clareza para a categorização destes elementos.

Duffus (2001), Pourret e Hursthouse (2019), e Pourret, Bollinger e Hursthouse, (2021), propuseram em seus trabalhos a substituição do termo “metal pesado” por “elementos potencialmente tóxicos”, eliminando o teor pejorativo do termo antecessor e tornando a nomenclatura cientificamente fundamentada e mais precisa quanto a característica de toxicidade do elemento não ser mais elencada a sua densidade, e sim a atributos como concentração, tempo de exposição e biodisponibilidade.

Zhang *et al.* (2022) alertaram em seu artigo sobre o uso do termo “potencial” em “elementos potencialmente tóxicos” para elementos químicos que são reconhecidamente tóxicos mesmo em baixas dosagens, pois segundo o autor, a definição não diferencia elementos relativamente benéficos como ferro (Fe) ou sódio (Na), de metais tóxicos como chumbo (Pb) e cádmio (Cd), e esclarecendo, que o uso do termo em si não é um problema, desde que esteja claro o que o autor quer dizer com o termo utilizado.

Siegel (2002) classifica os metais/metaloídes potencialmente tóxicos a uma determinada faixa de concentração e biodisponibilidade, como: (I) essenciais para a manutenção de processos biológicos, onde em excesso ou deficiência desses elementos podem ocasionar o desenvolvimento de doenças e morte celular, em tecidos e órgãos; e os (II) não essenciais aos processos biológicos, da qual sua ausência não acarreta deficiências, e sua presença mesmo em baixas concentrações provoca uma gradual degradação da saúde de organismos, com o desenvolvimento de disfunções crônicas e doenças.

2.2. Efeitos da Contaminação por Metais Tóxicos

Apesar de os termos “contaminação” e “poluição” serem frequentemente utilizados como sinônimos, é essencial esclarecer seus significados pela perspectiva do impacto ambiental. O termo "contaminação" é empregado para indicar a presença de impurezas em um meio que deveria estar livre de contaminantes, sejam eles de natureza física, química, biológica ou fontes de radiação ionizante (Shah *et al.*, 2023). Já “poluição” decorre da contaminação resultante da ação humana que necessariamente incide em um efeito prejudicial aos seres humanos e ao meio ambiente no geral (Guidotti, 2015).

Por sua característica de persistência, não ser passível de degradação bioquímica ou por intermédio de microrganismos, em geral, ter baixa mobilidade e seu alto potencial de intoxicação ser mantido com o tempo, o processo de deposição e acúmulo de metais tóxicos na camada superficial do solo causa problemas aos organismos de maneira sistêmica e por um longo período, o que torna a contaminação do solo por metais tóxicos marcadamente prejudicial (Elbana *et al.*, 2014; Moreira *et al.*, 2009; Oliveira *et al.*, 2010).

O aumento da concentração dos metais tóxicos no solo tem impactos negativos na atividade microbiana do solo, e a presença destes contaminantes interfere em aspectos da morfologia e metabolismo dos microrganismos, por meio da influência nas atividades de desnaturação de proteínas, destruição das membranas celulares, nos processos de desidrogenase, e inibição das atividades de urease, nitrato redutase e amidase (Naz *et al.*, 2022).

Contudo, a presença dos metais tóxicos, uma vez depositados no solo por fontes naturais ou antrópicas, não se restringe apenas aquele espaço que ocupam. A dinâmica destes poluentes no solo é complexa e pode se dar por várias vias, atingindo as águas subterrâneas através da lixiviação/precipitação, rios e lagos pela erosão do solo, e absorvido pelo sistema radicular das plantas, e conseqüentemente aos animais através da ingestão (Roberts; Nachtegaal; Sparks, 2005).

As principais vias de acesso entre os metais potencialmente tóxicos e tóxicos a plantas e animais, pertencem às fontes atmosféricas, água e alimentação, onde o processo de disponibilização pela cadeia alimentar aos organismos superiores ocorre pelo movimento do metal através dos níveis hierárquicos no sentido inferior para o superior, ocasionando neste processo a acumulação destes elementos, e ao longo do tempo este acúmulo eleva as concentrações a níveis tóxicos aos sistemas sanguíneos, tecidos e órgãos animais (Siegel, 2002).

A transferência dos íons metálicos presentes na solução do solo para a parte aérea das plantas ocorre principalmente através da absorção pelas raízes (Bian, Lin, Lv, 2016). Por outro

lado, a acumulação desses elementos nas plantas difere em relação à capacidade da planta em acumular o metal em específico, como mostrado em Wang *et al.* (2017), em que as concentrações de Cd, Cr, As, Pb, Cu e Zn foram maiores em grãos de trigo, enquanto a concentração de Hg foi maior em grão de milho.

Quanto aos metais alvo da pesquisa, a presença de Pb altera as funções bioquímicas das plantas, retardando seu crescimento e desenvolvimento, pois, a presença do metal nos tecidos da planta causa produção de espécies reativas de oxigênio (ERO), radicais de moléculas de oxigênio responsáveis por oxidar proteínas presentes nas células vegetais, causando sua morte, assim como, o aumento de produção de ácidos graxos quando o elemento entra em contato com a membrana plasmática das células vegetais (Ashraf *et al.*, 2017).

Ao contrário do Pb, o Cd apresenta alta mobilidade no solo e biodisponibilidade no ambiente da rizosfera, fatores que auxiliam na sua absorção na membrana plasmática das células radiculares e seu transporte a parte aérea das plantas via xilema (Lin *et al.*, 2023). A ação do Cd nas células vegetais ocorre pela sua ligação em proteínas, prejudicando suas funções nos processos celulares, além da sua presença causar o denominado estresse oxidativo, desequilibrando o balanço das ERO, radicais de moléculas de oxigênio, assim danificando estruturas celulares como membrana, desnaturando proteínas e ácidos nucleicos e deteriorando a síntese de clorofila do fotossistema II (Haque *et al.*, 2021).

2.3. Fontes Antrópicas de Metais Tóxicos

Os metais tóxicos presentes nos solos são oriundos de diversas fontes naturais e antrópicas, e as rochas das quais os solos são formados são as principais fontes de contaminação natural para o meio ambiente. As rochas ígneas, oriundas do resfriamento de magma detêm uma variedade de elementos, dentre eles os metais tóxicos, que durante o processo de cristalização são ligados em redes cristalinas de minerais primários como o quartzo, feldspato e a mica (Bradl, 2005)

Na formação dos solos, as rochas passam pelo processo de intemperismo e pedogênese, onde os minerais primários são fragmentados e transformados. Assim, a composição dos solos reflete em parte a composição química da rocha matriz, cujos compostos mais solúveis são lixiviados e os menos solúveis mantêm-se em seu perfil. As concentrações de metais tóxicos variam de acordo com as características da rocha originária, conforme demonstrado na Tabela 1, e espacialmente, além de, depender da dinâmica de formação destes solos (Kobielska *et al.*,

2018)

Tabela 1. Concentração natural de metais na solução do solo e alguns tipos de rocha.

Elemento	Crosta terrestre	Rochas ígneas			Rochas sedimentares			Solução do solo mmol L ⁻¹
		ultramáficas	máficas	graníticas mg kg ⁻¹	carbonatos	arenitos	folhelhos	
As	1,5	1	1,5	1,5	1	1	13	0,01
Cd	0,1	0,12	0,13	0,009	0,028	0,05	0,22	0,04
Co	20	110	35	1	0,1	0,3	19	0,08
Cr	100	2980	200	4	1	35	90	0,01
Cu	50	42	90	13	5,5	30	39	1
Hg	0,05	0,004	0,01	0,08	0,16	0,29	0,18	0,0005
Ni	80	2000	150	0,5	7	9	68	0,17
Pb	14	14	3	24	5,7	10	23	0,005
Se	0,05	0,05	0,13	0,05	0,03	0,01	0,5	0,06
Zn	75	58	100	52	20	30	120	0,08

Fonte: Soares, 2004.

Além da já citada fonte geogênica de contaminação, as fontes comuns de contaminação dos solos são oriundas em especial da atividade agrícola, deposição atmosférica, eliminação de resíduos industriais, aplicação de efluentes domésticos, esgoto e outras atividades humanas (Hu *et al.*, 2018).

As fontes industriais incluem a mineração e o residual dos processos de siderurgia, assim como a lixiviação e erosão de rejeito contaminado presente nas bacias de decantação, minas de carvão mineral e a contaminação das áreas adjacentes, assim como o uso de Hg para extração de ouro em minas a céu aberto, a fundição de metais e o uso de combustíveis fósseis e carvão mineral em usinas termoelétricas (Halim; Conte; Piccolo, 2003; Li *et al.*, 2014).

Já os efluentes domésticos são constituídos pelas águas residuais urbanas, os efluentes industriais e o escoamento urbano de contaminantes metálicos através das águas fluviais. Os contaminantes metálicos são caracterizados como os poluentes mais danosos aos ecossistemas aquáticos, além de serem as fontes mais importantes de contaminação de corpos d'água (Kassim *et al.*, 2022).

Dentre as fontes ligadas à atividade agrícola, os fertilizantes orgânicos e os inorgânicos são os principais poluidores (calcário, lodo de esgoto, dejetos animais, fertilizantes fosfatados e à base de nitrato), seguido dos fungicidas ricos em metais como Cd, Cr, Ni e Pb, pesticidas à base de metais tóxicos e irrigação com águas residuais contaminadas (Nagajyoti; Lee; Sreekanth, 2010).

A análise de influência da atividade agrícola no aumento das concentrações de metais tóxicos no solo, água e ar é complexa, porém, mesmo considerando as fontes naturais de contaminação, observa-se aumento na contaminação de áreas de cultivo agrícola diversas, advindos de operações de manejo como plantio, fertilização química e aplicação de defensivos

agrícolas (Notarnicola *et al.*, 2023).

Para avaliar a presença e a dimensão da deposição antrópica de contaminantes metálicos na superfície do solo, pode ser utilizado o Fator de Enriquecimento (FE), indicador calculado a partir da concentração de um metal contaminante no solo em relação à concentração de um elemento constituinte de referência na matriz do solo, como o Al, Fe e Mn, junto as mesmas concentrações citadas, porém em amostras de fundo (Barbieri, Nigro, Sappa, 2015; Nascimento *et al.*, 2018).

Os estudos citados a seguir, relatam o aumento da concentração de metais tóxicos em áreas agrícolas no Brasil a partir da aplicação sistêmica de fertilizantes orgânicos e minerais. Mendes *et al.* (2010) constataram o aumento dos teores de Pb, Cu, Ni e Cr em área de cultivo de mamão, e a tendência de aumento das concentrações em função do tempo de cultivo, a partir das aplicações consecutivas de fosfato monoamônico (MAP), ureia, cloreto de potássio e esterco bovino.

Em experimentos de alface em vasos com adubação com compostagem de lixo urbano, superfosfato e calcário, Sampaio *et al.* (2009) observaram o aumento do teor de Zn, Cu e Pb no tecido foliar da alface, e o potencial de contaminação de águas subterrâneas por Cd através da lixiviação. Além do aumento linear da concentração dos metais tóxicos Cd, Pb, Zn, Ni e Cu no solo em virtude da adição de compostagem de lixo urbano e de Cd e Ni a partir da aplicação de fertilizantes superfosfato e calcário.

Por sua vez, Ramalho, Sobrinho e Veloso (2000) analisaram o potencial de contaminação de defensivos a base de metais e fertilizantes aplicados em cultivos olerícolas, este historicamente associado a aplicações constantes e sistêmicas de defensivos. A investigação deu-se em áreas de pastagem anteriormente destinadas a campos de olerícolas, cultivadas em média de 3 a 4 anos antes do estabelecimento da gramínea. Foi relatado elevados teores de Zn, Pb, Ni, Mn, Cu e Co nas pastagens quando comparado as áreas olerícolas e capoeiras. Níveis elevados de Cd, Mn e Pb foram observados em um córrego e um açude próximos as áreas do estudo, sendo estes, valores acima dos limites superiores de 0,005 mg L⁻¹ para Cd, 0,1 mg L⁻¹ para Mn e 0,05 mg L⁻¹ para Pb, conforme definido pela portaria N°36 de 1990 do Ministério da Saúde, sobre os padrões de qualidade de água para consumo humano.

Freitas *et al.* (2009) analisaram o potencial de contaminação de fontes de fosfato em cultivo de milho em vasos. As fontes observadas foram o Superfosfato Simples (SFS), Superfosfato Triplo (SFT), termofosfato Yoorin, fosfato natural Gafsa e fosfato natural de Araxá. As doses equivalentes a 0, 100, 300, 500 e 800 kg de P₂O₅ ha⁻¹ resultaram em baixos

teores de Cd, de acordo com as características das rochas fosfáticas brasileiras, e em todas as fontes aplicadas os valores de Cd na parte aérea foram inferiores aos de Pb. Em todos os tratamentos, foram observados aumento na concentração de Pb e Cd na matéria seca da parte aérea da planta, sendo fosfato natural de Gafsa, fosfato natural de Araxá, o Yoorin, SFS e SFT os maiores contaminantes, respectivamente. O Pb foi o principal contaminante, tendo sua concentração aumentada de 7 a 18 vezes na matéria seca da parte aérea, a depender do valor da aplicação do corretivo.

O lodo de esgoto desperta especial interesse quanto ao seu potencial de contaminação, em razão do alto volume de insumo despejado em solos agrícolas. Nascimento *et al.* (2014) observaram a relação da disponibilização de metais tóxicos em área de cultivo de girassol. A aplicação do insumo foi dimensionada segundo seu teor de nitrogênio, sendo aplicado 6,12 t ha⁻¹ do lodo solarizado, 37,2 t ha⁻¹ de compostagem de lodo de esgoto, 19,17 t ha⁻¹ de vermicomposto de lodo de esgoto e 50,42 t ha⁻¹ de lodo de esgoto caleado, cujas aplicações adicionaram na camada 0-20 do solo 0,57; 4,36; 2,24 e 14 kg ha⁻¹ de Pb. Os resultados apontaram um aumento dos teores de Pb e Cd nos tecidos foliares e no pecíolo das sementes de girassol quando comparado a áreas de cultivo sem aplicação do lodo.

Visando regulamentar a produção, importação e comercialização de insumos agrícolas potencialmente contaminantes, foi publicada pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), no ano de 2006, a Instrução Normativa de Nº 27, que limita as concentrações de contaminantes orgânicos e inorgânicos. A norma se aplica a fertilizantes fosforados, nitrogenados, a base de potássio, substratos, condicionantes de solo e fertilizantes orgânicos, e cita as concentrações limiares superiores para os metais As, Cd, Pb, Cr, Hg, Ni e Se (Brasil, 2006).

Notórios desastres ambientais envolvendo o rompimento de barragens de rejeito de minério de ferro vem ocorrendo no Brasil, ligando o alerta da comunidade civil, cientistas e órgãos de meio ambiente sobre o potencial de contaminação por metais tóxicos destes efluentes, dentre estes exemplos estão os desastres de Brumadinho e Mariana (Milanez; Ali; De Oliveira, 2021).

O desastre de Mariana deu-se pelo rompimento da barreira de contenção da barragem de rejeito de minério de ferro denominada Fundão, presente no município de Mariana-MG. Além dos impactos ambientais ao Rio Doce, o derramamento da “lama” atingiu a cidade de Bento Rodrigues deixando ao todo 20 mortes, além de inviabilizar a atividade pesqueira na região atingida. É estimado que a contaminação oriunda do rompimento desta barragem

ocasionou perdas econômicas na ordem de USD 500 milhões (Rotta *et al.*, 2020).

Duarte *et al.* (2021) investigaram o impacto do rompimento da barragem de Mariana no Rio Doce, entre os municípios de Aimorés-MG e sua foz estuária no município de Linhares-ES. O evento ocorrido em 2015 despejou 50 milhões de m³ de rejeitos nos corpos hídricos contribuintes da bacia do Rio Doce, e as análises das amostras dos rejeitos e dos solos sedimentares aluviais mostraram o potencial de contaminação por Cd, Pb e As, do rejeito despejado pela barragem, e níveis críticos de contaminação por Cd nos solos sedimentares ao longo do leito do Rio Doce já são observados.

O desastre de Brumadinho ocorreu em condições similares ao de Mariana. Já em 2019, a barragem de rejeito de minério de ferro “B1” localizada no município de Brumadinho-MG rompeu, deixando 270 mortos e despejando aproximadamente 12 milhões de m³ de rejeito no córrego Feijão, contribuinte do rio Paraopebas que por sua vez é contribuinte do rio São Francisco. Em análises posteriores dos solos sedimentares aluviais do rio Paraopebas, foi possível observar o aumento da concentração de Fe, Mn, Cd, Pb e As (Kobayashi *et al.*, 2023; Parente *et al.*, 2021).

Outro evidente episódio de contaminação nacional foi a alocação de uma estrutura de deposição de resíduos sólidos a céu aberto no Distrito Federal, denominado “Lixão da Estrutural”, onde no momento de sua operação, foi o segundo maior do tipo, ficando atrás apenas do lixão de Jacarta, na Indonésia. Em janeiro de 2018, o lixão deu espaço a um aterro controlado exclusivo para deposição de resíduos inertes oriundos da construção civil. Neste tipo de estrutura, a contaminação ocorre pela lixiviação de metais presentes nos resíduos sólidos de uso comum presentes na superfície do lixão, e do chorume produzido, material este proveniente da decomposição da matéria orgânica presente nos resíduos, composto por sais, contaminantes orgânicos como bactérias, inorgânicos como os metais tóxicos, e água constituinte dos resíduos ou precipitada (Campos, 2018; Cavalcanti *et al.*, 2014).

A geoquímica ambiental é a área do conhecimento que investiga a contaminação dos solos por metais tóxicos, através do conhecimento dos processos químicos que ocorrem nos três componentes do solo (sólido, líquido e gás) e seus impactos nos ecossistemas (Siegel, 2002). Além da investigação e indicação de regiões contaminadas, a geoquímica ambiental desenvolve tecnologias de remediação, a fim de extrair, isolar, conter e descartar resíduos químicos que possam prejudicar o meio ambiente e a população que o habita (Siegel, 2002).

Os métodos de remediação da contaminação de solos por metais tóxicos são divididos em três (3) tipos, sendo o (1) físico, lavagem do solo com solução de extração, cobertura com

material impermeável, substituição da camada contaminada, isolamento, encapsulamento com variados materiais e nanoremediação com metais elementares de valência zero; (2) química, vitrificação, lixiviação com auxílio de fluidos percolantes (quelantes), fixação química, remediação eletrocinética com aplicação de corrente elétrica no solo, precipitação de complexos insolúveis, trocador iônico e materiais adsorventes; e por fim, a (3) remediação biológica, via aplicação de bactérias e fungos remediadores, plantio de espécies vegetais com capacidade de assimilação de metais, e *ex situ*, com espalhamento do solo contaminado na superfície para decomposição microbiana, e a compostagem do solo contaminado (Rajendran *et al.*, 2022)

2.4. Cargas de Superfície

A maioria dos constituintes orgânicos e inorgânicos do solo possuem superfícies de alta atividade e, dentre a matriz mineral do solo, a principal fração reativa é a argila, em virtude da combinação da presença de grupos funcionais de superfície carregados eletricamente e da sua grande área superficial específica (Dziadkowiec, Royne, 2020).

Esses grupos funcionais são unidades moleculares que se projetam da superfície da fase sólida para a solução do solo (Sposito, 2008), podem ser orgânicos e inorgânicos e carregados positivo, negativamente ou terem caráter neutro, a depender do tipo específico de mineral em que estão ligados (Essington, 2003). A matéria orgânica humificada, os hidróxidos de Fe/Al/Mn e os grupos silanol presentes nas bordas dos argilominerais são os principais grupos funcionais fontes de cargas do solo (Sposito, 2008), sendo divididas entre constantes ou permanentes e variáveis ou dependente de pH (Wanner *et al.*, 1994).

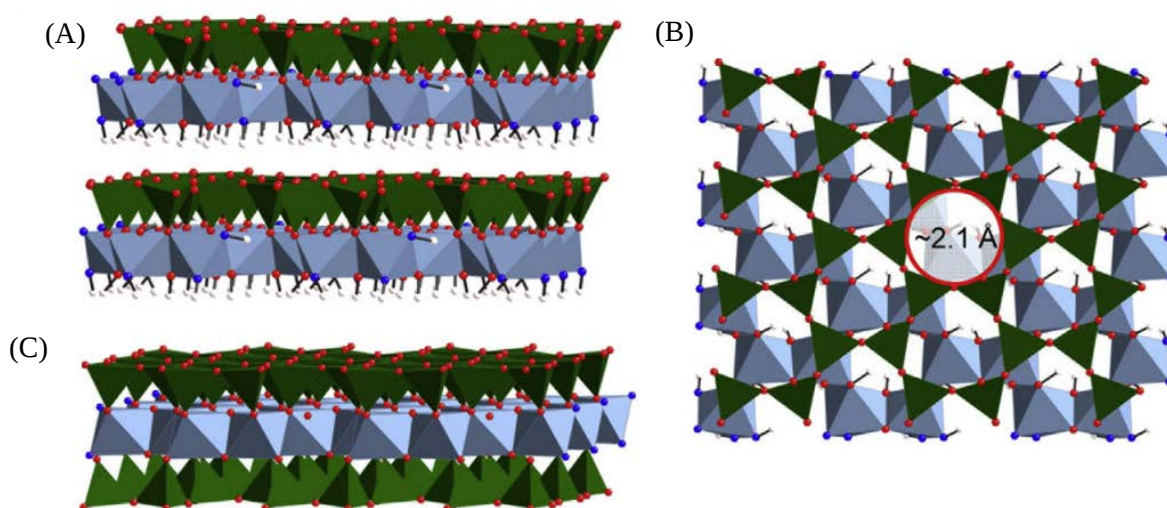
As cargas constantes, como o nome exemplifica, não sofrem mudanças a partir da alteração do ambiente, em especial o pH do solo, pois sua característica de carga deriva do processo de substituição isomórfica específica dos minerais 2:1 (Sparks, 2003). Neste caso os sítios de carga apresentam-se na superfície dos planos basais e na entrecamada das argilas, das quais a carga líquida negativa deriva do déficit de carga ocasionado pela substituição de um íon da estrutura cristalina do argilomineral por outro de menor valência (Chorover, Sposito, 1995; Tournassat *et al.*, 2004).

Parte significativa dessas cargas permanentes estruturais estão presentes na superfície basal, que constitui a maioria da área superficial de argilas como esmectita, vermiculita, montmorilonita, mica e clorita (Sollins, Robertson, Uehara, 1988), contudo, as argilas 1:1 como a caulinita possui uma quantidade de cargas permanentes insignificante em sua superfície basal

(Jozefaciuk, 2002; Lagaly, Dékány, 2013).

Os sítios de ligação formados pela substituição isomórfica estão localizados na superfície intersticial da região entrecamadas dos minerais 2:1, formando uma cavidade hexagonal distorcida de tetraedros de Si (Figura 1C e 1B). Esta cavidade ditrigonal tem uma natureza comportamental de uma base de Lewis e ligeiramente hidrofóbica, e sua reatividade é dependente da distância da substituição isomórfica em relação a cavidade do siloxano, pois, quanto maior esta distância, maior será predomínio das cargas parciais negativas dos oxigênios (Essington, 2003).

Figura 1. Estrutura do mineral 1:1 caulinita (A), visão do plano basal da superfície da caulinita e a cavidade siloxana ditrigonal (B) e estrutura do mineral 2:1 montmorilonita (C).



Fonte: Adaptado de Kleber *et al.*, 2015.

As cargas dependentes de pH derivam do processo de protonação e desprotonação de íons determinantes de potencial H^+ e OH^- , em ligações metal-hidroxila ($\equiv SOH$) presente nas bordas das estruturas cristalinas dos minerais 1:1, conforme ilustrado na Figura 1A (Essington, 2003), e dos grupos hidroxilas superficiais instáveis e altamente reativas presentes nos óxidos de ferro, alumínio e silício (Sparks, 2003). Diferente das cargas permanentes que possuem sua densidade e o sinal da carga real constantes, as cargas variáveis alteram sua magnitude e sinal a partir da alteração do pH e da concentração de eletrólitos (Uehara, Gillman, 1980).

Solos com predominância de cargas variáveis são mais comuns em regiões tropicais quando comparado a solos de regiões temperadas, pois encontram condições de temperatura e precipitação elevadas, o que estimula seu desenvolvimento e a formação de minerais 1:1 e de óxidos (Sollins, Robertson, Uehara, 1988).

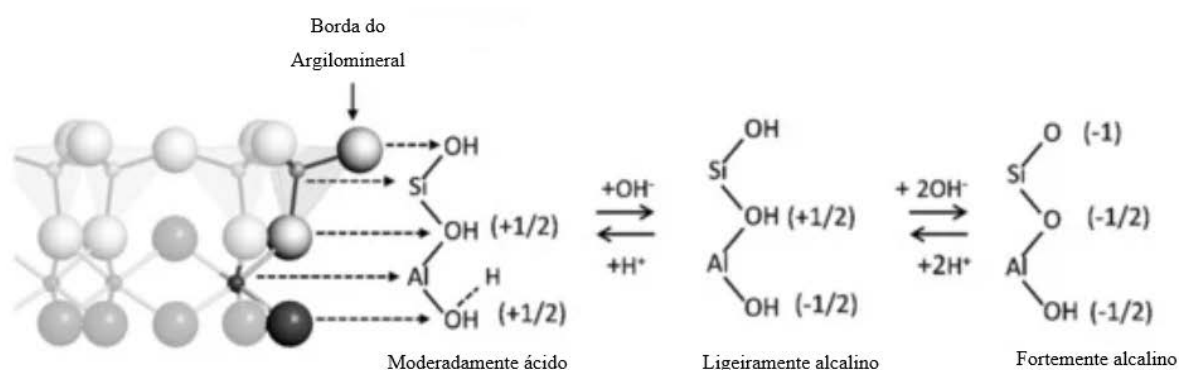
Estes grupos funcionais apresentam sinal positivo, negativo ou neutro a depender do pH do solo, e na fase inorgânica dos solos são encontrados nas bordas dos filossilicatos 2:1 e 1:1, denominados “sítios de borda”, quando houver um grupo $\equiv\text{SOH}$ ligado a estrutura cristalina do mineral, e nos grupos hidroxilas superficiais óxidos, hidróxidos e oxi-hidróxidos metálicos do solo, dispondo de propriedades superficiais semelhantes entre si (Wanner *et al.*, 1994).

Os sítios de carga variáveis alteram seu sinal positivamente a partir da diminuição do pH do meio, ocasionando a ligação do próton H^+ nos sítios de ligação dos óxidos e das cargas das bordas dos argilominerais, e o contrário ocorre com o aumento do pH e a dissociação das hidroxilas dos grupos silanol e aluminol (Lagaly, Dékány, 2013). A Figura 2 mostra o processo de protonação e desprotonação dos sítios de carga a partir da alteração do pH.

Por esta razão, pH do solo é um fator de influência no processo de adsorção de metais pelo solo, visto que, em valores de neutralidade, observa-se menores concentrações de íons metálicos na fase aquosa do solo, o que aumenta à medida que o pH diminui, devido a indisponibilidade de sítios de carga, previamente preenchidos por prótons H^+ (Roberts; Nachtegaal; Sparks, 2005).

A interação entre um cátion metálico e um grupo hidroxila ($\equiv\text{SOH}$) é conhecida como ligação metal-hidroxila. Esta ligação é vista como um sítio ácido de Lewis, onde o metal atua como um ácido de Lewis, ou seja, um aceitador de pares de elétrons. A reação de protonação é desencadeada por diferenças nas valências entre o metal ligante e o grupo hidroxila superficial. Como resultado, os sítios de ligação adquirem uma carga líquida negativa, que é estabilizada pela presença de íons H^+ (Sposito, 2008).

Figura 2. Processo de protonação e desprotonação dos grupos silanol e aluminol da borda do mineral caulinita.

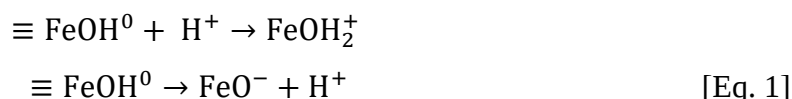


Fonte: Adaptado de Strawn, 2021.

As abordagens mais comuns para estudar o processo de protonação e desprotonação, são os modelos 1-pK e 2-pK. O modelo 2-pK assume que as cargas superficiais positivas e

negativas são resultados de duas reações de protólise, onde assume-se arbitrariamente a força de ligação +1 na ligação metal oxigênio ($\equiv S-O$), independente do cátion estrutural e da distribuição de carga da superfície, e a dinâmica é descrita por uma constante de estabilidade (k^+) (Essington, 2003).

A abordagem 1-pK, atribui o valor da carga superficial de acordo com o princípio de valência eletroestática, segundo Regra de Pauling, onde a força de ligação é um produto da carga do cátion sobre o seu número de coordenação. Nas Equações 1 e 2 a seguir, apresentados por Essington, (2003), utilizando um óxido metálico goethita com grupo hidroxila do tipo A coordenado por um cátion Fe^{3+} , é possível observar o íon $\equiv Fe-O$ parcialmente neutralizado, em virtude da sua força total de ligação ser resultante da carga de cátion +3 sobre o número de coordenação 6.



2.5. Grupos Funcionais Orgânicos

A fração orgânica do solo consiste em uma variedade de resíduos vegetais, animais, e microbianos, como biomassa microbiana de microrganismos vivos e células mortas, substâncias metabolizadas, em diferentes estágios de decomposição, e compostos de carbono altamente estáveis denominados “humus” (Sparks *et al.*, 1996).

A atividade microbiana, e as exsudações de raízes e lixiviados de resíduos vegetais, são responsáveis pela produção de compostos bioquímicos (ácidos orgânicos, aminoácidos, ácidos fenólicos) na camada mineral do solo, sobretudo em sua fase aquosa, com alta capacidade quelante, ou seja, a ligação de íons metálicos a moléculas orgânicas (Stevenson, 1994).

Essas ligações ocorrem nos sítios de carga dos compostos orgânicos do grupo carboxila ($-COOH$), ligados a uma fração orgânica, como demonstrado na Figura 3. Utilizando como exemplo o CH_3 para a formação do ácido acético, comumente encontrado no solo, este grupo carboxílico possui um comportamento análogo aos grupos silanol e aluminol citados anteriormente, onde o grupo carboxila pode dissociar seu próton H^+ em determinada faixa de pH (neste caso pH 4,8), liberando-o para a solução do solo e formando um sítio de carga

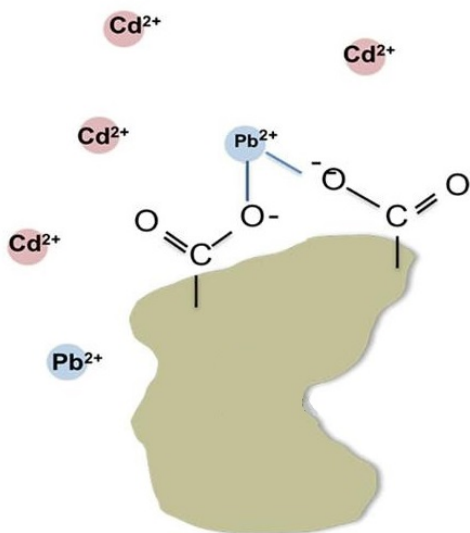
carboxilato ($-\text{COO}^-$), prontamente disponível para adsorver cátions metálicos, possuindo comportamento característico de sítios de carga dependentes de pH (Schwierz, Horinek, Netz, 2015; Sposito, 2008).

Este processo ocorre através de três mecanismos, (i) o complexo de esfera interna em que o grupo carboxila se liga ao metal da superfície do óxido ou argilomineral, substituindo a hidroxila ($-\text{OH}$ por $-\text{COOH}$), (ii) forças eletrostáticas entre a hidroxila desprotonado e o grupo carboxila, (iii) e ligações de hidrogênio entre os átomos de oxigênio e hidrogênio (Dziadkowiec, Royne, 2020), formando assim grupos funcionais com comportamento semelhante aos sítios de carga variável dos minerais e óxidos (Kleber *et al.*, 2015).

Além destes descritos, as moléculas orgânicas de baixo peso molecular, de tamanho reduzido e despolimerizadas, são comumente relacionadas a ligações com óxidos e hidróxidos metálicos, e na região das bordas dos argilominerais (Dziadkowiec, Royne, 2020).

Dentre essas moléculas orgânicas, os ácidos húmicos se destacam entre os componentes do extrato da matéria orgânica, em especial pela sua boa capacidade de ligação e interação eletroestática com metais tóxicos, consequentemente formando complexos metal-orgânicos, e alterando a disponibilidade desses metais na solução do solo (Sountharajah *et al.*, 2015).

Figura 3. Esquema da adsorção de chumbo nos sítios de carga presentes na matéria orgânica.



Fonte: Zhou, Sherpa, McBride, 2020.

2.6. Contaminação dos Solos por Metais Tóxicos

De maneira geral, os solos detêm praticamente todos os metais tóxicos presentes de forma natural na tabela periódica (Davies, 1997), em concentrações variadas, e nas frações total e disponível, das quais a fração total (maior parcela) é definida como íons ligados na estrutura cristalina dos minerais, adsorvidos na superfície de minerais secundários como argilas, óxidos e carbonatos, ligados à matéria orgânica, íons livres e complexos orgânicos/inorgânicos solúveis na solução do solo (Alloway, 2013b).

A fração disponível dos metais tóxicos encontra-se presente como íons livres ou complexos inorgânicos ou orgânicos, que uma vez presentes no solo estão sujeitas a solubilização, e sua dinâmica resume-se na continuidade como elemento hospedado na solução, ou integrar as vias de dreno dos metais tóxicos, como absorção pelas plantas, superfície mineral, matéria orgânica, transporte pela zona vadosa, precipitação e difusão em material poroso (Roberts; Nachtegaal; Sparks, 2005).

A investigação do potencial de contaminação do solo por metais tóxicos não deve considerar apenas a fração total, mesmo este sendo um indicativo de contaminação geogênica ou antrópica, mas deve considerar a capacidade de adsorção do metal pela matriz do solo em questão, e sua mobilidade no perfil, sendo estes os fatores de interesse ambiental (Alloway, 2013b; Sipos *et al.*, 2009).

A mobilidade destes contaminantes e sua dinâmica de contaminação sofrem influência de fatores relacionados as propriedades físicas, químicas e biológicas do solo, como, pH, presença de compostos orgânicos com potencial de quelatização, composição mineral, presença de íons competidores (Reis *et al.*, 2007), capacidade de troca de cátions, presença de sítios de adsorção e complexação, e as características específicas do metal, cuja ação conjunta destes equaliza a dimensão do impacto ambiental do contaminante (Pierangeli *et al.*, 2007).

Como mencionado anteriormente, a matéria orgânica é um dos fatores de interferência nesta dinâmica de mobilidade, visto seu papel na complexação e imobilização de metais tóxicos de solo, em especial sua fração humificada, além de atenuar os efeitos deletérios destes contaminantes (Wang *et al.*, 2023).

Outra característica proeminente no processo de mobilidade de metais tóxicos é o pH do solo. Cada metal pesado apresenta uma determinada afinidade aos constituintes do solo e uma faixa de pH favorável ao aumento de sua solubilidade, e mesmo para solos com

constituições diferentes observa-se o comportamento semelhante de diminuição do pH e o aumento da solubilização destes metais (Martinez; Motto, 2000).

O processo de alteração do pH do solo e a dissolução de metais tóxicos podem ser explicados pela influência deste fator nos processos de troca iônica, adsorção específica e reações de precipitação, cuja disponibilidade na solução do solo e o potencial contaminante destes elementos estão relacionados a natureza da sua forma solúvel, seja como íons livres ou adsorvida a complexos orgânicos (Martinez; Motto, 2000).

Além dos já citados, a afinidade do metal pesado pela fração mineral do solo é outro fator importante na dinâmica de transporte dos metais tóxicos no solo. O processo de adsorção passa por um complexo processo de afinidade do contaminante metálico pelos argilominerais do solo, onde além da capacidade de carga da superfície dos argilominerais regido pela capacidade de troca de cátions a ânions, ocorre a complexação de superfície ou adsorção específica onde os íons metálicos ligam-se em diferentes regiões dos argilomineral, a depender do metal pesado, através de grupos hidroxilas e átomos de oxigênio, trocas iônicas simples e precipitação de superfície (Churchman *et al.*, 2006).

Os processos de formação e as características químicas dos argilominerais causam graus de afinidade diferentes nos metais tóxicos. Esta variação de afinidade pode ser descrita pelas sequências de capacidade de absorção da montmorilonita, em que foram observados os seguintes metais $Hg(II) > Cu(II) > Pb(II) > Zn(II) > Ni(II) > Cr(II) > Cd(II)$, esmectita em que foi observada a seguinte sequência de metais, $Pb(II) > Cu(II) > Zn(II) > Cd(II) > Ni(II) > Co(II)$, bentonita com a seguinte sequência de metais, $Cr(VI) > Mn(II) > Ni(II) > Zn(II) > Pb(II) > Cu(II) > Cd(II) > Co(II)$, e a vermiculita e a seguinte sequência de metais, $Cr(VI) > Pb(II) > Cd(II) > Mn(II) > Ni(II) > Zn(II) > Cu(II)$ (Novikau; Lujanienė, 2022).

Além da dinâmica solo-contaminante, a competição pelos sítios de adsorção entre os metais tóxicos é outro fator associado à sua mobilidade, pois a presença simultânea de determinados metais no perfil do solo reduz o potencial de sorção de um contaminante específico ou de todos os contaminantes envolvidos, como é o caso do Ni e Zn, que além de competirem entre si, reduzem seu potencial de sorção na presença de metais como Fe, Mn e Al, por exemplo (Padilha *et al.*, 2023).

Esta relação de competição e supressão do potencial de sorção entre os metais ocorre em detrimento das diferenças de afinidade entre os constituintes do solo, extratos da matéria orgânica, óxidos, carbonatos e silicatos, e as diferenças entre as forças de ligação das vias citadas (Padilha *et al.*, 2023).

2.7. Propriedades dos Cátions Relacionadas à Adsorção Eletrostática/Hidratação Iônica

O trânsito do íon metálico à fase aquosa ocorre através do processo de hidratação, com a orientação das moléculas de água em torno do íon carregado, por intermédio da relação íon-dipolo, onde íons de maiores valências junto a menores raios iônicos exibem maior energia de hidratação (kJ mol^{-1}) e maior raio hidratado (nm), ou seja, o volume de moléculas de água ligadas as regiões primárias e secundárias do íon (Yu, 1997).

A atividade desses íons hidratados acerca de soluções em equilíbrio difere de acordo com suas características químicas, essencialmente no processo de adsorção eletrostática, onde as superfícies adsorventes, em geral, apresentam maiores forças de atração por íons de maior valência, menor raio iônico (Yu, 1997) e maior tempo de residência das moléculas de água nas regiões primárias (Essington, 2003).

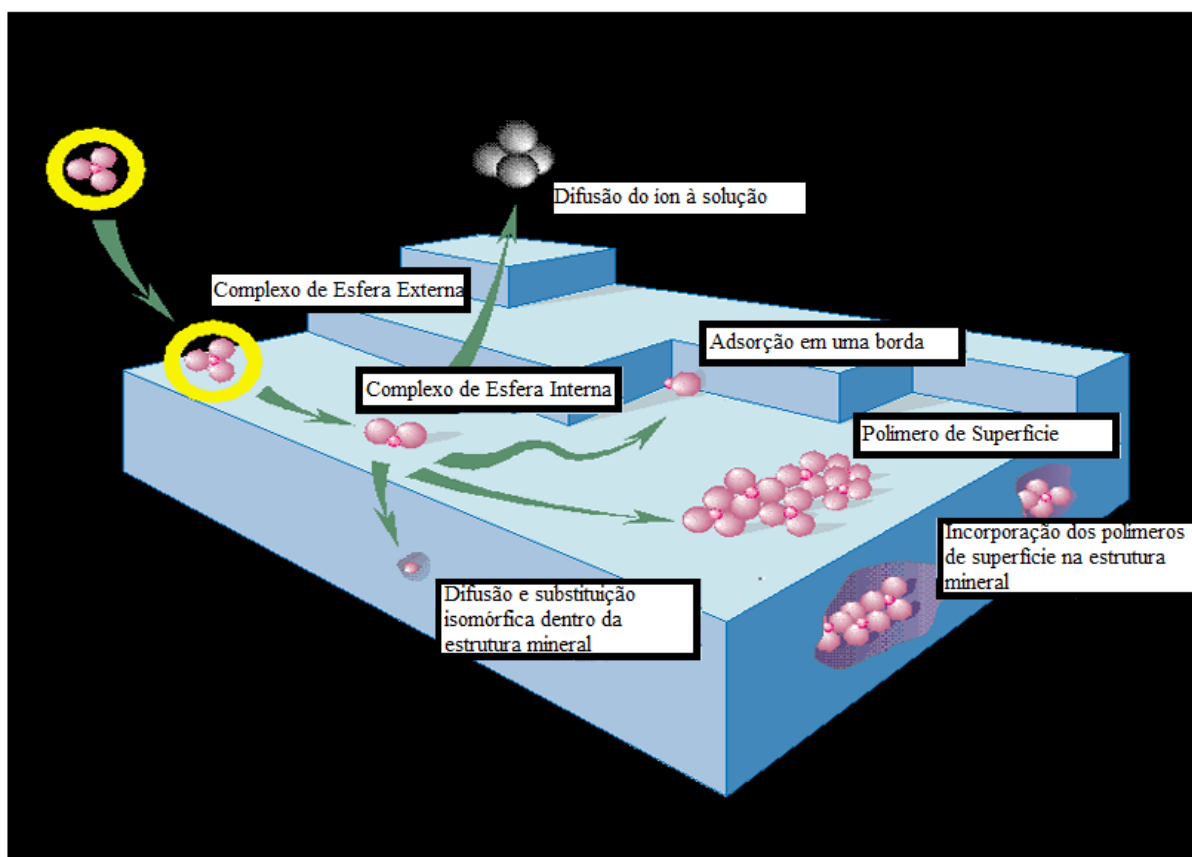
A fase aquosa possui especial relevância nos processos do solo, pois é neste ambiente que ocorre grande parte das reações químicas, ou onde são intermediadas, como as reações de precipitação, dissolução, adsorção, dessorção e troca iônica, além de ser a principal fase em que as substâncias se movem pelo perfil do solo, contudo, sua composição é controlada por processos de adsorção de superfície e em seu limiar de cargas, e figura como o processo físico-químico mais importante na retenção de substâncias orgânicas e inorgânicas do solo (Essington, 2003).

Após a inserção dos metais tóxicos no solo, por fontes naturais ou antrópicas, sua presença não se restringe exclusivamente a matriz do solo. A atividade do metal contaminante neste ambiente é exposta a ciclos de interação, e uma vez que os íons são dissolvidos à fase líquida, ficam sujeitos às vias de interação, e podem se apresentar como (1) íon livre ou complexo dissolvido na solução do solo em forma disponível, transportado por fluxo de massa ou difusão, e precipitado, (2) sorvido em fases sólidas do solo, e (3) como fração estrutural da fase sólida do solo, conforme apresentado na Figura 4 (Roberts; Nachtegaal; Sparks, 2005).

As fases sólida e líquida estão em essencial contato, e sua influência mútua interfere nas dinâmicas de equilíbrio de concentração de elementos traços do solo, a depender da retirada e inserção dos componentes do sistema (Sauvé; Parker, 2005).

A “sorção” é o termo geral que define diversos fenômenos de remoção de íons metálicos da fase aquosa, incorporando-os da região da interface sólido-solução e acumulando nas fases sólidas do solo. O termo exemplifica os variados mecanismos de imobilização e está intrinsecamente relacionado a mobilidade de contaminantes metálicos pelo perfil do solo, conforme os exemplos apresentados na Figura 4. O processo ocorre através de frações orgânicas e inorgânicas do solo, por vários mecanismos isolados e de forma simultânea, e em períodos diferentes (Roberts; Nachtegaal; Sparks, 2005).

Figura 4. Mecanismos de sorção de um íon na interface mineral/solução.



Fonte: Adaptado de Sparks, 2003.

A adsorção é o fenômeno em que o cátion ou ânion livre na solução reagem na fronteira entre as duas fases, e, se observado o aumento da substância na interface da matriz do solo o processo é denominado como adsorção positiva, e caso contrário, observado o processo de exaurir a substância presente na interface da matriz do solo, denomina-se adsorção negativa ou dessorção (Sposito, 2008).

2.8. Complexação de Esfera Externa/Adsorção Eletroestática

A troca iônica é um dos fatores que rege as interações de complexos de esfera externa, e é definida como a transferência de um contra-íon presente na fase aquosa do solo com um contra-íon ligado ao limiar de cargas da interface do coloide, sem que o elemento perca sua esfera de hidratação (Strawn, 2021), como demonstrado na Figura 5.

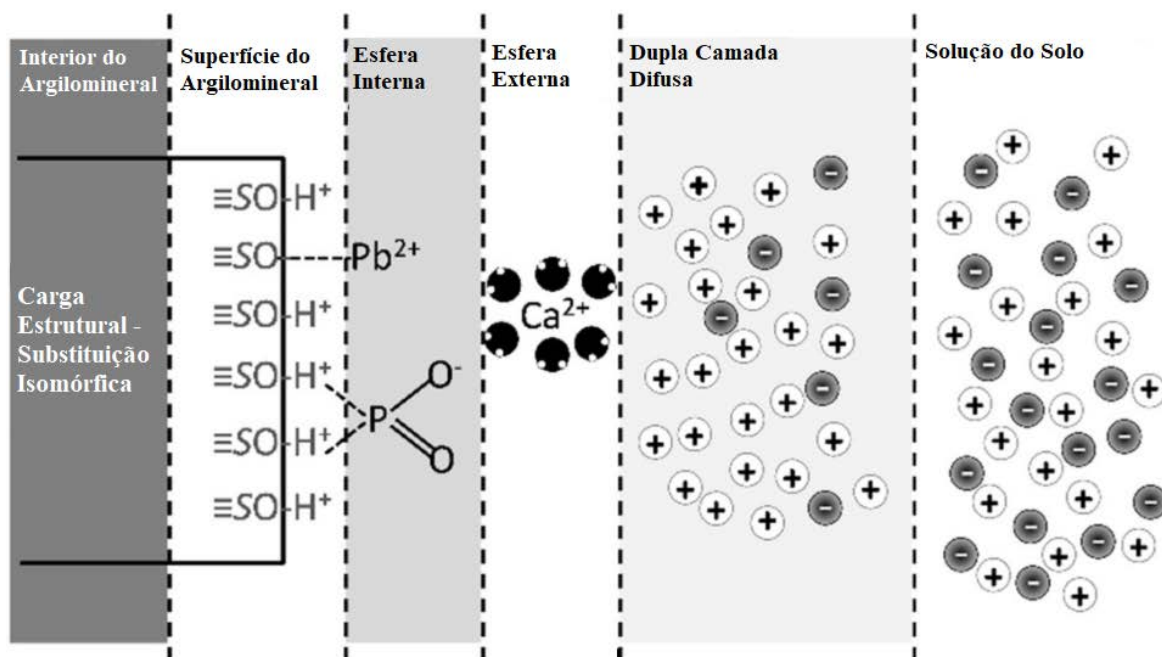
O evento ocorre de maneira rápida, por interações eletroestáticas, é equalizado por difusão reversível, apresenta determinada seletividade de íon nas superfícies de troca e os íons são substituídos respeitando o princípio da estequiometria, ou seja, substituição por um íon ou íons equivalentes as cargas iônicas de superfície (Sparks, 2003).

Cada solo possui uma determinada capacidade em executar essas trocas, e esta capacidade é influenciada por fatores como temperatura, pressão, composição da fase aquosa do solo e a composição do solo. Este potencial de trocas é denominado como Capacidade de Troca Iônica (CTC), ou seja, um limite de mols de carga iônica passíveis de adsorção e dessorção em um determinado volume de solo (Sposito, 2008).

Tanto em superfícies com carga permanentes quanto variáveis, ocorrem preferências na substituição dos íons trocáveis, pois, em condições de equivalência de forças iônicas dos íons na solução, segue a ordem de seletividade de íons de maior valência e menor raio hidratado. (Roberts; Nachtegaal; Sparks, 2005).

Esta seletividade na substituição dos íons pode ser explicada pela lei de Coulomb, onde, a força de atração é proporcional ao número de carga elétrica desse cátion e inversamente proporcional ao quadrado da distância entre a superfície elétrica do íon e o seu centro (Yu, 1997). Ou seja, íons de mesma valência e de maior raio iônico serão preteridos aos de menor raio, ou íons monovalentes serão preteridos aos íons de bivalentes e trivalentes.

Figura 5. Ilustração de adsorção de íons em complexos esfera interna e externa em uma superfície mineral.



Fonte: Adaptado de Strawn, 2021.

2.9. Complexação de Esfera Interna

A complexação de esfera interna ocorre com a ausência de uma molécula de água entre a ligação entre o grupo funcional de superfície e o íon presente na solução do solo (Sposito, 2008). A Figura 5 exibe de forma esquemática o complexo de esfera interna dos íons de Pb e P. Este tipo de ligação é mais lento, em alguns casos não é reversível, modifica a carga do íon adsorvido, e pode ocorrer independente da carga superficial do mineral (Sparks, 2003).

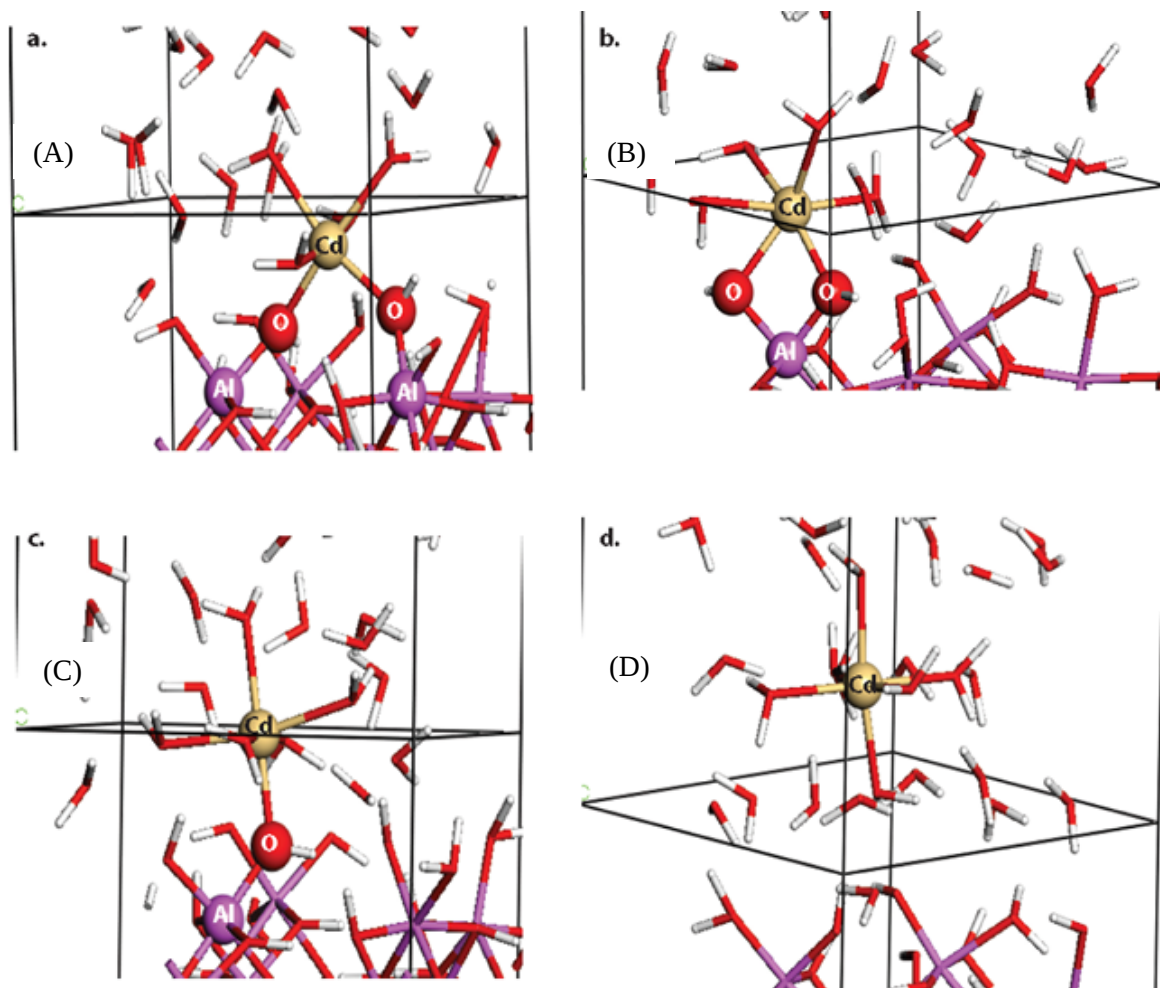
Este tipo de reação é regido por ligações iônicas e/ou covalentes entre um grupo funcional (siloxano, carboxilato e hidroxilas) e um íon metálico, atribuindo assim caráter de estabilidade, além de, para que ocorra a ligação covalente é necessário configurações eletrônicas específicas entre o grupo funcional e o íon complexado, ou seja, uma adsorção específica, ou fortemente dependente de características específicas (Sposito, 2008).

As ligações de esfera interna apresentam caráter mais complexo, como descrito por Vasconcelos *et al.* (2008), onde foi observado a relação de complexação de Cd (II) na caulinita, e constatou-se que a complexação de esfera interna ocorre apenas nos sítios das bordas deste argilomineral, por serem considerados locais mais reativos para íons metálicos, em valores mais alcalinos de pH, e na presença de complexantes ligantes do tipo aluminol.

Estes complexos são divididos entre os monodentados e bidentados, onde no primeiro, o íon metálico está ligado a uma molécula de oxigênio do grupo funcional, e no segundo, o íon metálico está ligado a duas moléculas de oxigênio estrutural. Assim como, no mononucleado um átomo metálico está ligado a apenas um grupo funcional de oxigênio ligado ao Al-Si-Fe estrutural, e no binucleado o átomo metálico está ligado à dois grupos funcionais de oxigênio ligado ao Al-Si-Fe estrutural (Sparks, 2003).

Em reconstituição computadorizada da organização molecular da complexação de esfera interna de Cd (II) na estrutura da gibbsita, confeccionada por Watts, O'day, Kubicki (2019), é possível visualizar a disposição molecular do Cd (II) do tipo (Figura 6A) binuclear bidentado, (Figura 6B) mononuclear bidentado, (Figura 6C) mononuclear monodentado, e em (Figura 6D) complexo de esfera externa (Watts; O'day; Kubicki, 2019).

Figura 6. Modelos computadorizados de complexação do tipo (A) binuclear bidentado, (B) mononuclear bidentado, (C) mononuclear monodentado, e (D) de esfera externa construídos na superfície de uma gibbsita



Fonte: Watts; O'day; Kubicki, 2019.

2.10. Precipitação

O processo de precipitação ocorre a partir do aumento da concentração de um íon na solução do solo, ocasionando a saturação ou aumento da cobertura dos sítios de adsorção, onde essa adsorção rápida sucede ao processo de nucleação e precipitação em altas concentrações (Comans, Middelburg, 1987).

O evento é dependente dos fatores de relação entre o número de locais de interação de superfície, as força de ligação e o grau de saturação do metal na solução. As vias comuns de formação de precipitados são a formação de complexos metálicos poliméricos, nucleação de superfícies em soluções saturadas e co-precipitação de espécies químicas presentes na solução aquosa e no material adsorvente (Sparks, 2003).

Outro parâmetro mediador do processo de precipitação é a escala de tempo, onde se o intervalo é curto, a cobertura superficial ainda é baixa, parâmetro que vai se modificando com o aumento do intervalo de tempo da observação de reação entre os íons adsorptivos e a matriz do solo adsorbato. O aumento da cobertura superficial ocasiona a formação de “ilhas” de adsorbato com um pequeno número de íons homogêneos ligados entre si, formando complexos de superfície multinucleares, que podem formar estruturas coloidais, conhecidas como precipitados de superfície (Sposito, 2008).

A estrutura de precipitado conhecida como co-precipitados é estabelecida por espécies químicas da solução do solo e da dissolução do mineral, em que o raio iônico do metal sorvente e dos íons sorventes são obrigatoriamente semelhantes, como o caso dos metais Co(II), Mn(II), Ni(II) e Zn(II), que formam co-precipitados em sorventes contendo Al(III) e Si(IV) (Sparks, 2003).

A associação de metais com partículas não estacionárias (móveis) de argilominerais, também são mecanismos observados de precipitação, como o caso da caulinita, em especial quando detém tamanho coloidal (Vasconcelos *et al.*, 2008). Da mesma forma, a atividade microbiana, em especial as bactérias produtoras de urease e solubilizadoras de fosfato, são agentes de precipitação de metais. A exemplo da precipitação de Pb (II) via decomposição da ureia e formação de polímeros organofosforados (Zhang *et al.*, 2020), e a precipitação de Cd incorporado pela hidroxiapatita, forma mais solúvel da calcita, formada por bactérias produtoras de urease (Wang *et al.*, 2019).

2.11. Isotermas de Adsorção

As isotermas de adsorção são ferramentas que descrevem a curva de retenção destes solutos em várias concentrações, e auxiliam na predição da retenção, liberação e mobilidade das substâncias no meio ambiente à temperatura e pH constantes. Em linhas gerais, a isoterma refere-se à relação da concentração do composto retido nas partículas adsorventes sólidas em função da concentração do soluto remanescente (Limousin *et al.*, 2007). A quantidade adsorvida de metais é calculada de acordo com a equação:

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)}{m} \times V \quad [\text{Eq. 3}]$$

Em que q_e é a quantidade de metal adsorvido (mg g^{-1}), C_i a concentração inicial do metal na solução (mg L^{-1}), C_e a concentração do metal em equilíbrio (mg L^{-1}), V é o volume de solução adicionado ao meio (L) e m a massa de solo (g) (Sena *et al.*, 2018).

As isotermas de adsorção descrevem o fenômeno de retenção ou liberação de uma substância em meio aquoso para uma fase sólida, em equilíbrio dinâmico. Já os parâmetros físico-químicos dos sistemas de adsorção e as premissas termodinâmicas dos modelos de isoterma fornecem indicativos sobre os mecanismos de adsorção, das propriedades da superfície do adsorvato, e o grau de afinidade dos adsorventes (Foo; Hameed, 2010).

O modelo de isoterma de Langmuir (Equação 4) é um método empírico que aborda o evento de sorção em monocamada, ou camada única de material adsorvido à camada adsorvente, composto por sítios de adsorção definidos e finitos, idênticos, sem interação lateral ou por histerese, conforme ilustrado na Figura 7A, cuja derivação considera o evento de sorção de forma homogênea, sem preferência entre determinados sítios e energia de ativação das reações constantes. Já a equação de Freundlich (Equação 5) descreve o evento de adsorção em parâmetros não ideais, com caráter reversível e de multicamada, como ilustrado na Figura 7B, com relações termodinâmicas não uniformes e presença de afinidade entre sítios de adsorção (Foo; Hameed, 2010).

$$q_e = \frac{bK_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad [\text{Eq. 4}]$$

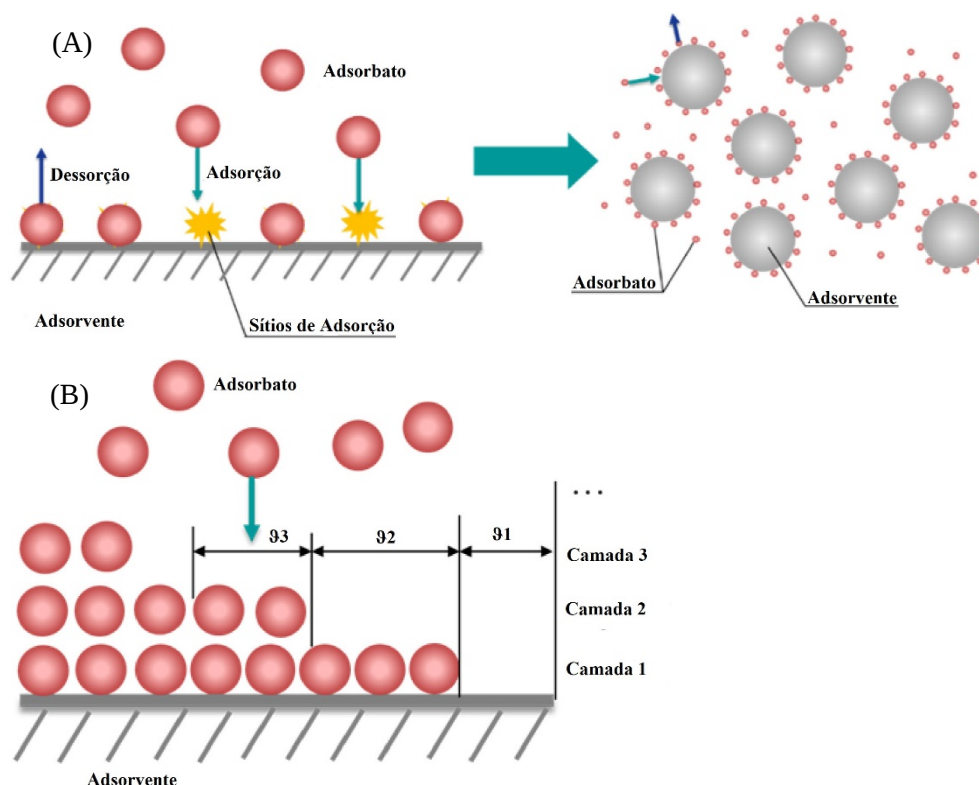
Em que q_e é a massa de soluto adsorvida pelo solvente (mg g^{-1}), b é a capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}), C_e é a concentração de equilíbrio do íon metálico (mg L^{-1}) e K_L é a

constante relacionada à energia de ligação ($L \text{ mg}^{-1}$) (Dias *et al.*, 2001).

$$qe = K_F C_e^{1/n} \quad [\text{Eq. 5}]$$

Em que K_F é a constante da isoterma de Freundlich (mg g^{-1}) e n o valor adimensional da intensidade de adsorção (Chen, Xing, McGill, 1999).

Figura 7. Modelo de adsorção química em monocamada segundo Langmuir (A) e modelo de adsorção física em multicamada segundo Freundlich (B).



Fonte: Adaptado de Wang, Guo, 2020.

A constante K_f da equação de Freundlich, reflete a capacidade de adsorção do adsorbato presente na solução pelo solo, onde valores elevados de K_f sugerem maior afinidade entre o elemento e os componentes da matriz do solo, assim podendo reter uma maior quantidade deste elemento (Zhou *et al.*, 2020).

O parâmetro n da equação de Freundlich refere-se à intensidade de adsorção de um elemento com a matriz do solo, avaliando a força de imobilização deste elemento e a propensão do contaminante em reintegrar a solução do solo (Thiele; Leinweber, 2001).

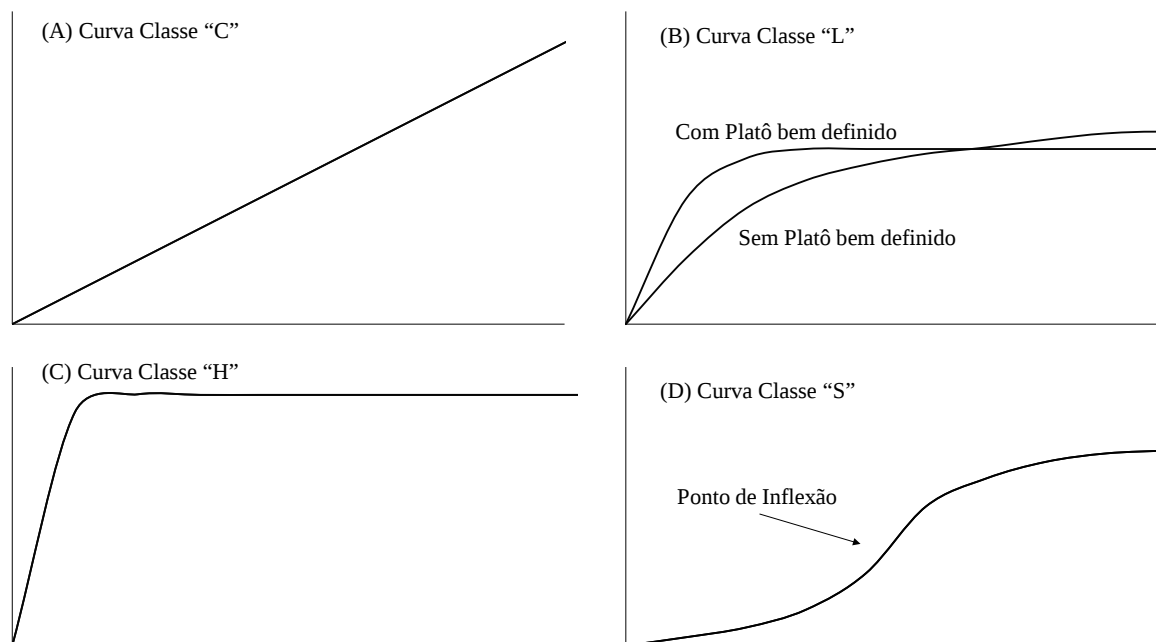
Na equação de Langmuir, a constante K_l fornece informações sobre a afinidade do adsorvente pelo adsorbato e a força de ligação entre si, onde, quanto maior o valor da constante, maior a afinidade. Esta característica possui forte correlação com a composição química e mineralógica dos solos (Minkina *et al.*, 2017).

A constante b confere a capacidade máxima de adsorção, neste caso um sólido dissolvido a solução do solo, de um volume de algum elemento aderir a superfície da matriz de um adsorvente. Quando abordamos isotermas de contaminantes metálicos em solos, a constante b reflete a capacidade daquele solo, e dos componentes que o formam, em servir como um

adsorvente, assim diminuindo a capacidade de mobilidade e contaminação deste contaminante (Haq et al., 2023; Özer, 2007).

As formas mais comuns de desenho de curvas das isotermas de sorção são de alta afinidade tipo “H”, Langmuir ou tipo “L”, partição constante ou tipo “C” e a de forma sigmoide ou tipo “S” (Figura 8).

Figura 8. Classes de curvas características das isotermas de sorção.



Fonte: Giles, Smith, Huitson, 1974, adaptado por Limousin *et al.*, 2007.

A curva de classe “H” apresenta alta inclinação inicial, ou alta afinidade a pequenas concentrações do soluto, esta que pode ser confundida com infinito à medida que a concentração se aproxima de zero, o que não faz sentido para a termodinâmica (Figura 8C). A de classe L (Figura 8B) apresenta como principal característica a diminuição da relação entre a concentração do soluto remanescente e do volume adsorvido, à medida que a concentração do soluto inicial aumenta, sugerindo uma saturação dos sítios de adsorção e apresentando um desenho côncavo com ou sem presença de platô (Limousin *et al.*, 2007).

O formato da curva de classe “S” pode ser explicado pela presença de forças de atração soluto-soluto causando adsorção cooperativa, ou pela atuação de reações concorrentes ou opostas no processo de adsorção, como exemplo do processo de complexação de um metal com um agente quelante (Figura 8D). A curva de classe C é a mais simples dentre as quatro principais (Figura 8A), por apresentar valores de afinidade constante à medida que a concentração de entrada aumenta, ou seja, a razão entre a concentração remanescente e o volume de sólido adsorvido é constante, considerando que o material sólido adsorvente tenha o

número de sítios suficientes para que a curva não apresente o desenho de um platô (Hinz, 2001).

A investigação do potencial de adsorção de metais tóxicos pelos solos assim como sua reversibilidade, ou seja, seu potencial de dessorção, é um fator importância na avaliação do efetivo impacto ambiental deste poluente, além do seu papel nas equações de transporte advectivo-dispersivo, figurando como um dos itens utilizados para o cálculo do fator de retardamento observado nas curvas de *breakthrough* (Linhares *et al.*, 2009; Pierangeli *et al.*, 2007; Shackelford, 1995).

3. Objetivos

Objetivo Geral

O objetivo do estudo é a investigar o comportamento de sorção dos metais Pb e Cd em solos do Cerrado do Distrito Federal.

Objetivos específicos

- i) Caracterizar os aspectos físico-químicos dos solos Latossolo Vermelho-Amarelo, Latossolo Vermelho, Gleissolo Háplico, Organossolo Háplico e Neossolo Regolítico;
- ii) Avaliar a capacidade de adsorção de metais Pb e Cd em três solos de importância agrícola e ambiental: Latossolo Vermelho-Amarelo, Latossolo Vermelho e Neossolo Regolítico;
- iii) Avaliar a capacidade de adsorção de metais Pb e Cd em três solos de importância ambiental: Gleissolo Háplico, Organossolo Háplico;
- iv) Avaliar o emprego dos modelos de isothermas de adsorção de Langmuir e Freundlich para os referidos solos;
- v) Estimar os fatores físicos, químicos, biológicos e mineralógicos do solo que influenciam no processo de adsorção de metais no solo;
- vi) Indicar o potencial de contaminação ambiental e biodisponibilidade de Pb e Cd em cada solo amostrado.

4. Materiais e Métodos

4.1. Área de Estudo e Amostragem do Solo

Para caracterização dos solos e realização dos experimentos, foram retiradas amostras de solos presentes na estação experimental da Universidade de Brasília – Fazenda Água Limpa (FAL/UnB), localizada em Vargem Bonita, Brasília, Distrito Federal (Figura 10). Os cinco solos selecionados são representativos daqueles encontrados no bioma Cerrado, como Latossolo Vermelho-Amarelo (15°56'45.4"S 47°56'51.1"W), Latossolo Vermelho (15°56'45"S 47°56'43"W), Gleissolo Háptico (15°56'15"S 47°56'06"W), Organossolo Háptico (15°56'12"S 47°56'07"W) e Neossolo Regolítico (15°58'49"S 47°56'57"W), segundo o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (Santos *et al.*, 2013).

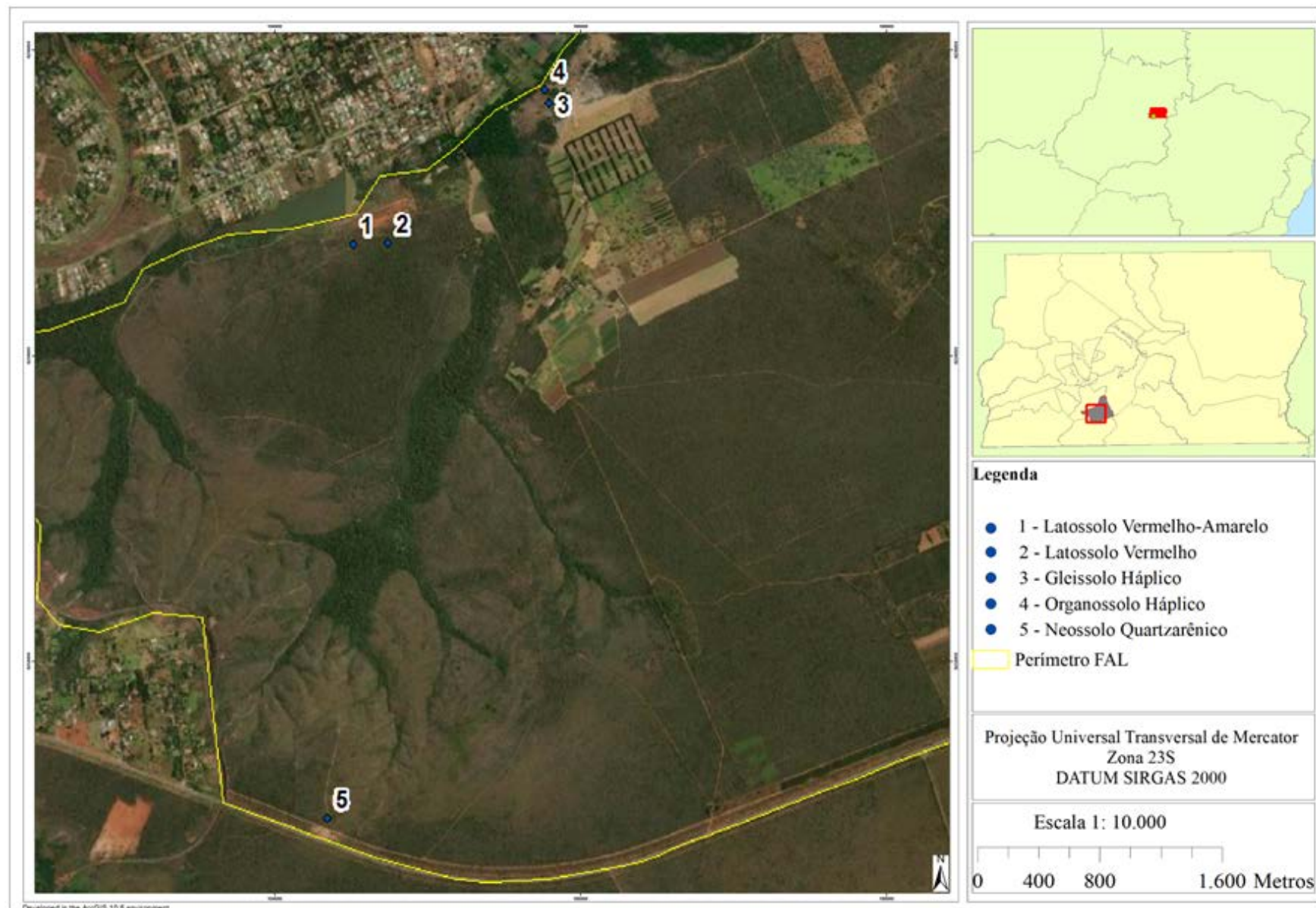
A coleta de solo nas camadas superficiais e subsuperficiais foi feita em trincheiras previamente abertas, onde foi realizado apenas a limpeza da camada externa para a retirada de material vegetal e grosseiro.

Figura 9 - Solos coletados das camadas superficiais e subsuperficiais.

As amostras superficiais foram coletadas com auxílio de uma pá, cerca de 2 kg de solo em cada uma das trincheiras, na profundidade de 0-10 cm, armazenados em sacos plásticos e devidamente identificados, conforme figura 9. As amostras em superfície corresponderam ao horizonte A nos Latossolos (LV e LVA), no Gleissolo (GL), e no Neossolo Regolítico (NR). No Organossolo (OR) a amostra superficial correspondeu ao horizonte diagnóstico hístico

Após o procedimento, as amostras foram transportadas para o laboratório de Física do Solo da Universidade de Brasília, passaram pelo processo de peneiramento em malha de 2 mm secagem ao ar visando a obtenção da Terra Fina Seca ao Ar (TFSA), separadas e etiquetadas e posteriormente destinadas ao Laboratório de Análise de Solos da Esalq/USP, para caracterização física e química.

Figura 10 – Localização das trincheiras de amostragem de solo na Fazenda Água Limpa - FAL/UnB



Fonte: Autor da Dissertação.

4.2. Caracterização Física e Química dos Solos

A caracterização física e química do solo foi feita com as amostras deformadas (Grossman; Reinsch, 2002) retiradas das profundidades de 0-10 cm e 1 m, passaram pelo peneiramento com diâmetro de 20 mm para cascalho e 2,0 mm para terra fina, e posteriormente à secagem ao ar livre para obtenção da TFSA (Fontana et. al, 2017), para assim, seguirem para o laboratório de análise de solo da Esalq/USP. A análise granulométrica (análise textural) foi realizada pelo método do densímetro (Gee, Or, 2002) com as classes de diâmetros (mm) conforme a tabela de classificação do Departamento de Agricultura dos Estados Unidos da América (USDA).

A determinação do pH foi realizada em suspensão solo água e em solução de KCl 0,01 mol L⁻¹; teor de fósforo pela determinação por colorimetria ou espectrofotômetro UV-Vis utilizando extração com Melich 1; extração de potássio por determinação em fotometria de chama e extrator Melich 1 e; cálcio e magnésio extraídos em solução de KCl 1 mol L⁻¹ e determinação em espectroscopia de absorção atômica; alumínio por extração em solução de KCl 1 mol L⁻¹ e determinação por titulometria (Teixeira *et al.*, 2017); e determinação do teor de matéria orgânica do solo (M.O.) por titulação com extrator de dicromato de potássio (Moniz; Jorge; Valadares, 2009).

A determinação dos metais tóxicos Pb, Cd, As, Ba, Co, Cu, Cr, Hg, Mo, Ni, Se e Zn foi realizada nas amostras correspondentes aos horizontes superficiais, na profundidade de 0-10 cm, no laboratório de análise de solo da Esalq/USP, através do método de digestão ácida assistida por micro-ondas (Element, 2007), e a quantificação por espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES).

4.3. Experimentos de Adsorção

Os experimentos de adsorção foram realizados em amostras dos horizontes superficiais, na profundidade de 0-10 cm, das cinco classes de solos, ou seja, nos horizontes A do Latossolo Vermelho, Latossolo Vermelho-Amarelo, Gleissolo Háplico, Neossolo Regolítico, e no horizonte H do Organossolo Háplico.

Para a construção das isotermas, foram realizados ensaios preliminares, com intuito de definir as concentrações dos metais utilizados no ensaio final. Os ensaios, tanto os preliminares quanto os finais, adotaram a mesma abordagem metodológica, divergindo apenas no número

de pontos da curva, com o preliminar possuindo 5 pontos e o final 6 pontos na curva de concentração.

Portanto, para a determinação das concentrações utilizadas no experimento de adsorção, o ensaio preliminar utilizou uma ampla faixa de concentração dos metais Pb e Cd estabelecendo 5 pontos na curva (0, 100, 200, 300, e 400 mg L⁻¹ em triplicata). As concentrações utilizadas nos experimentos são superiores as concentrações naturais (Soares, 2004), em áreas agrícolas contaminadas pela atividade agropecuária (Mendes *et al.*, 2010; Sampaio *et al.*, 2009; Ramalho, Sobrinho, Veloso, 2000; Freitas *et al.*, 2009; Nascimento *et al.*, 2014), ou outras atividades (Duarte *et al.*, 2021; Kobayashi *et al.*, 2023; Parente *et al.*, 2021)

A partir do resultado dessa fase preliminar, observando a quantidade de metal adsorvido e o formato das curvas de adsorção, foi definido a faixa de concentração de Pb e Cd do ensaio final, estabelecendo 6 pontos na curva (0, 60, 120, 180, 240 e 300 mg L⁻¹ para Pb, 0, 80, 160, 240, 320 e 400 mg L⁻¹ para Cd), em triplicata, assim totalizando 36 amostras para cada solo, e 180 amostras no total.

Seguindo Sodré, Lenzi e Da Costa (2001), os solos foram peneirados em malha de 56 µm e 0,100 g transferidos para tubos Falcon de 12,5 mL, adicionados 7 mL da solução de CaCl₂ 2H₂O 0,002 mol L⁻¹, contendo o metal nas concentrações de 0, 60, 120, 180, 240 e 300 mg L⁻¹ para Pb, e as concentrações de 0, 80, 160, 240, 320 e 400 mg L⁻¹ para Cd. Os metais foram adicionados à solução na forma de nitrato de chumbo (Pb(NO₃)₂) e nitrato de cádmio (Cd(NO₃)₂).

A solução de cloreto de cálcio atua como um eletrólito suporte, equiparando a força iônica do meio, e dispondo de íons de Ca²⁺ aos sítios de adsorção do solo, que posteriormente serão trocados pelo Pb e Cd adicionados em forma de nitrato. O pH da solução foi ajustado para 6,0 com uso de solução de hidróxido de sódio (NaOH) 0,1 mol L⁻¹, e os tubos Falcon seguiram para agitação por 24 h em um agitador orbital (*Shaker*) a 115 rpm, em equipamento com temperatura controlada, e posteriormente centrifugados a 2000 rpm por 2 h, assim seguindo para a separação de 4 mL da solução sobrenadante.

A correção da solução para essa referida faixa de pH ocorre pois neste valor as argilas dos solos apresentam uma maior constância de cargas, em especial a caulinita e montmorilonita (Schofield, 1949). Por fim, A quantificação dos metais Pb e Cd na solução resultante foi realizada por análise de espectrometria de emissão atômica (EEA) com plasma induzido por micro-ondas, em equipamento MP-AES 4200 (Agilent Technologies), presente no laboratório do Grupo de Automação, Quimiometria e Química Ambiental (AQQUA) do Instituto de

Química da UnB. Os comprimentos de onda utilizados foram de 405,78 nm para o Pb e 214,43 nm para o Cd.

4.4. Análises Estatísticas

Os dados das isotermas foram utilizadas para ajuste dos modelos de adsorção de Freundlich e Langmuir (Equações 4 e 5) e determinação dos respectivos parâmetros de ajuste utilizando regressão não-linear. Os ajustes foram realizados no programa OriginPro 8.0, com a inserção das concentrações dos metais na solução em equilíbrio (C_e) e a quantidade de metal adsorvido (q_e), e a qualidade dos ajustes das equações de Langmuir e Freundlich foi avaliada utilizando coeficiente de determinação (r^2), conforme Equação 6 (Reis *et al.*, 2014).

$$r^2 = 1 - \frac{SQR}{SQT} \quad [\text{Eq. 6}]$$

Os ajustes foram considerados válidos se o valor F da análise de variância da regressão for significativo ($P \leq 0,05$), caso contrário os parâmetros não foram considerados em análises subsequentes.

A correlação entre os atributos dos solos e os parâmetros das equações foi calculado a partir do coeficiente de correlação linear de Pearson (r), conforme apresentado na Equação 7, onde os resultados variam de valores entre -1 e +1, onde quanto mais próximo de 1, maior a correlação positiva entre o parâmetro e o atributo do solo, quanto mais próximo de -1 maior é a correlação negativa entre o parâmetro e o atributo do solo, e valores próximos de 0 denotam não haver correlação, e indicando que este atributo específico do solo possui menor ou nenhuma influência no parâmetro da isoterma e no processo de adsorção (Miller, Miller, 2010).

$$r = \frac{\sum(x-\bar{x})(y-\bar{y})}{\sqrt{\sum(x-\bar{x})^2 \sum(y-\bar{y})^2}} \quad [\text{Eq. 7}]$$

5. Resultados e Discussão

5.1. Características Físicas e Químicas dos Solos

As amostras de solo utilizadas no estudo encontram-se em diferentes fitofisionomias e usos no bioma Cerrado, os Latossolos LV e LVA se encontram em área de Cerrado nativo, enquanto o Neossolo se encontra em área de campo sujo nativo e o Gleissolo e Organossolo se encontram em área originalmente de mata ciliar convertida para pastagem com baixo grau de manejo.

As características físicas e químicas dos solos estudados estão presentes na Tabela 2. O horizonte hístico do Organossolo OR apresenta os maiores teores de matéria orgânica (36,28%), seguido pelo horizonte A do Gleissolos GL (9,32%). O alto valor de matéria orgânica no Organossolo é esperado, devido ao seu material de constituição, ou seja, a deposição de resíduos vegetais em diferentes estágios de decomposição (Ebeling *et al.*, 2013), assim como para o perfil superficial de Gleissolo, visto a presença de água em excesso e a falta de oxigênio durante a gênese desses solos influenciou na decomposição da matéria orgânica (Dick *et al.*, 2008).

Tabela 2. Atributos físicos e químicos dos solos.

Solo				Areia	Silte	Argila	M.O.	V	m	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	H ⁺ + Al ³⁺	SB	CTC
	pH (H ₂ O)	pH (KCl)	ΔpH													
						%							cmol _c kg ⁻¹			
LV	5,38	4,54	-0,84	5,60	9,10	85,30	2,64	2,00	48,00	0,05	0,05	0,02	0,08	4,93	0,09	5,02
LVA	5,14	4,30	-0,84	11,40	22,30	66,30	5,21	6,00	50,00	0,17	0,18	0,22	0,58	8,90	0,57	9,47
GL	5,36	4,35	-1,01	14,90	25,30	59,80	9,32	14,00	25,00	0,19	1,14	0,67	0,65	12,17	2,00	14,17
NR	5,09	4,18	-0,91	82,90	2,30	14,80	1,28	2,00	90,00	0,05	0,05	0,01	0,53	3,27	0,06	3,33
OR	5,34	4,27	-1,07	62,60	26,10	11,30	36,28	0,00	95,00	0,07	0,07	0,03	3,03	34,04	0,17	34,20

Horizonte A do Latossolo Vermelho (LV), Horizonte A do Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA), Horizonte A do Gleissolo (GL), Horizonte A do Neossolo Regolítico (NR), Horizonte H do Organossolo (OR), Matéria orgânica do solo (M.O.), Saturação da CTC por bases (V), Saturação por alumínio (m), Soma de bases trocáveis (SB), Capacidade de troca de cátions (CTC) e Acidez potencial (H⁺+Al³⁺).

Além disto, o horizonte OR detém os maiores teores de alumínio (Al^{3+}), acidez potencial ($\text{H}^+ + \text{Al}^{3+}$), possivelmente devido à alta presença de ácidos orgânicos provenientes da decomposição da matéria orgânica do solo (Ebeling *et al.*, 2013), contribuindo para o aumento da solubilidade do alumínio do solo (Pionke, Corey, 1967), além da formação de complexos organometálicos com o alumínio, favorecendo sua retenção no perfil do solo (Porrás *et al.*, 2017).

Outra característica proeminente destes dois solos é a capacidade de troca de cátions (CTC), com especial destaque para os solos OR com $34,20 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$, e GL com $14,17 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$. Este atributo está intimamente ligado ao teor de M.O. observado nos perfis destes solos, em especial na camada superficial, pois, este atributo contribui substancialmente na capacidade de troca de cátions, em especial em solos com processo de intemperismo avançado (Schnitzer, 1965). Neste estudo CTC e M.O. apresentaram correlação significativa ($P \leq 0,01$), corroborando a discussão acima.

Dentre os outros perfis estudados, o teor de matéria orgânica e a capacidade de troca de cátions seguem a mesma sequência, sendo horizonte A do Latossolo Vermelho-Amarelo > horizonte A do Latossolo Vermelho > horizonte A do Neossolo Regolítico (LVA > LV > NR), com os seguintes teores de matéria orgânica 5,21%, 2,64% e 1,28%, e de CTC de $9,47 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$, $5,02 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$, e $3,33 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$, corroborando a interpretação da forte correlação entre a matéria orgânica e a formação de cargas e CTC de solos tropicais com processo avançado de intemperismo (Ramos *et al.*, 2018).

A correspondência observada no horizonte OR, entre o teor de matéria orgânica do solo e acidez potencial ($\text{H}^+ + \text{Al}^{3+}$), também podem ser associados aos outros perfis, visto que ambos os atributos seguem a mesma seguinte sequência GL > LVA > LV > NR, além dos dois fatores possuírem correlação significativa ($P < 0,001$), conforme apresentado na Tabela 3.

Tabela 3. Coeficiente de correlação de Pearson para as características químicas e físicas dos solos.

	Areia (%)	Silte (%)	Argila (%)	pH (H ₂ O)	pH (KCL)	ΔpH	M.O. (%)	CTC cmol _c kg ⁻¹	H ⁺ +Al ³⁺ cmol _c kg ⁻¹	m (%)
Areia (g kg ⁻¹)	1									
Silte (g kg ⁻¹)	-0,343 ^{ns}	1								
Argila (g kg ⁻¹)	-0,951*	0,039 ^{ns}	1							
pH (H ₂ O)	-0,455 ^{ns}	0,424 ^{ns}	0,345 ^{ns}	1						
pH (KCL)	-0,787 ^{ns}	0,001 ^{ns}	0,837 ^{ns}	0,708 ^{ns}	1					
ΔpH	-0,420 ^{ns}	-0,558 ^{ns}	0,629 ^{ns}	-0,402 ^{ns}	0,362 ^{ns}	1				
M.O. (%)	0,320 ^{ns}	0,636 ^{ns}	-0,548 ^{ns}	0,405 ^{ns}	-0,216 ^{ns}	-0,816 ^{ns}	1			
CTC (cmol _c kg ⁻¹)	0,239 ^{ns}	0,730 ^{ns}	-0,492 ^{ns}	0,431 ^{ns}	-0,205 ^{ns}	-0,835 ^{ns}	0,991**	1		
H ⁺ +Al ³⁺ (cmol _c kg ⁻¹)	0,268 ^{ns}	0,694 ^{ns}	-0,511 ^{ns}	0,410 ^{ns}	-0,209 ^{ns}	-0,814 ^{ns}	0,997***	0,998***	1	
m (%)	0,883*	-0,290 ^{ns}	-0,845 ^{ns}	-0,372 ^{ns}	-0,594 ^{ns}	-0,279 ^{ns}	0,467 ^{ns}	0,362 ^{ns}	0,412 ^{ns}	1

* Correlação significativa P<0.05; ** Correlação significativa P<0.01; *** Correlação significativa P<0.001; ns: não significativo (P≥0.05). Matéria orgânica do solo (M.O.), Saturação por alumínio (m), Capacidade de troca de cátions (CTC) e Acidez potencial (H⁺+Al³⁺).

Fonte: Autor da Dissertação.

A fração granulométrica predominante nos perfis LV, LVA e GL, é a argila, com valores correspondentes de 85,3%, 66,3% e 59,8%, respectivamente. A definição da classe textural dos perfis foi realizada com o auxílio do triângulo textural (Dos Santos *et al.*, 2018), em que LV e LVA são definidos como de classe muito argilosa, e GL como argilosa. Já a fração predominante nos perfis OR e NR é a areia, com teores de 82,9% e 62,6%, respectivamente, assim, os dois são classificados como classe textural média-arenosa.

A predominância das frações argila e areia nos solos estudados é semelhante ao constatado por Silva (2020), que após determinar a textura de 1.565 amostras de solo presentes em oito estados brasileiros, observou a predominância das frações argila e areia em detrimento do silte, cujas causas estão relacionadas aos materiais de origem comuns dos solos brasileiros e seu grau avançado de intemperismo.

O horizonte A do LVA apresenta um teor de matéria orgânica elevado (5,21%) em comparação aos padrões típicos de solos da mesma classe e com características semelhantes. Esse comportamento é atribuído ao fato de a amostragem ocorrer em uma área de vegetação nativa, onde o acúmulo de matéria orgânica é favorecido. A conversão deste tipo de solo para áreas de cultivo está associada a redução nesses teores (Corrêa, 2002; De Souza, Alves, 2008; Matéria, 2011; Souza *et al.*, 2023).

Os solos estudados estão localizados em uma curta faixa de pH (H₂O) ácido (Sumner; Fey; Noble, 1991) variando de 5,09 no NR, até 5,38 do LV. O ΔpH é a diferença entre o valor do pH em KCl em relação ao pH em H₂O, e pode ser utilizado para estimar o sinal e a magnitude de cargas superficiais dos solos, portanto, valores próximos ou abaixo de zero são associados a solos com carga dependente de pH, assim como pode indicar a predominância de cargas

negativas em virtude do elevado teor de matéria orgânica destes solos (Alve, Lavorent, 2005; Mekaru, Uehara, 1972). O delta ΔpH dos solos variou de 0,84 a 1,07, portanto, observa-se uma sequência de intensidade de carga residual líquida na seguinte sequência OR >GL >NR > LVA >LV.

A saturação por bases trocáveis desses solos (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+) varia de 0 a 16%, valores correspondentes a baixa saturação, característico de solos distróficos, ou seja, perfis em processo avançado de lixiviação e perda de bases trocáveis por lixiviação, portanto possuem baixa fertilidade natural (Dos Santos *et al.*, 2018).

Conforme os resultados da determinação dos metais tóxicos (Tabela 4) Pb, Cd, As, Ba, Co, Cu, Cr, Hg, Mo, Ni, Se e Zn, realizados nos cinco perfis de solo, o Cr possui as maiores concentrações nos perfis LVA, LV, GL e NR (118,01 mg kg⁻¹, 82,9 mg kg⁻¹, 125,37 mg kg⁻¹ e 24,06 mg kg⁻¹ de Cr, respectivamente), ficando atrás apenas do Pb no OR (55,2 mg kg⁻¹ de Cr e 76,17 mg kg⁻¹ de Pb).

Amorosi *et al.* (2014) observaram que solos com maior teor das frações silte-argila retêm maiores quantidades de Cr, característica análoga à observada para os perfis de solo desse estudo, porém divergente da correlação positiva ($P \leq 0,05$) entre a concentração natural de Cr e a proporção da fração areia, conforme os resultados da análise de correlação presente na Tabela 5.

A contaminação natural do solo por Cr ocorre devido o processo de formação das rochas metamórficas, e do intemperismo delas, mostrando variações consideráveis na concentração de uma área para outra, assim como entre diferentes regiões (Wang *et al.*, 2016). As áreas onde estão inseridos os solos GL e OR são utilizadas como áreas de pastagem e contam com a presença de bovinos, sendo assim, esse uso específico pode alterar os teores de Cr nos solos, devido a suplementação deste elemento na alimentação desses animais (Spears; Lloyd; Krafka, 2017).

Quando derivado de fontes naturais o Cr se apresenta em estágio de valência Cr(III), forma altamente tóxica, e é adsorvido fortemente em sítios de carga negativa dos coloides do solo e da matéria orgânica, diminuindo seu potencial de toxicidade e contaminação ambiental (Wang *et al.*, 2021).

Tabela 4. Quantificação dos metais presentes nos solos.

Solo	Arsênio	Bário	Cádmio	Chumbo	Cobalto	Cobre	Cromo	Mercúrio	Molibdênio	Níquel	Selênio	Zinco
mg kg ⁻¹												
LV	9,69	7,33	5,76	2,03	1,53	ad	118,01	ad	2,06	11,93	24,28	23,29
LVA	3,46	42,37	4,77	3,93	1,07	ad	82,9	ad	ad	3,99	17,93	14,81
GL	3,97	15,98	ad	26,4	1,41	38,18	125,39	ad	ad	18,13	ad	16,68
NR	6,52	19,47	ad	5,68	0,6	ad	24,06	ad	ad	1,45	ad	9,56
OR	ad	16,97	ad	76,17	1,53	26,22	55,22	ad	ad	11,43	ad	11,25

ad: Abaixo do limite de detecção.

Fonte: Autor da Dissertação.

Tabela 5. Correlação entre as características físicas e químicas dos solos e as concentrações de metais.

Atributos	Arsênio	Bário	Cádmio	Chumbo	Cobalto	Cobre	Cromo	Molibdênio	Níquel	Selênio	Zinco
mg kg ⁻¹											
Areia	-0,215 ^{ns}	-0,101 ^{ns}	-0,703 ^{ns}	0,373 ^{ns}	-0,549 ^{ns}	-0,045 ^{ns}	-0,919*	-0,478 ^{ns}	-0,478 ^{ns}	-0,699 ^{ns}	-0,850 ^{ns}
Silte	-0,798 ^{ns}	0,295 ^{ns}	-0,194 ^{ns}	0,618 ^{ns}	0,602 ^{ns}	0,707 ^{ns}	0,378 ^{ns}	-0,414 ^{ns}	0,555 ^{ns}	-0,211 ^{ns}	-0,029 ^{ns}
Argila	0,489 ^{ns}	0,011 ^{ns}	0,811 ^{ns}	-0,598 ^{ns}	0,388 ^{ns}	-0,182 ^{ns}	0,854 ^{ns}	0,644 ^{ns}	0,327 ^{ns}	0,813 ^{ns}	0,914*
pH(H ₂ O)	0,088 ^{ns}	-0,668 ^{ns}	0,106 ^{ns}	0,428 ^{ns}	0,942*	0,583 ^{ns}	0,702 ^{ns}	0,485 ^{ns}	0,917*	0,132 ^{ns}	0,619 ^{ns}
pH (KCl)	0,595 ^{ns}	-0,449 ^{ns}	0,738 ^{ns}	-0,259 ^{ns}	0,694 ^{ns}	-0,063 ^{ns}	0,821 ^{ns}	0,886*	0,542 ^{ns}	0,759 ^{ns}	0,984*
ΔpH	0,656 ^{ns}	0,299 ^{ns}	0,817 ^{ns}	-0,901*	-0,343 ^{ns}	-0,851 ^{ns}	0,138 ^{ns}	0,510 ^{ns}	-0,507 ^{ns}	0,810 ^{ns}	0,458 ^{ns}
M.O.	-0,679 ^{ns}	-0,116 ^{ns}	-0,446 ^{ns}	0,980*	0,512 ^{ns}	0,547 ^{ns}	-0,200 ^{ns}	-0,320 ^{ns}	0,320 ^{ns}	-0,445 ^{ns}	-0,363 ^{ns}
H ⁺ + Al ³⁺	-0,719 ^{ns}	-0,067 ^{ns}	-0,435 ^{ns}	0,980*	0,530 ^{ns}	0,575 ^{ns}	-0,156 ^{ns}	-0,347 ^{ns}	0,344 ^{ns}	-0,436 ^{ns}	-0,349 ^{ns}
CTC	-0,740 ^{ns}	-0,065 ^{ns}	-0,455 ^{ns}	0,910*	0,546 ^{ns}	0,624 ^{ns}	-0,116 ^{ns}	-0,369 ^{ns}	0,387 ^{ns}	-0,457 ^{ns}	-0,339 ^{ns}
m	-0,180 ^{ns}	-0,036 ^{ns}	-0,382 ^{ns}	0,443 ^{ns}	-0,350 ^{ns}	-0,265 ^{ns}	-0,908*	-0,254 ^{ns}	-0,561 ^{ns}	-0,379 ^{ns}	-0,703 ^{ns}

* Correlação significativa P<0.05. ns: não significativo.

Fonte: Autor da Dissertação.

A concentração de Cr apresentou correlação positiva significativa com a saturação por alumínio (m%). Este dado pode estar associado ao comportamento de associação de alumínio livres na solução do solo com os óxidos, como o óxido de Fe (Wang *et al.*, 2021), onde, este tipo de organização e substituição do Fe por Al, além da coexistência desses dois elementos na hematita, produz afinidades e reatividades distintas na superfície do óxido, ocasionando mudanças nos mecanismos de absorção e retenção e aumentando a adsorção e estabilização específica de Cr (Jiang *et al.*, 2020).

O Pb também apresentou valores médios elevados, em especial pelo destaque dos perfis OR e GL (76,17 mg kg⁻¹ e 26,40 mg kg⁻¹, respectivamente). As áreas onde estão presentes os solos OR e GL possuem histórico de uso pecuário e de utilização de fertilizantes para o estabelecimento e manejo da pastagem, fator que influencia os teores de metais tóxicos como o Pb, e favorece a contaminação dos corpos hídricos, áreas de sedimentos e das áreas úmidas próximas (Ramalho; Amaral; Velloso, 2000).

Neste caso, podemos indicar o papel da matéria orgânica como trocador e quelante em seus sítios de cargas orgânicos, que uma vez o metal integra a solução do solo, diminui sua atividade e mobilidade (Sauve, McBride, Hendershot, 1998). Corroborando esta relação apresentada, o teor de matéria orgânica e a CTC do solo apresentaram, individualmente, correlação positiva significativa com a concentração de Pb no solo ($P \leq 0,05$).

Os elementos com as menores ocorrências foram os Hg e Mo, em especial por terem a fonte geogênica como principal. Porém, a contaminação dos solos por Hg possui forte influência da atividade humana, principalmente pelo seu uso em áreas de mineração (Teng *et al.*, 2020).

O Cd aparece logo em seguida entre os metais de menor ocorrência. Esta baixa concentração está associada à sua alta mobilidade. Dentre os 5 perfis analisados, o GL, NR e OR possuem concentrações inferiores ao limite de leitura (2,00 mg kg⁻¹). Os perfis LVA e LV apresentaram concentrações de 4,77 e 5,76 mg kg⁻¹, respectivamente, valores 13x e 16x superiores aos valores médios de concentração em solos não contaminados (0,36 mg kg⁻¹) (Kubier, Wilkin, Pichler, 2019).

Esta faixa de concentração de Cd nos perfis LVA e LV pode ser considerado como solo contaminado ($>3,0$ mg kg⁻¹), porém valores elevados em áreas florestais também foram observadas por Baize e Sterckeman (2001), em especial em áreas próximas de encostas, indicando uma diferença na composição das rochas destes locais, o que explicaria a variabilidade espacial da contaminação, e o destaque desses dois perfis específicos se daria pela

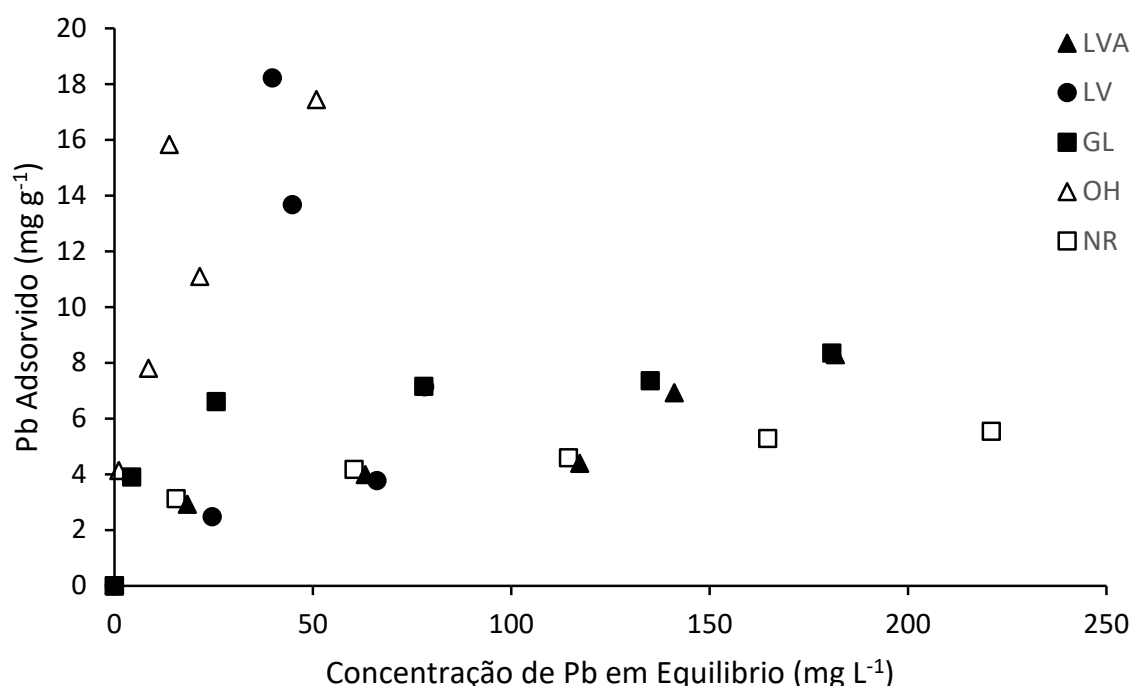
influência da presença de óxidos hidratados>minerais de argila>matéria orgânica no processo de adsorção (Kubier, Wilkin, Pichler, 2019).

5.2. Isotermas de Adsorção

5.2.1. Isotermas de Adsorção de Chumbo

Os resultados obtidos nos experimentos de adsorção de Pb, conduzidos nos cinco perfis de solo, conforme a Figura 11, apresentaram formatos distintos, indicando mecanismos diferentes na adsorção do Pb. Esse cenário, caracterizado por diferentes formatos de curvas de adsorção de Pb em experimentos conduzidos com distintos tipos de solos, também foi observado por Elbana *et al.* (2018).

Figura 11. Isotermas de adsorção de Pb dos solos estudados LVA, LV, GL, OR e NR.



Fonte: Autor da Dissertação.

Os perfis OR e NR apresentaram formato de curva característico do tipo-L (Figura 12) sem a presença de platô, ou seja, a partir do aumento da concentração do metal adsorbato na solução, ocorre a saturação dos sítios de adsorção e a diminuição da inclinação da curva (Limousin *et al.*, 2007).

O GL apresentou o formato de curva do tipo-H (Figura 12), com uma alta inclinação inicial, denotando alta afinidade com os sítios de carga do solo, forte interação e de caráter específico entre adsorbato e adsorvente. Por sua vez, o LVA exibiu um formato de curva do tipo-C (Figura 12), portanto, possui valores de afinidade adsorbato-adsorvente constantes, em

toda a faixa de concentração da solução do metal, indicando uma relação linear entre a adsorção e a concentração do adsorbato na solução (Hinz, 2001). Por fim, para os dados do LV (Figura 12) a qualidade do ajuste foi baixa para o modelo de Langmuir, com valores do coeficiente de determinação (r^2) abaixo do esperado, e não houve ajuste significativo para a equação de Freundlich ($P > 0,05$), o que pode ser atribuído às observações discrepantes nas concentrações de 120 e 300 mg L⁻¹.

Esses valores observados para o LV podem ser resultado de erros na realização dos experimentos de adsorção, em especial na dificuldade de homogeneização da agitação das amostras, no controle da temperatura assim como na sua uniformidade na fase de agitação, e por fim na correção do pH das amostras, onde pode ter ocorrido a precipitação do chumbo pela alta concentração de NaOH (0,1 mol L⁻¹), onde com o aumento do pH e a concentração de Pb, há o aumento da precipitação do íon metálico na solução (Junuzović, *et al.*, 2019).

Os valores dos coeficientes de determinação (r^2) foram superiores no ajuste utilizando a equação de Freundlich, com os valores globais variando de 0,84 a 0,99, conforme apresentado na Tabela 6. O ajuste com o modelo de Langmuir possui valores próximos, variando de 0,83 a 0,97. Estes distintos e superiores encontrados no modelo de Freundlich indicam que esta é a equação de melhor explica o processo observado no ensaio de adsorção, pela sua capacidade de lidar com superfícies com sítios de cargas heterogêneos, e diferentes energias de adsorção entre eles (Sun, Selim, 2020; Mishra, Chandra, Kaila, 2017).

Figura 12. Isotermas de Pb dos solos GL, LVA, NR, OR, e LV ajustadas pelas equações de Freundlich e Langmuir.

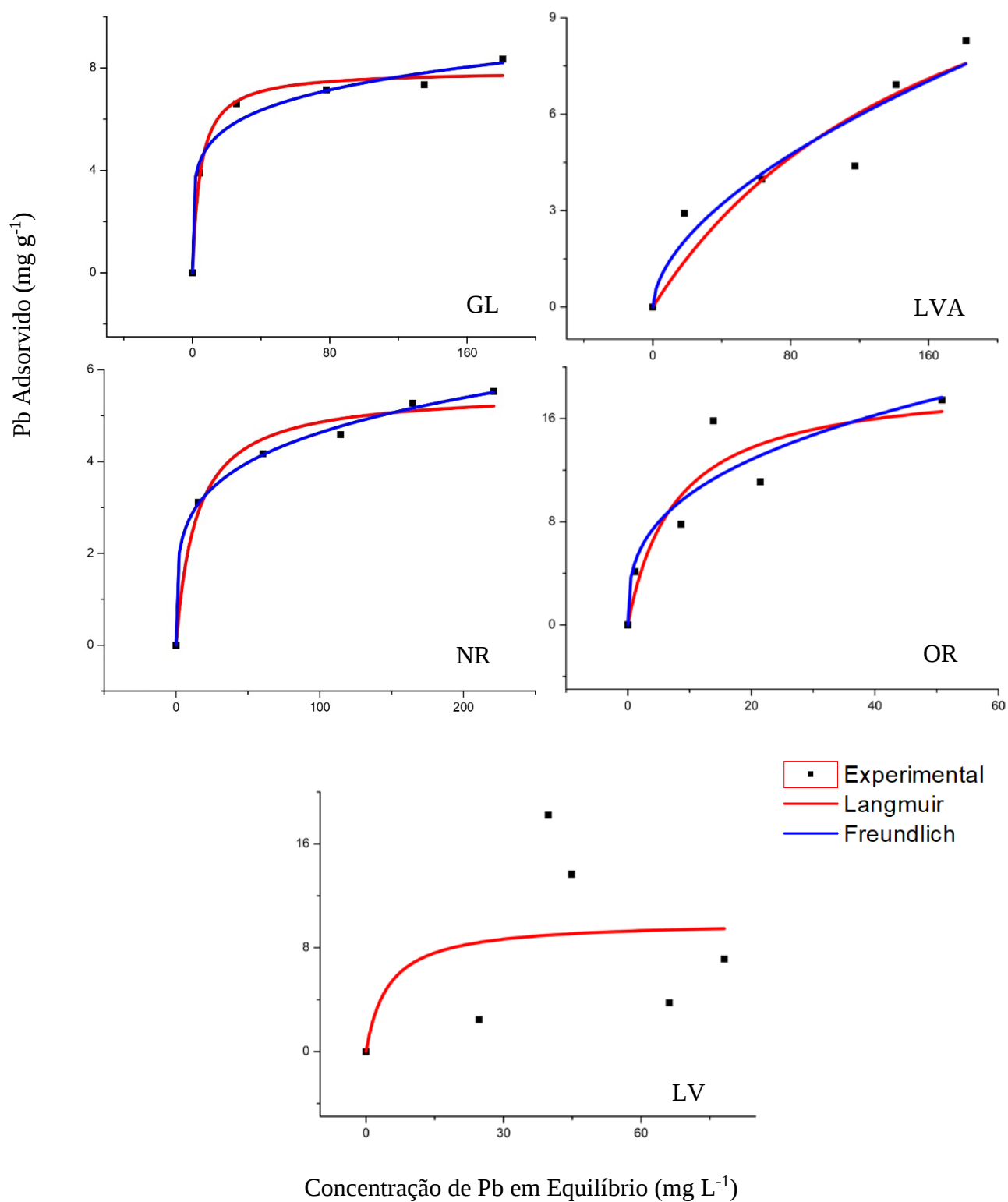


Tabela 6. Valores dos parâmetros das equações de Langmuir e Freundlich, e coeficientes de determinação (r^2) das curvas das isotermas de adsorção de Pb.

Solo	Chumbo					
	Langmuir			Freundlich		
	Kl ($L\ mg^{-1}$)	b ($mg\ g^{-1}$)	r^2	Kf ($mg\ g^{-1}$)	n	r^2
LVA	0,006	14,878	0,846	0,391	1,756	0,893
LV	-	-	-	-	-	-
GL	0,216	7,903	0,984	3,394	5,890	0,975
OR	0,129	19,082	0,835	4,597	2,920	0,844
NR	0,071	5,544	0,976	1,687	4,560	0,997

Valores omitidos indica ajuste não significativo ou não satisfatório.

Fonte: Autor da Dissertação.

Dentre os solos estudados, o solo com maior valor de K_f , constante de afinidade da equação de Freundlich, foi o OR em $4,597 \text{ mg g}^{-1}$, seguido do GL, com $0,391 \text{ mg g}^{-1}$, e do NR e LVA com $1,687$ e $0,391 \text{ mg g}^{-1}$, respectivamente. Zhou *et al.* (2020) sugeriram que o valor de K_f está intimamente ligado ao teor de matéria orgânica do solo, ou seja, horizontes com maior teor de matéria orgânica possuíam maior capacidade de retenção e menor potencial de lixiviação de Pb.

Analisando a constantes n da equação Freundlich, todos os solos possuem valores superiores a 1, conforme observado através do desenho convexo da sua isoterma, que denota forte energia de ligação ou intensidade de sorção (Elbana, Selim, 2011). Os valores de n vão de 5,89 a 1,75, seguindo a ordem $GL > NR > OR > LVA$. Neste contexto, é indicativo que no horizonte superficial dos solos GL e NR ocorre a sorção cooperativa em maior proporção, ou seja, diferentes elementos da matriz do solo realizando o processo de adsorção do cátion metálico, quando comparado aos perfis OR e LVA (Fytianos, Voudrias, Kokkalis, 2000).

Uma explicação para a maior ocorrência de sorção cooperativa entre os componentes dos solos destacados é a presença da vermiculita nas amostras de GL e NR, identificada na análise mineralógica, nos mesmos perfis de solos, realizada por Leão *et al.* (2020), devido à sua alta capacidade de adsorção e forte afinidade com Pb em condições de pH semelhantes (Dos Santos, Masini, 2007).

Os valores da constante de Langmuir (K_l) observados para os solos em questão são de $0,216 \text{ L mg}^{-1}$ para GL, $0,129 \text{ L mg}^{-1}$ para OR, $0,071 \text{ L mg}^{-1}$ para NR e $0,006 \text{ L mg}^{-1}$ para LVA. Os valores de afinidade estão intimamente ligados ao teor de matéria orgânica e as características do argilomineral, o que justifica os valores elevados para o GL e OR, e os valores menos elevados de K_l para os solos NR e LVA, denotando menores capacidades de adsorção e maior potencial de contaminação lateral.

Dentre os solos estudados, os valores de b são de 19,08; 14,87; 7,90 e 5,54 mg g^{-1} , seguindo a sequência $OR > LVA > GL > NR$. Estes resultados podem ser explicados pela sequência da capacidade de adsorção em relação aos componentes da matriz do solo, identificada por Zhenghua *et al.* (2003), onde solos ricos em matéria orgânica, goethita e montmorilonita, apresentam maiores capacidades de adsorção, assim como ricos em caulinita, feldspato e quartzo, apresentam capacidade inversa.

Somando essas informações ao levantamento mineralógico realizado por Sena *et al.* (2018), para os mesmos solos, e a caracterização química e física desses solos, compreende-se que os valores elevados observados no OR está associado ao elevado teor de matéria orgânica

desses solos e presença de minerais de grade 2:1, assim como os Latossolos possuem o mais elevado teor de óxidos de ferro, e o NR além de possuir os menores valores de matéria orgânica dentre solos estudados, detém elevadores teores da fração areia e os minerais de quartzo e a caulinita em sua matriz.

Os valores das constantes b e K_L da equação de Langmuir, e K_f e n da equação de Freundlich para o solo LV não foram determinados devido ao não ajuste do modelo aos dados para essa equação específica. Isto pode estar relacionado a falhas na realização do experimento, como na correção do pH em 6,0, e na agitação homogênea entre as amostras, como discutido anteriormente.

Outro fator observado foram as porcentagens de Pb adsorvido no solo em função da concentração inicial do metal na solução (Dias *et al.*, 2001). A partir deste parâmetro, verifica-se que para todos os solos o percentual máximo de adsorção ocorre nas menores concentrações do metal na solução inicial, e este percentual vai diminuindo a partir do incremento de metal na solução, conforme demonstrado na Tabela 7.

Tabela 7. Percentual de chumbo adsorvido em relação a concentração inicial do metal na solução.

Pb mg L ⁻¹	LVA	LV	GL %	OR	NR
60	69,4	58,9	92,8	98,1	74,1
120	47,3	44,9	78,6	92,8	49,7
180	34,8	56,6	56,7	88,1	36,4
240	41,2	81,3	43,7	91,3	31,4
300	39,4	86,7	39,7	83,1	26,3

Fonte: Autor da Dissertação.

Este comportamento indica a saturação dos sítios de cargas com o aumento da concentração inicial de metal na solução. Esta resposta é observada a partir da diminuição do percentual de adsorção do Pb nas maiores concentrações iniciais quando comparado as menores concentrações iniciais, em especial os solos OR, GL e NR, pois possuem desenhos de isotermas com comportamento análogo a este citado (tipo-L e tipo-H).

O solo que possui os maiores percentuais médio, mínimo e máximo é o OR, com 98,1% do metal adsorvido na concentração de 60 mg L⁻¹, e 83,1% na concentração de 300 mg L⁻¹ de Pb, e percentual médio de adsorção de 90,7%. Isso ocorre em virtude do elevado teor de matéria orgânica desse solo, e da sua composição mineral, resultado análogo ao encontrado por Sauve, McBride e Hendershot (1998) em condições de pH neutro.

O segundo solo com maior potencial de imobilização de Pb foi o GL, com 92,8% do

metal adsorvido na concentração de 60 mg L⁻¹, e 39,7% na concentração de 300 mg L⁻¹ de Pb, e percentual médio de adsorção de 62,3%. O LVA e NR possuem percentuais próximos de adsorção, com 69,4 e 74,1% do metal adsorvido na menor concentração, 39,4 e 26,3% na concentração maior concentração inicial, e percentual médio de adsorção de Pb de 46,4 e 43,6%, respectivamente.

5.2.2. Correlação Entre as Características dos Solos e os Parâmetros de Adsorção de Chumbo

As possíveis associações entre os atributos físicos e químicos do solo, e os valores dos parâmetros encontrados nos ajustes das isotermas com os modelos de Freundlich e Langmuir, foram avaliadas utilizando correlação linear de Pearson (r) (Tabela 8). Cabe salientar que o resultado da correlação isolado não garante ou não é conclusivo quanto a existência de relação causal entre duas variáveis observadas, ou a força de concordância, porém, devem ser utilizados como indicativo para a necessidade de análises mais detalhadas (Schober, Boer, Schwarte, 2018).

É possível que valores elevados de correlação não tenham sido significativos devido ao baixo número de observações (N = 4), na maioria dos casos, o que causa um baixo número de graus de liberdade no cálculo da probabilidade associada ao valor t. Portanto, para realização dos cálculos de correlação linear de Pearson (r), foram utilizados apenas solos cujos ajustes apresentaram valores de r² significativos (P ≤ 0,05), desconsiderando os coeficientes de Langmuir e Freundlich do LV.

Tabela 8. Coeficiente de correlação de Pearson (r) entre os parâmetros das equações de isotermas de Pb e os atributos dos solos.

Atributos	Langmuir		Freundlich	
	Kl	b	Kf	n
Areia	-0,093 ^{ns}	-0,143 ^{ns}	0,098 ^{ns}	0,255 ^{ns}
Silte	0,369 ^{ns}	0,673 ^{ns}	-0,204 ^{ns}	0,434 ^{ns}
Argila	-0,029 ^{ns}	-0,087 ^{ns}	-0,041 ^{ns}	-0,479 ^{ns}
pH (H ₂ O)	0,836 ^{ns}	0,347 ^{ns}	0,337 ^{ns}	0,851 ^{ns}
pH (KCl)	0,470 ^{ns}	0,256 ^{ns}	0,097 ^{ns}	0,204 ^{ns}
Δ pH	-0,794 ^{ns}	-0,287 ^{ns}	-0,385 ^{ns}	-0,999*
M.O.	0,310 ^{ns}	0,786 ^{ns}	-0,245 ^{ns}	0,811 ^{ns}
CTC	0,379 ^{ns}	0,783 ^{ns}	-0,205 ^{ns}	0,827 ^{ns}
H ⁺ Al ³⁺	-0,194 ^{ns}	-0,839 ^{ns}	0,413 ^{ns}	-0,415 ^{ns}
m	-0,379 ^{ns}	0,166 ^{ns}	-0,286 ^{ns}	0,129 ^{ns}

* Correlação significativa $P \leq 0,05$ ns: não significativo ($P \geq 0,05$).

Fonte: Autor da Dissertação.

O Δ pH apresentou correlação negativa significativa ($P \leq 0,05$) com o parâmetro n de Freundlich, cujo valor descreve a intensidade de adsorção do elemento pela matriz do solo, portanto, quanto menor o valor de Δ pH, maior a amplitude de carga e maior será a intensidade de adsorção do Pb pela matriz do solo, e sua força de ligação, diminuindo a propensão do contaminante reintegrar a solução do solo.

Os atributos dos solos e valores das constantes que possuem valores de correlação (r) superiores a 0,7, porém com significância superior a $P \geq 0,05$, são a constante de Langmuir (Kl) com os atributos pH (H₂O) e Δ pH, devido seu papel no processo de dissociação dos íons H⁺ presentes nos grupos funcionais dos solos e no aumento da CTC do solo em si (Haynes, Naidu, 1998; Naidu *et al.*, 1997).

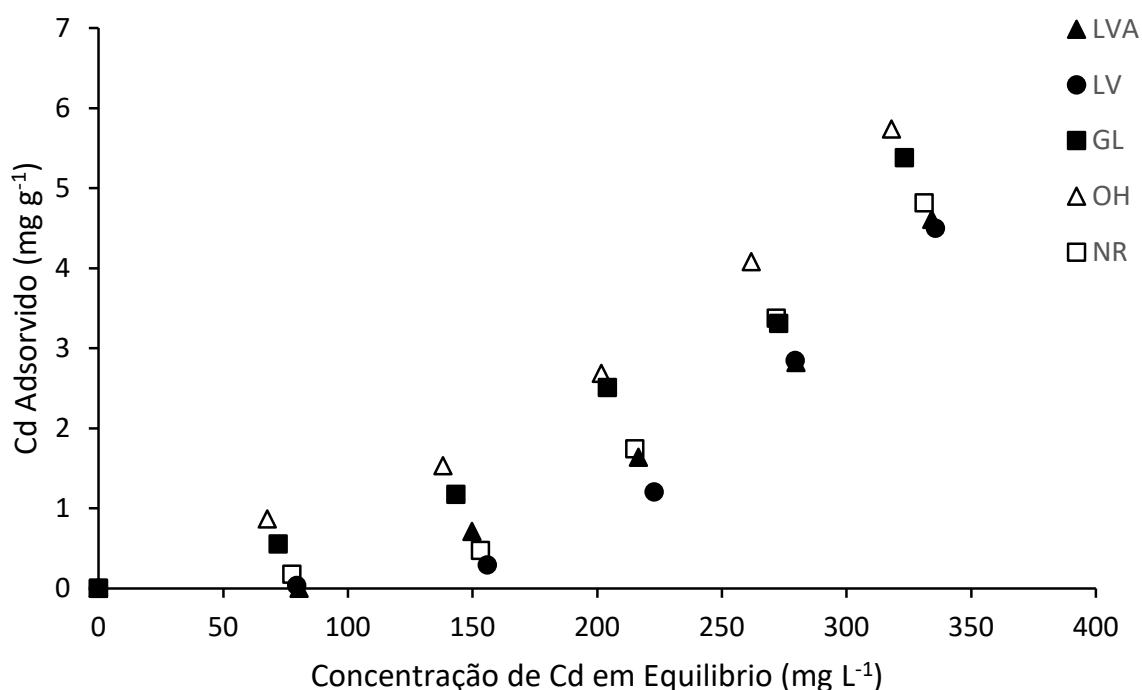
O teor de matéria orgânica e a CTC do solo apresentaram valores de correlação (r) superiores a 0,7, porém com significância $P \geq 0,05$, quando correlacionados com as constantes b da equação de Langmuir, representando a afinidade entre o adsorvente e o adsorvato, assim como para a constante n de Freundlich, retratando a relação entre a intensidade de adsorção e o papel da matéria orgânica na formação de cargas negativas nos solos e no aumento da CTC (Haynes, Naidu, 1998; Naidu *et al.*, 1997).

Ainda sobre a constante b de Langmuir, esta apresentou valores de correlação (r) negativa superiores a 0,7 com a acidez potencial dos solos, porém com significância $P \geq 0,05$, o que pode indicar a influência dos íons H⁺ e Al³⁺ na competição por sítios de carga com o Pb, diminuindo a afinidade entre o adsorvente e o adsorvato.

5.2.3. Isotermas de Adsorção de Cádmio

Todos os experimentos de adsorção de Cd conduzidos nos cinco solos, conforme apresentado no Figura 13, apresentaram formato de curva similar, indicando mecanismos comuns de adsorção de Cd em curvas características do tipo-C. Isso indica afinidade constante entre o adsorvente e adsorvato, com relação linear entre esses dois componentes, na faixa de concentração de Cd observada.

Figura 13. Isotermas de adsorção de Cd dos solos estudados LVA, LV, GL, OR e NR.



Fonte: Autor da Dissertação.

O comportamento e o formato das curvas das isotermas de adsorção de Cd foi diferente do observado para o Pb, com as curvas do Pb possuindo desenhos dos tipos C/L/H, e afinidade e quantidade distinta de metal adsorvido pelo solo, resultando em maiores teores de Cd disponíveis na solução do solo.

Esta distinção nos formatos de curvas isotérmicas de Pb e Cd é similar ao observado por Miedaner *et al.* (2006), em experimento de adsorção em gibbsita (Al(OH)₃), onde o Cd apresentou complexos de superfície mais fracos em relação ao Pb, devido à competição por sítios de adsorção com os cátions presentes na solução de fundo, assim, sugerindo o mecanismo

de complexação de esfera externa, em discordância ao mecanismo de ligações de esfera interna predominante para o Pb, onde ocorre baixa variação da adsorção de Pb em relação à variação da força iônica.

Por fim, os solos LV e NR não apresentaram formato convencional de curva para o modelo de Freundlich (Figura 14), além de uma baixa qualidade de ajuste, com valores do coeficiente de determinação (r^2) associados a $P > 0,05$.

Todos os solos estudados obtiveram faixas de valores das constantes “K” de Langmuir e Freundlich abaixo de outros trabalhos realizados em solos em processo avançado de intemperismo (Linhares *et al.*, 2009; Dias *et al.*, 2001), e esta diferença pode possuir relação com a competição do Cd por sítios de adsorção com outros cátions presentes na solução do solo do experimento (Miedaner *et al.*, 2006)

Em contraste aos resultados observados no experimento de adsorção de Pb, os valores dos coeficientes de determinação (r^2) dos experimentos com Cd foram superiores no ajuste utilizando a equação de Langmuir (Tabela 9), consoante a outros experimentos realizados em solos com processo avançado de intemperismo (Wang *et al.*, 2016), com os valores globais variando de 0,66 a 0,93. Já o ajuste com o modelo de Freundlich apresentou valores bem inferiores, variando de 0,40 a 0,65. Esse resultado sugere que a equação de Langmuir é a que melhor explica o processo observado no experimento de adsorção, uma vez que ela se aplica de forma mais apropriada a superfícies homogêneas e ao evento de sorção em monocamada, sem interações entre as moléculas adsorvidas (Sun, Selim, 2020).

Os valores observados na constante b da equação de Langmuir para todos os solos observados, são elevados e não condizem com princípios termodinâmicos. O não ajuste das isotermas de Cd pela equação de Langmuir pode estar atrelada a sua inaplicabilidade nas condições encontradas no experimento, ou seja, não ocorrência de adsorção em monocamada, sem interação lateral e homogeneidade da energia de adsorção dos sítios de carga (Li *et al.*, 2020). Portanto, considera-se que a competição pelos sítios de adsorção com o Ca presente na solução suporte de cloreto de cálcio, possa ter interferido nas condições de adsorção do Cd pelo sistema.

Por fim, observa-se que os desenhos das isotermas de todos os solos possui um caráter levemente convexo no início da curva, podendo referir-se tanto ao início de uma curva do tipo-S como no formato característico de isotermas de adsorção não favorável.

Contudo, algumas hipóteses devem ser consideradas para explicar estes fenômenos, sendo elas a competição por sítios de adsorção com o cálcio presente na solução suporte

utilizada na correção da força iônica, a redução da afinidade e da adsorção do Cd devido a manutenção das moléculas de água nos complexos metálicos hidratados, assim influenciando a adsorção por ligação direta em detrimento das regidas por forças eletrostáticas (Trivedi, Axe, 2001), e por fim, a interação soluto-soluto para a formação de complexos metal-orgânico com as frações dissolvidas da matéria orgânica, e de complexos metal-inorgânicos com outros elementos presentes na solução do solo como o Cl (Filipović *et al.*, 2018).

Figura 14. Isotermas de Cd dos solos GL, LVA, OR, LV, e NR ajustadas pelas equações de Freundlich e Langmuir.

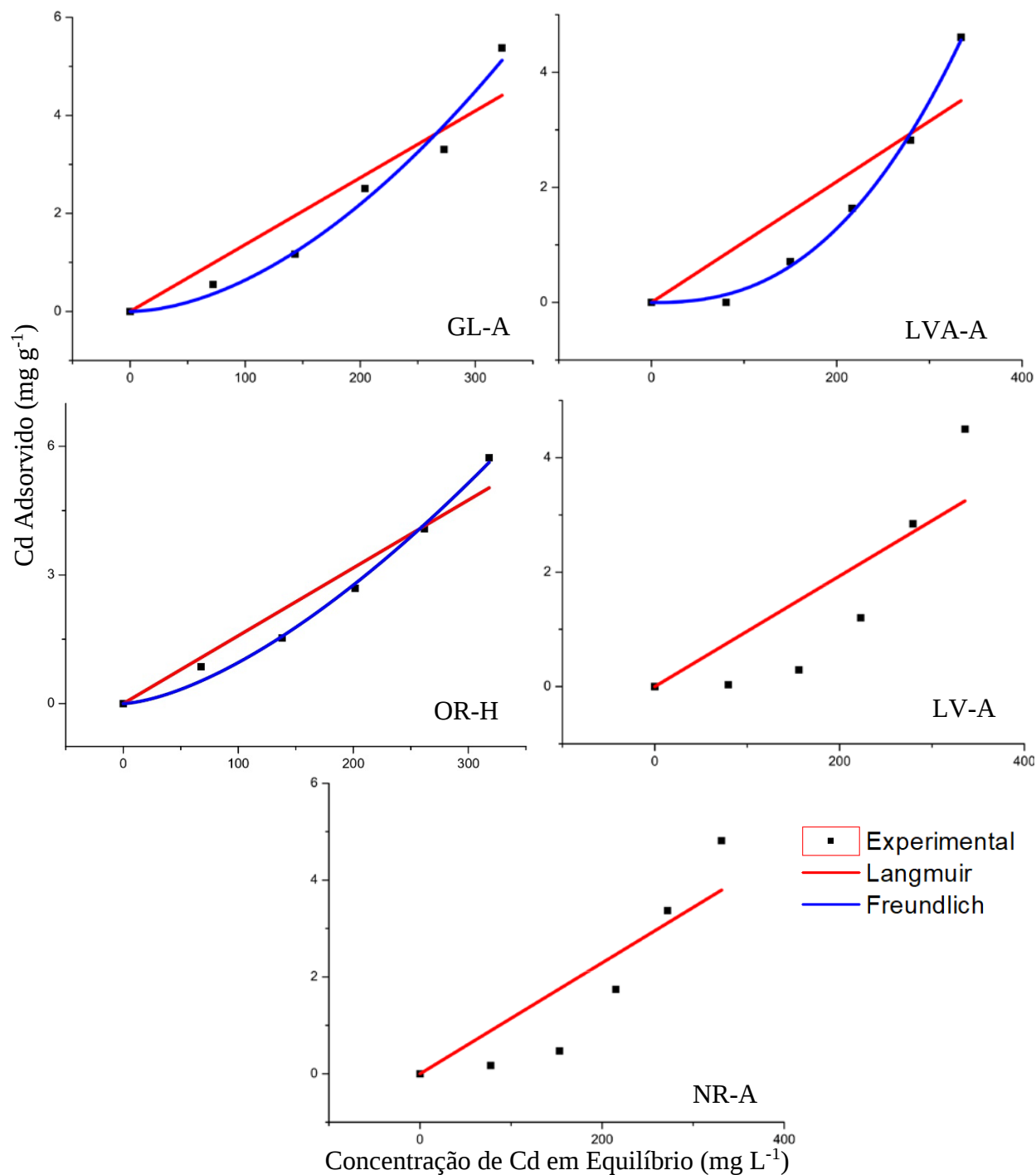


Tabela 9. Valores dos parâmetros das equações de Langmuir e Freundlich, e coeficientes de determinação (r^2) das isotermas de adsorção de Cd.

Solo	Cádmio					
	Langmuir		Freundlich			
	Kl (L mg^{-1})	b (mg g^{-1})	r^2	Kf (mg g^{-1})	n	r^2
LVA	$2,08 \times 10^{-8}$	504.618,278	0,765	$2,68 \times 10^{-6}$	0,405	0,996
LV	$1,43 \times 10^{-7}$	67.533,257	0,663	-	-	-
GL	$7,65 \times 10^{-8}$	178.305,639	0,876	$1,82 \times 10^{-4}$	0,564	0,975
OR	$1,04 \times 10^{-7}$	152.913,894	0,933	$8,27 \times 10^{-4}$	0,653	0,992
NR	$1,83 \times 10^{-7}$	62.767,959	0,753	-	-	-

Valores omitidos indica ajuste não significativo.

Fonte: Autor da Dissertação.

O valor da constante de Langmuir (Kl) foi superior no OR ($1,04 \times 10^{-7} \text{ L mg}^{-1}$) em relação ao LVA e GL, devido seu teor superior de matéria orgânica e CTC quando comparado aos outros solos. Mesmo com menores teores de matéria orgânica e CTC, os solos LV e NR possuem valores de Kl superiores ao restante dos solos observados, dado contrário ao observado por Levi-Minzi, Soldatini e Riffaldi (1976), que atestou uma relação positiva entre esses dois parâmetros e as características do solo mencionadas.

A relevância dessas características citadas está na influência em aspectos como a capacidade de reintegração do Cd a solução do solo e, conseqüentemente, sua disponibilidade para absorção pelas plantas e a contaminação das águas subterrâneas, visto que este indicador reflete na afinidade do solo pelo Cd e na energia requerida para a dessorção desse metal.

Comparando os valores de Kl dos experimentos de adsorção de Cd e Pb, os menores valores de afinidade e energia de ligação observados nos experimentos de Cd podem indicar o mecanismo de complexação de esfera externa, e os altos valores relativos do Pb podem indicar a predominância de ligações de esfera interna, conforme observado por Miedaner *et al.* (2006).

Quanto aos coeficientes do modelo de Freundlich, o valor de Kf foi superior no OR, reproduzindo o mesmo comportamento dos experimentos de adsorção de Pb, seguido do LVA e por fim o GL apresentando a menor capacidade de adsorção do solo pelo adsorbato presente na solução, resultado intimamente relacionado a CTC e ao teor de matéria orgânica dos solos. Quando comparamos com os valores de Kf encontrados nos experimentos de adsorção de Pb e comparamos com os de Cd, observa-se um maior potencial de disponibilidade de Cd na solução do solo, e conseqüentemente o potencial de contaminação deste metal em todos os solos estudados.

Ainda sobre as constates de Freundlich, todos os solos possuem valores de n inferiores a 1, portanto, possuem baixa energia de ligação e intensidade de adsorção, além disso, são notoriamente menores que os observados nos experimentos com Pb. Os valores de n foram de 0,653 para o OR, seguido de 0,564 para o GL e por fim 0,405 para o LVA.

Esses resultados corroboram a análise de Lu *et al.* (2021), onde as propriedades do solo que tiveram mais efeito na adsorção de Cd foram o pH e o teor de carbono orgânico do solo, fatores que associados seguem a sequência observada para os valores de n, OR >GL >LVA. O LV e NR apresentaram valores próximos para o parâmetro Kl da equação de Langmuir ($1,43 \times 10^{-7}$ e $1,83 \times 10^{-7} \text{ L mg}^{-1}$, respectivamente), e ficaram à frente apenas do OR.

Devido à ausência de significância ($P > 0,05$) dos coeficientes de determinação (r^2) observados para o ajuste das isothermas pela equação de Freundlich, os valores dos coeficientes

n e Kf dos solos LV e NR não foram considerados na análise em comparação com os outros solos, assim como para o cálculo dos coeficientes de correlação linear de Pearson (r).

A partir da observação da porcentagem de Cd adsorvido pelos solos, verificou-se um comportamento de aumento gradual do percentual de adsorção a partir do aumento da concentração da solução inicial para todos os solos estudados. Outra condição foi o percentual máximo de adsorção ocorrer nas maiores concentrações do metal na solução, conforme demonstrado na Tabela 10.

Tabela 10. Percentual de cádmio adsorvido em relação a concentração inicial do metal na solução.

Cd mg L ⁻¹	LVA	LV	GL	OR	NR
			%		
80	0,0	0,6	9,9	15,4	3,1
160	6,3	2,6	10,5	13,7	4,2
240	9,7	7,2	14,9	16,0	10,4
320	12,6	12,7	14,8	18,2	15,1
400	16,5	16,1	19,2	20,5	17,2

Fonte: Autor da Dissertação.

O comportamento de adsorção observado na Tabela 10 indica uma relação linear entre o aumento da concentração do íon metálico na solução do solo e o volume de Cd adsorvido, situação análoga ao observada no desenho das isothermas (tipo-C).

O solo com os maiores percentuais médio, mínimo e máximo, foi o OR, com e percentual médio de adsorção de 16,7%, percentual máximo de 20,5% do metal adsorvido na concentração de 400 mg L⁻¹ de Cd, e percentual mínimo de adsorção de 13,7% na concentração de 160 mg L⁻¹ de Cd. Este destaque do OR tanto de Cd como de Pb, decorre do elevado teor de matéria orgânica desse solo e da sua composição mineral.

O segundo solo com maior potencial de imobilização de Pb foi o GL, com percentual médio de adsorção em 13,8%, percentual máximo de 19,2% na concentração de 400 mg L⁻¹, e percentual mínimo de 9,9% observado na concentração de 80 mg L⁻¹ de Cd. O LVA possui os menores percentuais globais de adsorção, com percentual médio de adsorção de 9%, percentual máximo de 16,5% na concentração 400 mg L⁻¹ de Cd, e sem não apresentou massa adsorvida na concentração 80 mg L⁻¹ de Cd.

Por fim, a força iônica da solução inicial do experimento pode influenciar negativamente a adsorção de Cd pela matriz inorgânica dos solos, via competição pelos sítios de carga com elementos como o cálcio, disponibilizados na solução suporte do experimento de adsorção (Temminghoff, Van der Zee, De Haan, 1995).

5.2.4. Correlação Entre as Características dos Solos e os Parâmetros de Adsorção de Cádmio

Os dados utilizados para os cálculos de correlação (Tabela 11) entre os parâmetros da equação de Freundlich e os dados de caracterização física e química dos solos, foram os dos solos LVA, GL e OR, devido à baixa qualidade de ajuste dos modelos aos dados para LV e NR. Quanto aos coeficientes da equação de Langmuir, foram considerados os valores de todos os solos, pois todos apresentaram coeficiente de determinação (r^2) significativos ($P \leq 0,05$).

Tabela 11. Coeficiente de correlação linear (r) entre os parâmetros das equações de isotermas de Cd e os atributos dos solos.

Atributos	Langmuir		Freundlich	
	Kl	b	Kf	n
Areia	0,492 ^{ns}	-0,450 ^{ns}	0,812 ^{ns}	0,989 ^{ns}
Silte	0,507 ^{ns}	-0,495 ^{ns}	0,987 ^{ns}	0,803 ^{ns}
Argila	-0,688 ^{ns}	0,641 ^{ns}	-0,838 ^{ns}	-0,995 ^{ns}
pH (H ₂ O)	-0,333 ^{ns}	0,480 ^{ns}	0,903 ^{ns}	0,605 ^{ns}
pH (KCl)	-0,723 ^{ns}	0,853 ^{ns}	-0,217 ^{ns}	-0,641 ^{ns}
Δ pH	-0,498 ^{ns}	0,473 ^{ns}	-0,994 ^{ns}	-0,834 ^{ns}
M.O.	0,695 ^{ns}	-0,452 ^{ns}	0,846 ^{ns}	0,996 ^{ns}
CTC	0,708 ^{ns}	-0,480 ^{ns}	0,844 ^{ns}	0,996 [*]
H ⁺ +Al ³⁺	0,697 ^{ns}	-0,491 ^{ns}	0,875 ^{ns}	0,999 ^{ns}
m	0,582 ^{ns}	-0,356 ^{ns}	0,502 ^{ns}	0,843 ^{ns}

*Correlação significativa ($P \leq 0,05$); ns: não significativo ($P > 0,05$).

Fonte: Autor da Dissertação.

A CTC do solo é o único parâmetro físico-químico do solo que possui significância ($P \leq 0,05$) dentre as constantes de Freundlich e Langmuir. Neste caso possui correlação positiva e significativa ($P \leq 0,05$) com a constante n de Freundlich, fator que segundo Sanchez-Martin e Sánchez-Camazano (1993) possui alta influência na adsorção e mobilidade do Cd nos solos.

A constante b de Langmuir, que corresponde a capacidade máxima de adsorção do adsorvente, apresentaram valores de correlação (r) superiores a 0,7, porém com significância superior a $P > 0,05$ com o pH (KCl), refletindo sobre a influência das cargas dependentes de pH presentes nas bordas dos argilominerais, óxidos e sítios orgânicos, como observado por Pokrovsky (2012), onde o nível de adsorção aumenta a partir do aumento do pH até a faixa de $\text{pH} > 6,5$, atribuindo a esses sítios condições favoráveis para a ligação com cátions, como o caso do Cd.

A constante n de Freundlich apresentou correlação (r) superiores a 0,7, porém com significância $P > 0,05$ com o teor de areia do solo e negativa com o teor de argila do solo, dados que divergem dos demonstrados por Khodaverdiloo e Samadi (2011), onde demonstram uma forte influência do teor de argila na intensidade de adsorção. Este resultado pode ser resultado dos baixos valores de n (< 1) observados nos experimentos de adsorção de Cd para esses solos, e como já discutido, pelo baixo número de amostras (N) utilizadas para os cálculos de correlação para os parâmetros de Freundlich, sendo eles apenas os dos solos LVA, GL e OR.

Outro fator que possui correlação (r) superiores a 0,7, porém com significância $P > 0,05$ com a constante n de Freundlich é o teor de matéria orgânica, em especial pela sua influência na capacidade de troca de cátions, onde segundo Soares e Alleoni (1998), pode ser responsável por 80% da CTC de solos altamente intemperizados. Entretanto, a adsorção de Cd não está diretamente associada ao teor total de matéria orgânica de um solo, e sim a composição dessa matéria orgânica (Sanchez-Martin; Sánchez-Camazano, 1993)

Assim como observado por Sanchez-Martin e Sánchez-Camazano (1993), o coeficiente K_f da equação de Freundlich não apresentou correlação significativa com nenhum dos parâmetros físicos e químicos dos solos estudados.

6. Conclusão

Os fatores físicos, químicos, biológicos e mineralógicos do solo influenciaram a capacidade de adsorção dos metais Cd e Pb pelos solos. O formato das curvas das isotermas de adsorção do Cd foi predominantemente o tipo-C, indicando uma afinidade constante entre o adsorvente e o adsorvato e uma relação linear na faixa de concentrações observada.

Os experimentos com Pb resultaram em três formatos distintos de curvas de adsorção. O LVA exibiu o tipo-C, portanto, afinidade constante entre o adsorvente e o adsorvato, o GL formato do tipo-H, com alta afinidade nas concentrações iniciais, e o OR e NR curvas do tipo-L com saturação gradual dos sítios conforme o aumento da concentração de Pb.

A equação que melhor se ajustou ao Pb foi o modelo de Freundlich, com coeficientes de determinação (r^2) variando de 0,84 a 0,99. O LV não apresentou ajuste significativo ($P > 0,05$) para as equações de Freundlich e Langmuir.

A equação que melhor ajustou aos experimentos com Cd foi a de Langmuir, com coeficientes de determinação (r^2) variando de 0,76 a 0,93. Para os solos LV e NR não houve ajuste significativo ($P > 0,05$) da equação de Freundlich.

Nos experimentos de adsorção de Pb, os solos GL e OR apresentaram os valores mais elevados para a constante de Langmuir (K_l), e o LVA o menor valor, assim, indicando que a capacidade de adsorção do Pb está fortemente associada ao teor de matéria orgânica e às características dos argilominerais. Além disso, os valores de K_f na equação de Freundlich seguiram a sequência $OR > GL > NR > LVA$ de capacidade de adsorção.

No caso do Cd, os valores de K_l foram superiores no LV e NR, mesmo possuindo menores teores de matéria orgânica e de CTC, seguido do OR, devido ao seu elevado teor de matéria orgânica e capacidade de troca catiônica (CTC). Os perfis GL e LVA apresentaram valores de K_l inferiores, indicando menor afinidade e força de ligação. O solo OR possui o maior valor de capacidade de adsorção K_f , seguido do LVA e GL, refletindo o mesmo comportamento observado nos experimentos com Pb.

Quando comparados os valores de K_f de Pb e Cd, observa-se que o Cd tem um maior potencial de se manter na solução do solo, implicando em um maior risco de contaminação deste metal em todos os solos estudados.

Os valores da variável b de Langmuir para os experimentos de adsorção de Pb seguiram a sequência $OR > LVA > LV > GL > NR$, indicando que a capacidade de adsorção do metal não está relacionada apenas ao teor de matéria orgânica, mas a presença de hematita, goethita

e montmorilonita desses solos, visto os maiores valores de b dos solos LVA e LV em relação ao GL. Os valores de b para os experimentos com Cd apresentaram valores inadequadamente elevados e sem sentido termodinâmico para todos os solos observados.

Os resultados dos experimentos de adsorção de Cd e Pb mostram comportamentos distintos entre os metais e os solos. Para o Cd, todos os solos apresentaram valores de n da equação de Freundlich inferiores a 1, indicando baixa energia de ligação e intensidade de adsorção. Por outro lado, nos experimentos de adsorção de Pb, todos os solos exibiram valores de n superiores a 1. A sequência $GL > NR > OR > LVA$ sugere maior ocorrência de sorção cooperativa devido à presença de vermiculita nos dois primeiros perfis. Essa característica promove uma interação mais forte entre os componentes da matriz do solo e o Pb, reforçando a afinidade do metal com os sítios de adsorção. Esses resultados refletem as diferenças intrínsecas entre os metais, sendo o Pb mais fortemente adsorvido na superfície do solo do que o Cd.

Os percentuais de metais adsorvidos indicam que os solos possuem um limite de adsorção de Pb, retendo quase a totalidade em menores concentrações e diminuindo este percentual a partir do aumento da concentração do metal na solução. Assim, os perfis OR e GL possuem elevado potencial imobilização de Pb nos solos, em especial pelo elevado teor de matéria orgânica e CTC desses solos. O percentual de retenção de Cd nos solos estudados apresenta uma relação linear de adsorção, sem atingir a saturação dos seus sítios, além de apresentar baixos percentuais gerais de adsorção dos metais.

Os solos NR e LVA apresentam potencial elevado de contaminação devido sua baixa capacidade de retenção e intensidade e/ou afinidade com os metais tóxicos, como observado pelos baixos valores observados nas constantes de Langmuir e Freundlich, além dos baixos percentuais de metais adsorvidos. Por sua vez, os solos OR e GL possuem uma maior capacidade de imobilizar, reduzindo a mobilidade, a biodisponibilidade e potencial de contaminação das águas subterrâneas, porém, devido sua proximidade a cursos d'água e ecossistemas úmidos, cabe determinada observação quanto ao risco potencial desses metais reintegrarem a solução do solo, mesmo possuindo valores de afinidade e intensidade de ligação superiores aos demais solos.

A dificuldade de ajuste das isotermas de adsorção de Cd e Pb observada no LV impede a avaliação do seu potencial de contaminação ambiental, porém, no único ajuste (r^2) significativo ($P \leq 0,05$), o valor da variável b de Langmuir expõe o baixo potencial deste solo servir como imobilizador desses metais tóxicos.

7. Bibliografia

- ALLOWAY, B. J. Introduction. In Heavy metals in soils: trace metals and metalloids in soils and their bioavailability. Springer, Dordrecht, p. 3-11, 2013a.
- ALLOWAY, B. J. Sources of heavy metals and metalloids in soils. In Heavy metals in soils: trace metals and metalloids in soils and their bioavailability. Springer, Dordrecht, p. 11-50, 2013b.
- ALVE, M. E.; LAVORENT, A. Point of Zero Salt Effect: Relationships with Clay Mineralogy of Representative Soils of São Paulo State, Brazil. *Pedosphere*, v. 15, n. 5, p. 545-553, 2005.
- AMOROSI, A.; GUERMANDI, M.; MARCHI, N.; SAMMARTINO, I. Fingerprinting sedimentary and soil units by their natural metal contents: a new approach to assess metal contamination. *Science of the Total Environment*, v. 500, p. 361-372, 2014.
- ASHRAF, U., et al. Alterations in growth, oxidative damage, and metal uptake of five aromatic rice cultivars under lead toxicity. *Plant Physiology and Biochemistry*, v. 115, p. 461-471, 2017.
- BAIZE, D.; STERCKEMAN, T. Of the necessity of knowledge of the natural pedo-geochemical background content in the evaluation of the contamination of soils by trace elements. *Science of the Total Environment*, v. 264, n. 1-2, p. 127-139, 2001.
- BALDISSARELLI, D. et al. Remediação de Solos Contaminados por Agrotóxicos Utilizando Processos Físico-Químicos: Breve Revisão. *Planta Daninha*, v. 37, 2019.
- BARBIERI, M.; NIGRO, A.; SAPPÀ, G. Soil contamination evaluation by enrichment factor (EF) and geoaccumulation index (Igeo). *Senses & Sciences*, v. 2, n. 3, p. 94-97, 2015.
- BIAN, B.; LIN, C.; LV, L. Health risk assessment of heavy metals in soil-plant system amended with biogas slurry in Taihu basin, China. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 23, p. 16955-16964, 2016.
- BLUM, W. E. H. Functions of soil for society and the environment. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, v. 4, p. 75-79, 2005.
- BRADL, H. B. Sources and origins of heavy metals. In: Interface science and technology. p. 1-27, 2005.
- BRASIL. Instrução Normativa SDA Nº 27, de 05 de junho de 2006. Dispõe sobre fertilizantes, corretivos, inoculantes e biofertilizantes para serem produzidos, importados e comercializados, deverão atender aos limites estabelecidos no que se refere às concentrações máximas admitidas para agentes fitotóxicos, patogênicos ao homem, animais e plantas, metais pesados tóxicos, pragas e ervas daninhas. Diário Oficial da União, 2006.
- BÜNEMANN, E. K., et al. Soil quality—A critical review. *Soil Biology and Biochemistry*, v. 120, p. 105-125, 2018.
- CAMPOS, H. K. T. Como fechamos o segundo maior lixão do mundo. *Revista Brasileira de Planejamento e Orçamento*, v. 8.2, p. 204-253, 2018.
- CAMPOS, M. C. C. Atributos dos solos e riscos de lixiviação de metais pesados em solos tropicais Soil attributes and risk of leaching of heavy metals in tropical soils. *Ambiência*, v. 6.3, p. 547-565, 2010.

- CAVALCANTI, M. M., et al. Levantamento geofísico (eletrorresistividade) nos limites do aterro controlado do Jokey Clube, Vila estrutural, Brasília-DF. *Geosciences= Geociências*, v. 33.2, p. 298-313, 2014.
- CHEN, X., et al. Residential and agricultural soils dominate soil organic matter loss in a typical agricultural watershed of subtropical China. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, v. 338, p. 108100, 2022.
- CHEN, Z.; XING, B.; MCGILL, W. B. A unified sorption variable for environmental applications of the Freundlich equation. *Journal of Environment Quality*, v. 28, n. 5, p. 1422, 1999.
- CHOROVER, J.; SPOSITO, G. Surface charge characteristics of kaolinitic tropical soils. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 59, n. 5, p. 875-884, 1995.
- CHOWDHURY, S., et al. Heavy metals in drinking water: occurrences, implications, and future needs in developing countries. *Science of the total Environment*, v. 569, p. 476-488, 2016.
- CHURCHMAN, G. J., et al. Clays and clay minerals for pollution control. *Developments in clay science*, v1, p. 625-675, 2006.
- COMANS, R. N.; MIDDELBURG, J. J. Sorption of trace metals on calcite: Applicability of the surface precipitation model. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 51, n. 9, p. 2587-2591, 1987.
- CORRÊA, J. C. Efeito de sistemas de cultivo na estabilidade de agregados de um Latossolo Vermelho-Amarelo em Querência, MT. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v. 37, p. 203-209, 2002.
- DAVIES, B. E. Deficiencies and toxicities of trace elements and micronutrients in tropical soils: limitations of knowledge and future research needs. *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal*, v. 16, n. 1, p. 75-83, 1997.
- DE CARVALHO, A. M., et al. Soil N₂O fluxes in integrated production systems, continuous pasture and Cerrado. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, v. 108, p. 69-83, 2017.
- DE PAULA, M. Inimigo invisível: metais pesados e a saúde humana. 2006.
- DOMINATI, E.; MACKAY, A.; GREEN, S.; PATTERSON, M. A soil change-based methodology for the quantification and valuation of ecosystem services from agro-ecosystems: A case study of pastoral agriculture in New Zealand. *Ecological Economics*, v. 100, p. 119-129, 2014.
- DE SOUZA, Z. M.; ALVES, M. C. Propriedades físicas e teor de matéria orgânica em um Latossolo Vermelho de cerrado sob diferentes usos e manejos. 2008.
- DIAS, N. M. et al. Isotermas de adsorção de cádmio em solos ácidos. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v. 5, p. 229-234, 2001.
- DICK, D. P.; SILVA, L. B. D.; INDA, A. V.; KNICKER, H. Estudo comparativo da matéria orgânica de diferentes classes de solos de altitude do sul do Brasil por técnicas convencionais e espectroscópicas. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 32, p. 2289-2296, 2008.

- DÓREA, J. G. Environmental exposure to low-level lead (Pb) co-occurring with other neurotoxicants in early life and neurodevelopment of children. *Environmental Research*, v. 177, p. 108641, 2019.
- DOS SANTOS, A. C. V.; MASINI, J. C. Evaluating the removal of Cd (II), Pb (II) and Cu (II) from a wastewater sample of a coating industry by adsorption onto vermiculite. *Applied Clay Science*, v. 37, n. 1-2, p. 167-174, 2007.
- DUARTE, E., et al. Trace metals in Rio Doce sediments before and after the collapse of the Fundão iron ore tailing dam, Southeastern Brazil. *Chemosphere*, v. 262: 127879, 2021.
- DUFFUS, J. H. "Heavy Metals"—A Meaningless Term. *Chemistry International--Newsmagazine for IUPAC*, v. 23.6, p. 163-167, 2001.
- DZIADKOWIEC, J.; ROYNE, A. Nanoscale forces between basal mica surfaces in dicarboxylic acid solutions: Implications for clay aggregation in the presence of soluble organic acids. *Langmuir*, v. 36, n. 49, p. 14978-14990, 2020.
- EBELING, A. G. et al. Atributos físicos e matéria orgânica de Organossolos Háplicos em distintos ambientes no Brasil. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 37, p. 763-774, 2013.
- ELBANA, T. A., et al. Transport of Tin and Lead in Soils: Miscible Displacement Experiments and Second-Order Modeling. *Soil Science Society of America Journal*, v. 78.3, p. 701-712, 2014.
- ELBANA, T. A.; SELIM, H. M. Copper mobility in acidic and alkaline soils: miscible displacement experiments. *Soil Science Society of America Journal*, v. 75, n. 6, p. 2101-2110, 2011.
- 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.
- ELBANA, T. A. et al. Freundlich sorption parameters for cadmium, copper, nickel, lead, and zinc for different soils: Influence of kinetics. *Geoderma*, v. 324, p. 80-88, 2018.
- ELEMENT, C. A. S. Method 3051A microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils. Z. Für Anal. Chem, v. 111, p. 362-366, 2007.
- ESSINGTON, M. E. Soil and water chemistry: an integrative approach. *CRC press*, 2003.
- FILIPOVIĆ, L., ROMIĆ, M., ROMIĆ, D., FILIPOVIĆ, V., & ONDRAŠEK, G. Organic matter and salinity modify cadmium soil (phyto) availability. *Ecotoxicology and environmental safety*, 147, 824-831, 2018.
- FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical engineering journal*, v. 156.1, p. 2-10, 2010.
- FONTANA, A., et al. Preparo de amostras e separação de terra fina, cascalho e calhaus. Manual de métodos de análise de solo, v3, p. 21-27, 2017.
- FREITAS, E. V. S., et al. Disponibilidade de cádmio e chumbo para milho em solo adubado com fertilizantes fosfatados. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 33, p. 1899-1907, 2009.
- FYTIANOS, K.; VOUDRIAS, E.; KOKKALIS, E. Sorption-desorption behaviour of 2, 4-dichlorophenol by marine sediments. *Chemosphere*, v. 40, n. 1, p. 3-6, 2000.

- GAUTAM, P. K., et al. Heavy metals in the environment: fate, transport, toxicity and remediation technologies. *Nova Sci Publishers*, v. 60, p. 101-130, 2016.
- GEE, G. W.; OR, D. 2.4 Particle-size analysis. *Methods of soil analysis: Part 4 physical methods*, v. 5, p. 255-293, 2002.
- GENCHI, G.; SINICROPI, M. S.; LAURIA, G.; CAROCCI, A.; CATALANO, A. The effects of cadmium toxicity. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, v. 17, n. 11, p. 3782, 2020.
- GILES, C. H., SMITH, D., HUITSON, A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. *Theoretical. Journal of colloid and interface science*, v. 47-3, p. 755-765, 1974.
- GONÇALVES JR, A. C.; PESSOA, A. C. S. Fitodisponibilidade de cádmio, chumbo e cromo, em soja cultivada em Argissolo Vermelho eutrófico a partir de adubos comerciais. *Scientia Agraria*, v. 3.1-2, p. 19-23, 2002.
- GROSSMAN, R. B.; REINSCH, T. G. 2.1 Bulk density and linear extensibility. *Methods of soil analysis: Part 4 physical methods*, v. 5, p. 201-228, 2002.
- GUIDOTTI, T. L. Pollution and contamination. *Health and Sustainability: An Introduction*. New York, 2015. Edição online. Oxford Academic, 23 abr. 2015.
- HALIM, M.; CONTE, P; PICCOLO, A. Potential availability of heavy metals to phytoextraction from contaminated soils induced by exogenous humic substances. *Chemosphere*, v. 52.1, p. 265-275, 2003.
- HAQ, B.; MUHAMMED, N. S.; LIU, J.; CHUA, H. T. Enhanced natural gas production using CO₂ injection: Application to sustainable hydrogen production. *Fuel*, v. 347, p. 128474, 2023.
- HAQUE, A. M., et al. The Cd-induced morphological and photosynthetic disruption is related to the reduced Fe status and increased oxidative injuries in sugar beet. *Plant Physiology and Biochemistry*, v. 166, p. 448-458, 2021.
- HAYNES, R. J.; NAIDU, R. Influence of lime, fertilizer and manure applications on soil organic matter content and soil physical conditions: a review. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, v. 51, p. 123-137, 1998.
- HINZ, C. Description of sorption data with isotherm equations. *Geoderma*, v. 99.3-4, p. 225-243, 2001.
- HU, W. et al. Source identification of heavy metals in peri-urban agricultural soils of southeast China: An integrated approach. *Environmental Pollution*, v. 237, p. 650-661, 2018.
- JOZEFACIUK, G. Effect of acid and alkali treatments on surface-charge properties of selected minerals. *Clays and Clay Minerals*, v. 50, n. 5, p. 647-656, 2002.
- JIANG, S.; YAN, X.; PEACOCK, C. L.; ZHANG, S.; LI, W.; ZHANG, J.; ...; YIN, H. Adsorption of Cr (VI) on Al-substituted hematites and its reduction and retention in the presence of Fe²⁺ under conditions similar to subsurface soil environments. *Journal of Hazardous Materials*, v. 390, p. 122014, 2020.

JUNUZOVIĆ, H.; SELIMOVIĆ, A.; BEGIĆ, S.; SALKIĆ, M.; OSMIĆ, S. Removal of lead and zinc ions from their monocomponent and two-component aqueous solutions using sodium hydroxide. *Technologica Acta: Scientific/Professional Journal of Chemistry and Technology*, v. 12, n. 2, p. 1-6, 2019.

KANWAR, V. S.; SHARMA, A.; SRIVASTAV, A. L.; RANI, L. Phytoremediation of toxic metals present in soil and water environment: a critical review. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 27, p. 44835-44860, 2020.

KASSIM, N. S. A., et al. Assessment of heavy metals in wastewater plant effluent and lake water by using atomic absorption spectrophotometry. *Materials Today: Proceedings*, v. 66, p. 3961-3964, 2022.

KESSTRA, S. D. et al. Soil as a filter for groundwater quality. *Current Opinion in Environmental Sustainability*, v. 4, n. 5, p. 507-516, 2012.

KHODAVERDILOO, H.; SAMADI, A. Batch equilibrium study on sorption, desorption, and immobilisation of cadmium in some semi-arid zone soils as affected by soil properties. *Soil Research*, v. 49, n. 5, p. 444-454, 2011.

KLEBER, M. et al. Mineral–organic associations: formation, properties, and relevance in soil environments. *Advances in Agronomy*, v. 130, p. 1-140, 2015.

KOBAYASHI, H., et al. Exploring a new approach for assessing the fate and behavior of the tailings released by the Brumadinho dam collapse (Minas Gerais, Brazil). *Journal of Hazardous Materials*, v. 130828, 2023.

KOBIELSKA, P. A., et al. Metal–organic frameworks for heavy metal removal from water. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 358, p. 92-107, 2018.

KOPITKE, P. M., et al. Soil and the intensification of agriculture for global food security. *Environment international*, v. 132: 105078, 2019.

KUBIER, A.; WILKIN, R. T.; PICHLER, T. Cadmium in soils and groundwater: A review. *Applied Geochemistry*, v. 108, p. 104388, 2019.

LAGALY, G.; DÉKÁNY, I. Colloid clay science. In: *Developments in Clay Science*, v. 5, p. 243-345. Elsevier, 2013.

LANDRIGAN, P. J., et al. The Lancet Commission on pollution and health. *The lancet*, v. 391.10119, p. 462-512, 2018.

LEÃO, T. P. et al. Using time domain reflectometry to estimate water content of three soil orders under savanna in Brazil. *Geoderma Regional*, v. 21, e00280, 2020.

LI, Y., LI, Q., WU, C., LUO, X., YU, X., CHEN, M. The inappropriate application of the regression Langmuir Q_m for adsorption capacity comparison. *Science of the Total Environment*, 699, 134222, 2020.

LI, Z., et al. A review of soil heavy metal pollution from mines in China: pollution and health risk assessment. *Science of the total environment*, v. 468, p. 843-853, 2014.

- LIMOUSIN, G., et al. Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Applied geochemistry*, v. 22.2, p. 249-275, 2007.
- LIN, L. et al. Mechanisms of low cadmium accumulation in crops: A comprehensive overview from rhizosphere soil to edible parts. *Environmental Research*, p. 118054, 2023.
- LIU, J.; et al. A high-resolution assessment on global nitrogen flows in cropland. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, v. 107-17, p. 8035-8040, 2010.
- LIU, L., et al. Risk assessment of groundwater pollution during GLDA-assisted phytoremediation of Cd-and Pb-contaminated soil. *Ecological Indicators*, v. 139: 108913, 2022.
- LINHARES, L. A., et al. Adsorção de cádmio e chumbo em solos tropicais altamente intemperizados. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v. 44, p. 291-299, 2009.
- LEVI-MINZI, R.; SOLDATINI, G. F.; RIFFALDI, R. Cadmium adsorption by soils. *Journal of Soil Science*, v. 27, n. 1, p. 10-15, 1976.
- LU, W. et al. Adsorption and desorption characteristics of cadmium on different contaminated paddy soil types: Kinetics, isotherms, and the effects of soil properties. *Sustainability*, v. 13, n. 13, p. 7052, 2021.
- MALAVOLTA, E., et al. Micronutrientes e metais pesados: essencialidade e toxidez. *Ciência, agricultura e sociedade*, v. 503, 2006.
- MARTINEZ, C. E.; MOTTO, H. L. Solubility of lead, zinc and copper added to mineral soils. *Environmental pollution*, v. 107.1, p. 153-158, 2000.
- MASINDI, V.; MUEDI, K. L. Environmental contamination by heavy metals. *Heavy metals*, v. 10, p. 115-132, 2018.
- MATÉRIA, D. Relações entre produtividade de sorgo forrageiro e atributos físicos e teor de matéria orgânica de um Latossolo do Cerrado. *Pesquisa Agropecuária Tropical*, v. 41, n. 1, p. 135-144, 2011.
- MEKARU, T.; UEHARA, G. Anion adsorption in ferruginous tropical soils. *Soil Science Society of America Journal*, v. 36, n. 2, p. 296-300, 1972.
- MENDES, A., et al. Acúmulo de metais pesados e alterações químicas em Cambissolo cultivado com meloeiro. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v. 14, p. 791-796, 2010.
- MIEDANER, M. M.; WEERASOORIYA, R; TOBSCHALL, H. J. 1-pK modeling strategies for the adsorption of some trace elements onto gibbsite. In: *Interface Science and Technology*. Elsevier, p. 469-490, 2006.
- MILANEZ, B.; ALI, S. H.; DE OLIVEIRA, J. A. P. Mapping industrial disaster recovery: lessons from mining dam failures in Brazil. *The Extractive Industries and Society*, v. 8.2: 100900, 2021.
- MILLER, J.; MILLER, J. C. Statistics and chemometrics for analytical chemistry. 6. ed. Harlow: Pearson Education, 2010.
- MINKINA, T. M. et al. Sorption of Cu by chernozems in southern Russia. *Journal of Geochemical Exploration*, v. 174, p. 107-112, 2017.

- MISHRA, S. R.; CHANDRA, R.; KAILA, J. Kinetics and isotherm studies for the adsorption of metal ions onto two soil types. *Environmental Technology & Innovation*, v. 7, p. 87-101, 2017.
- MONIZ, A. C.; JORGE, J. A.; VALADARES, J. M. A. S. Métodos de Análise Química, Mineralógica e Física de Solos do Instituto Agronômico de Campinas. Instituto Agronômico, Campinas, 2009.
- MOREIRA, D. A., et al. Parâmetros de transporte de metais pesados em resíduos sólidos urbanos. *Revista Engenharia na Agricultura-REVENG*, v. 17.4, p. 317-322, 2009.
- NAGAJYOTI, P. C.; LEE, K. D.; SREEKANTH, T. V. M. Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: a review. *Environmental chemistry letters*, v. 8, p. 199-216, 2010.
- NASCIMENTO, A. L., et al. Metais pesados em girassol adubado com lodo de esgoto submetido a diferentes processos de estabilização. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v. 18, p. 694-699, 2014.
- NASCIMENTO, L. P. D.; REIS, D. A.; ROESER, H. M. P.; SANTIAGO, A. D. F. Avaliação geoquímica de metais em sistemas fluviais afetados por atividades antrópicas no Quadrilátero Ferrífero. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 23, p. 767-778, 2018.
- NAIDU, R.; KOOKANA, R. S.; SUMNER, M. E.; HARTER, R. D.; TILLER, K. G. Cadmium sorption and transport in variable charge soils: a review. *Journal of Environmental Quality*, v. 26, n. 3, p. 602-617, 1997.
- NAVA, I. A., et al. Disponibilidade dos metais pesados tóxicos cádmio, chumbo e cromo no solo e tecido foliar da soja adubada com diferentes fontes de NPK+ Zn. *Ciência e Agrotecnologia*, v. 35, p. 884-892, 2011.
- NAZ, M., et al. The soil pH and heavy metals revealed their impact on soil microbial community. *Journal of Environmental Management*, v. 321: 115770, 2022.
- NOTARNICOLA, B., et al. Estimation of heavy metals emissions in agricultural productions: The case of Italian products. *Cleaner Environmental Systems*, v. 9: 100122, 2023.
- NOVIKAU, R., & LUJANIENE, G. Adsorption behaviour of pollutants: Heavy metals, radionuclides, organic pollutants, on clays and their minerals (raw, modified and treated): A review. *Journal of Environmental Management*, v. 309: 114685, 2022.
- OLIVEIRA, L. F.; 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, p. 776-782, 2010.
- ÖZER, A. Removal of Pb (II) ions from aqueous solutions by sulphuric acid-treated wheat bran. *Journal of Hazardous Materials*, v. 141, n. 3, p. 753-761, 2007.
- PARENTE, C.E.T, et al. First year after the Brumadinho tailings' dam collapse: Spatial and seasonal variation of trace elements in sediments, fishes and macrophytes from the Paraopeba River, Brazil. *Environmental Research*, v. 193: 110526, 2021.
- PIERANGELI, M. A. P., et al. Comportamento sortivo, individual e competitivo, de metais pesados em Latossolos com mineralogia contrastante. *Revista Brasileira de Ciência do solo*, v. 31, p. 819-826, 2007.

PIONKE, H. B.; COREY, R. B. Relations between acidic aluminum and soil pH, clay and organic matter. *Soil Science Society of America Journal*, v. 31, n. 6, p. 749-752, 1967.

POKROVSKY, O. S.; PROBST, A.; LEVIEL, E.; LIAO, B. H. Interactions between cadmium and lead with acidic soils: Experimental evidence of similar adsorption patterns for a wide range of metal concentrations and the implications of metal migration. *Journal of Hazardous Materials*, v. 199, p. 358-366, 2012.

PORRAS, R. C. et al. Association with pedogenic iron and aluminum: effects on soil organic carbon storage and stability in four temperate forest soils. *Biogeochemistry*, v. 133, p. 333-345, 2017.

POURRET, O.; BOLLINGER, J.-C.; HURSTHOUSE, A. Heavy metal: a misused term? *Acta Geochimica*, v. 40, p. 466–471, 2021.

POURRET, O.; HURSTHOUSE, A. It's time to replace the term "heavy metals" with "potentially toxic elements" when reporting environmental research. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, v. 16, n. 22, art. 4446, 2019.

RAJENDRAN, S., et al. A critical review on various remediation approaches for heavy metal contaminants removal from contaminated soils. *Chemosphere*, v. 287, p. 132369, 2022.

RAMALHO, J. F. G. P.; SOBRINHO, N. M. B. A.; VELLOSO, A. C. X. Contaminação da microbacia de Caetés com metais pesados pelo uso de agroquímicos. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v. 35, p. 1289-1303, 2000.

RAMALHO, J. F. G. P.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; VELLOSO, A. C. X. Contaminação da microbacia de Caetés com metais pesados pelo uso de agroquímicos. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v. 35, p. 1289-1303, 2000.

RAMOS, F. T. et al. Soil organic matter doubles the cation exchange capacity of tropical soil under no-till farming in Brazil. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, v. 98, n. 9, p. 3595-3602, 2018.

REIS, T. H. P., et al. O silício na nutrição e defesa de plantas. Belo Horizonte: EPAMIG, v. 82, 2007.

REIS, R. M., et al. Modelos de regressão não linear aplicados a grupos de acessos de alho. *Horticultura Brasileira*, v. 32, p. 178-183, 2014.

ROBERTS, D.; NACHTEGAAL, M.; SPARKS, D. L. Speciation of metals in soils. *Chemical Processes in Soils*, v. 8, p. 619-654, 2005.

ROTTA, L. H. S., et al. The 2019 Brumadinho tailings dam collapse: Possible cause and impacts of the worst human and environmental disaster in Brazil. *International Journal of Applied Earth Observation and Geoinformation*, v. 90: 102119, 2020.

SAMPAIO, R. A., et al. Caracterização qualitativa e quantitativa de metais pesados em alface adubada com composto de lixo urbano. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v. 13, p. 948-954, 2009.

SANTOS, H. G. Sistema brasileiro de classificação de solos (SIBCS). 3. ed., rev. e ampl. – Brasília, DF: Embrapa, 2013.

- SÁNCHEZ-MARTIN, M. J.; SÁNCHEZ-CAMAZANO, M. Adsorption and mobility of cadmium in natural, uncultivated soils. *Soil Science Society of America Journal*, v. 22, n. 4, p. 737-742, 1993.
- SAUVE, S.; McBRIDE, M.; HENDERSHOT, W. Soil solution speciation of lead (II): effects of organic matter and pH. *Soil Science Society of America Journal*, v. 62, n. 3, p. 618-621, 1998.
- SAUVÉ, S.; PARKER, D. R. Chemical speciation of trace elements in soil solution. *Chemical Processes in Soils*, v. 8, p. 655-688, 2005.
- SCHAEFER, C. E. G.; FABRIS, J. D.; KER, J. C. Minerals in the clay fraction of Brazilian Latosols (Oxisols): a review. *Clay Minerals*, v. 43, n. 1, p. 137-154, 2008.
- SCHOBBER, P.; BOER, C.; SCHWARTE, L. A. Correlation coefficients: appropriate use and interpretation. *Anesthesia & Analgesia*, v. 126, n. 5, p. 1763-1768, 2018.
- SCHOFIELD, R. K. Effect of pH on electric charges carried by clay particles. *Journal of Soil Science*, 1(1), 1-8, 1949.
- SCHNITZER, M. Contribution of organic matter to the cation exchange capacity of soils. *Nature*, v. 207, n. 4997, p. 667-668, 1965.
- SCHWIERZ, N.; HORINEK, D.; NETZ, R. R. Specific ion binding to carboxylic surface groups and the pH dependence of the Hofmeister series. *Langmuir*, v. 31, n. 1, p. 215-225, 2015.
- SENA, M. M. et al. Multiple Approaches to Assess Copper Behavior in Soils from a Tropical Savanna Toposequence. *International Journal of Environmental Research*, v. 12, p. 189-201, 2018.
- SHACKELFORD, C. D. Cumulative mass approach for column testing. *Journal of geotechnical engineering*, v. 121(10), p. 696-703, 1995.
- SHAH, A. et al. A review of physicochemical and biological contaminants in drinking water and their impacts on human health. *Water Science and Engineering*, v. 16, n. 4, p. 333-344, 2023.
- SIEGEL, F. R. Environmental geochemistry of potentially toxic metals. Berlin: *springer*, v. 32, p. 213, 2002.
- SILVA, S. H. G. et al. Soil texture prediction in tropical soils: A portable X-ray fluorescence spectrometry approach. *Geoderma*, v. 362, p. 114136, 2020.
- SIPOS, P. et al. Association of individual soil mineral constituents and heavy metals as studied by sorption experiments and analytical electron microscopy analyses. *Journal of Hazardous Materials*, v. 168.2-3, p. 1512-1520, 2009.
- SOARES, M. R. Coeficiente de distribuição (Kd) de metais pesados em solos do estado de São Paulo. 2004. Tese (Doutorado em Ciências) — Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.
- SOARES, M. R.; ALLEONI, L. R. F. Contribution of soil organic carbon to the ion exchange capacity of tropical soils. *Journal of Sustainable Agriculture*, v. 32, n. 3, p. 439-462, 2008.
- SODRÉ, F. F.; LENZI, E.; DA COSTA, A. C. S. Utilização de modelos físico-químicos de adsorção no estudo do comportamento do cobre em solos argilosos. *Química Nova*, v. 24, p. 324-330, 2001.

- SOLLINS, P.; ROBERTSON, G. P.; UEHARA, G. Nutrient mobility in variable-and permanent-charge soils. *Biogeochemistry*, v. 6, p. 181-199, 1988.
- SOUNTHARARAJAH, D. P. et al. Effects of humic acid and suspended solids on the removal of heavy metals from water by adsorption onto granular activated carbon. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, v. 12, n. 9, p. 10475-10489, 2015.
- SOUZA, M. D. et al. Indicator attributes of soil quality in areas under different land use systems, in the western Amazon. 2023.
- SOUZA, T. R. D.; QUAGGIO, J. A.; SILVA, G. O. Dinâmica de íons e acidificação do solo nos sistemas de fertirrigação e adubação sólida na citricultura. *Revista Brasileira de Fruticultura*, v. 28, p. 501-505, 2006.
- SPARKS, D. L. Environmental soil chemistry: An overview. *Environmental soil chemistry*, v. 2, p. 352, 2003.
- SPARKS, D. L. et al. Total Carbon, Organic Carbon, and Organic Matter. In: *METHODS OF SOIL ANALYSIS. Part 3: Chemical Methods*. 1996. p. 1081-1101.
- SPEARS, J. W.; LLOYD, K. E.; KRAFKA, K. Chromium concentrations in ruminant feed ingredients. *Journal of Dairy Science*, v. 100, n. 5, p. 3584-3590, 2017.
- SPOSITO, G. The chemistry of soils. *Oxford University Press*. v. 2, p. 329, 2008
- STEVENSON, F. J. Extraction, Fraction, and General Chemical Composition of Soil Organic Matter. In *Humus chemistry: genesis, composition, reactions*. *John Wiley & Sons*. p. 24-56, 1994.
- STRAWN, D. G. Sorption mechanisms of chemicals in soils. *Soil Systems*, v. 5, n. 1, p. 13, 2021.
- SUMNER, M. E.; FEY, M. V.; NOBLE, A. D. Nutrient status and toxicity problems in acid soils. In: *SOIL ACIDITY*. Berlin, Heidelberg: *Springer Berlin Heidelberg*, 1991. p. 149-182.
- SUN, W.; SELIM, H. M. Fate and transport of molybdenum in soils: Kinetic modeling. *Advances in Agronomy*, v. 164, p. 51-92, 2020.
- TEIXEIRA, P. C., et al. Manual de métodos de análise de solo. 2017.
- TEMMINGHOFF, E. J. M.; VAN DER ZEE, S. E. A. T. M.; DE HAAN, F. A. M. Speciation and calcium competition effects on cadmium sorption by sandy soil at various pHs. *European Journal of Soil Science*, v. 46, n. 4, p. 649-655, 1995.
- TENG, D.; MAO, K.; ALI, W.; XU, G.; HUANG, G.; NIAZI, N. K.; ...; ZHANG, H. Describing the toxicity and sources and the remediation technologies for mercury-contaminated soil. *RSC Advances*, v. 10, n. 39, p. 23221-23232, 2020.
- THIELE, S.; LEINWEBER, P. Parameterization of Freundlich adsorption isotherms for heavy metals in soils from an area with intensive livestock production. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, v. 164, n. 6, p. 623-629, 2001.
- TOURNASSAT, C.; GRENECHE, J. M.; TISSERAND, D.; CHARLET, L. The titration of clay minerals: I. Discontinuous backtitration technique combined with CEC measurements. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 273, n. 1, p. 224-233, 2004.

- TRIVEDI, P., AXE, L. Predicting divalent metal sorption to hydrous Al, Fe, and Mn oxides. *Environmental Science & Technology*, 35(9), 1779-1784, 2001.
- UEHARA, G.; GILLMAN, G. P. Charge characteristics of soils with variable and permanent charge minerals: I. Theory. *Soil Science Society of America Journal*, v. 44, n. 2, p. 250, 1980.
- VASCONCELOS, I. F. et al. EXAFS analysis of cadmium (II) adsorption to kaolinite. *Chemical Geology*, v. 249, n. 3-4, p. 237-249, 2008.
- WANNER, H. et al. The acid/base chemistry of montmorillonite. *Radiochimica Acta*, v. 66-67, s1, 1994.
- WANG, H. et al. Bioavailability of cadmium adsorbed on various oxides minerals to wetland plant species *Phragmites australis*. *Journal of Hazardous Materials*, v. 167, n. 1-3, p. 641-646, 2009.
- WANG, J.; GUO, X. Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method. *Chemosphere*, v. 258, p. 127279, 2020.
- WANG, M., et al. Immobilization of cadmium by hydroxyapatite converted from microbial precipitated calcite. *Journal of Hazardous Materials*, v. 366, p. 684-693, 2019.
- WANG, Q.; WEN, J.; HU, X.; XING, L.; YAN, C. Immobilization of Cr (VI) contaminated soil using green-tea impregnated attapulgite. *Journal of Cleaner Production*, v. 278, p. 123967, 2021.
- WANG, R. H. et al. Adsorption of Cd (II) by two variable-charge soils in the presence of pectin. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 23, p. 12976-12982, 2016.
- WANG, S., et al. Accumulation of heavy metals in soil-crop systems: a review for wheat and corn. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 24, p. 15209-15225, 2017.
- WANG, X.; et al. Chromium isotope fractionation during subduction-related metamorphism, black shale weathering, and hydrothermal alteration. *Chemical Geology*, v. 423, p. 19-33, 2016.
- WANG, Y., et al. Stabilization of Hg²⁺ and Pb²⁺ in soil using humic acid residue modified by NH₄H₂PO₄. *Journal of Molecular Structure*, 1282, 135250, 2023
- WATTS, H. D.; O'DAY, P. A.; KUBICKI, J. D. Gibbsite (100) and kaolinite (100) sorption of cadmium (II): A density functional theory and XANES study of structures and energies. *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 123, n. 29, p. 6319-6333, 2019.
- YU, T. R, ed. Chemistry of variable charge soils. *Oxford University Press*, 1997.
- ZARRINABADI, E., et al. Agricultural activities lead to sediment infilling of wetlandscapes in the Canadian Prairies: Assessment of soil erosion and sedimentation fluxes. *Geoderma*, v. 436, 116525, 2023.
- ZHANG, K., et al. Removal of lead from acidic wastewater by bio-mineralized bacteria with pH self-regulation. *Chemosphere*, v. 241, p. 125041, 2020.
- ZHANG, M., et al. Meng, D. Soil microbial community assembly model in response to heavy metal pollution. *Environmental Research*, v. 213, p. 113576, 2022.
- ZHANG, X. et al. "Potentially Toxic Element"—Something that Means Everything Means Nothing. *Environmental Science & Technology*, v. 56, p. 11922-11925, 2022.

ZHOU, Y.; SHERPA, S.; McBRIDE, M. B. Pb and Cd chemisorption by acid mineral soils with variable Mn and organic matter contents. *Geoderma*, v. 368, p. 114274, 2020.