

GERALDO LUÍS CHARLES DE CANGELA

**DINÂMICA DE METAIS PESADOS EM CAMADA FILTRANTE DE SOLO E SEMENTES
DE *MORINGA OLEIFERA***

RECIFE – PE
DEZEMBRO, 2022

GERALDO LUÍS CHARLES DE CANGELA

**DINÂMICA DE METAIS PESADOS EM CAMADA FILTRANTE DE SOLO E SEMENTES
DE *MORINGA OLEIFERA***

Tese apresentada à Universidade Federal Rural de Pernambuco, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, para obtenção do Título de Doutor em Engenharia Agrícola.

Área de Concentração: Engenharia de Água e Solo.

Orientador: Prof. Doutor Ênio Farias de França e Silva

RECIFE – PE
DEZEMBRO, 2022

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal Rural de Pernambuco
Sistema Integrado de Bibliotecas

Gerada automaticamente, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

D278d de Cangela, Geraldo Luís Charles

DINÂMICA DE METAIS PESADOS EM CAMADA FILTRANTE DE SOLO E SEMENTES
DE MORINGA OLEIFERA / Geraldo Luís Charles de Cangela. - 2022. 144 f.: il.

Orientadora: Prof. Doutor Enio Farias de Franca e Silva.
Inclui referências.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal Rural de Pernambuco, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, Recife, 2023.

1. Moringa oleifera. 2. Coeficiente de partição de metais. 3. Modelagem computacional. 4. Mineralogia do solo. 5. Breakthrough curves. I. Silva, Prof. Doutor Enio Farias de Franca e Silva, orientador. II. Título

CDD 630

GERALDO LUÍS CHARLES DE CANGELA

Engenheiro Florestal

**DINÂMICA DE METAIS PESADOS EM CAMADA FILTRANTE DE SOLO E SEMENTES
DE MORINGA OLEIFERA**

Tese apresentada à Universidade Federal Rural de Pernambuco, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, para obtenção do Título de Doutor em Engenharia Agrícola (Área de Concentração: Engenharia de Água e Solo).

TESE DEFENDIDA e APROVADA em 22 de dezembro de 2022.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Ênio Farias França e Silva
Departamento de Engenharia Agrícola
Universidade Federal Rural de Pernambuco

Prof. Dr. Abelardo Antônio de Assunção Montenegro
Departamento de Engenharia Agrícola
Universidade Federal Rural de Pernambuco

Dr. Diego Henrique Silva de Souza
Universidade Federal de Maranhão

Prof. Dr. Alisson Jadavi Pereira da Silva
Instituto Federal Baiano

Dr. Renato Paiva de Lima
Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz
Universidade de São Paulo

"O Senhor é o meu pastor: nada me faltará. Deitar-me faz em verdes pastos, guia-me mansamente a águas tranquilas. Refrigera a minha alma; guia-me pelas veredas da justiça, por amor ao seu nome. Ainda que eu andasse pelo vale da sombra da morte, não temeria mal algum, porque tu estás comigo; a tua vara e o teu cajado me consolam. Preparas uma mesa perante mim na presença dos meus inimigos, unges a minha cabeça com óleo, o meu cálix trasborda. Certamente que a bondade e a misericórdia me seguirão todos os dias na minha vida: e habitarei na casa do Senhor por longos dias."

Salmos 23

Combati o bom combate, acabei a carreira, guardei a fé.

2 Timóteo 4:7

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a Deus pelo dom da vida, e me conceder proteção, saúde, sabedoria e força em todos os momentos. A ti, Senhor, toda honra e glória. Em segundo lugar, agradecimentos especiais vão para o meu orientador, Prof. Dr. Ênio Farias França e Silva, pela confiança de acreditar em mim, atendendo-me com paciência todas as vezes que bati em sua porta. Agradeço pela oportunidade do aprendizado e ensinamento compartilhado de forma admirável. O senhor é um exemplo de pessoa e professor, pautado no profissionalismo, com uma visão crítica e oportuna, um empenho inexcedível e saudavelmente exigente, os quais contribuíram para enriquecer, com grande dedicação, passo por passo, todas as etapas subjacentes ao trabalho realizado. Foi graças ao seu apoio e colaboração que consegui realizar as análises laboratoriais para o trabalho de tese, estando sempre disponível para dúvidas e a correções.

À UFRPE, Universidade Federal Rural de Pernambuco, em especialmente aos professores e professoras do PGEA, Programa de Pós-graduação em Engenharia Agrícola, pela oportunidade do aprendizado acadêmico que direta ou indiretamente contribuiu na pesquisa. À Coordenação do Programa, dirigida pelo Prof. Dr. Ênio Farias França e Silva, por ter me aceita para fazer parte do programa.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal Nível Superior (CAPES), em colaboração com Programa de Estudantes-Convênio de Pós-graduação (PEC-PGG) pela concessão da bolsa, e por propiciar e contribuir na construção deste doutorado.

À UZ, Universidade Zambeze, obrigado pela oportunidade e abertura para continuação de estudo de pós-graduação.

À minha mãe, Maringuissene Megui Joaquim Campira Cangela, e ao meu pai, Luís Charles de Cangela, pelo amor incondicional que recebo de vocês, me propiciando a atingir lugares distantes e necessário. Os meus caminhos acadêmicos sempre serão divididos com vocês, que me deram as bases de poder chegar onde almejo de forma segura, amparada e amorosa. Obrigado por TUDO, principalmente por nunca desistirem de mim, e sabiamente transmitirem seus ensinamentos desde os primórdios da minha vida até me tornar homem.

Aos meus familiares que sempre me apoiaram e são a base para realização de todos os meus sonhos, e em especial aos meus MARAVILHOSOS irmãos, Charles, Muenda, Nilsa, Joana e Manuel, e as falecidas (Brísda e Carai), pelo apoio moral, espiritual, culminando em conselhos, risadas e desabafos da nossa infância e da fase adulta. Agradeço muito a toda família, que mesmo à distância, de forma direta ou indireta, sempre me encorajou a continuar. Ao meu primo, Lázaro e sua esposa Tânia, que mesmo distante, conseguiram dar um apoio incondicional. Ao meu tio, Araújo Martinho, por ter mostrado o caminho de pesquisa.

À minha esposa, Elsa Moisés Machava de Cangela, minha amada, amor da minha vida, namorada, amiga, parceira, patroa, comparsa, cônjuge, companheira, confidente e cúmplice, pelos anos compartilhados nessa dura caminhada com muito amor, cuidado, atenção e sacrifício. Agradeço por dividir comigo seu caráter, bondade, perspicácia e disponibilidade de sempre me auxiliar, aconselha e repensar sobre as nossas atitudes e convicções em prol da nossa família. Agradeço pelo apoio, paciência, por completa em todos sentidos, perseverança, compreensão e sua entrada na minha vida, pois conseguiu moldar o meu caráter, me ensinando diariamente a ser um homem melhor. Agradeço por sabiamente, graça a Deus, cuidar dos nossos filhos, Widson Moisés, Winckler Luís e Winnie da Elsa Geraldo de Cangela, porque, mesmo à distância, esteve sempre mais próximo deles nos momentos mais difíceis, dando-lhes a atenção necessária como mãe e pai. Meus queridos filhos, amo vós de forma incondicional, pois vieram colorir à minha vida e da mamãe de vocês. Espero doravante, compensá-lo pelas horas de atenção e brincadeira que devo. Vocês são o meu grande tesouro e estímulo nessa caminhada profissional, acadêmica e de me sentir o melhor pai do mundo. Agradecimento são extensivos a Cátia Moniz por ter entrada nas nossas vidas no momento que mais precisávamos. Ela veio dar mais brilho, energia e força a nossa família, confiando a ela as nossas conversas e cumplicidade, especialmente neste projeto de vida.

Ao Prof. Doutor Gerônimo Ferreira da Silva pela forte contribuição, comprometimento e disponibilidade na coleta de dados laboratoriais.

Ao Prof. Doutor Valdomiro Severino de Souza Júnior, do programa de pós-graduação em Ciências de Solo da UFRPE, pela interpretação de dados de análises da fração argila e areia por difração de raios X.

Aos meus amigos, Fidel Tambo, Kenny Morales, Anderson, Raliuson, Jesiele, Sirleide, George, Alexandre, Ivis, Elvis, agradeço o apoio e motivação incondicional que ajudou a tornar este trabalho uma válida e agradável experiência de aprendizagem. Estou grata pela nossa amizade.

Às minhas cunhadas Hortência, Carla e Ofélia e os seus respectivos maridos, Titos, Carlos. Especiais agradecimentos vão também aos meus cunhados, Luís, Alfredo, Abdul, Nivaldo e Francisco, pelo apoio moral. Por fim, o meu profundo e sentido agradecimento aos meus sogros, Isaura Sitoé e Moisés Machava (que Deus cuide da sua alma, até sempre), pelo amor e apoio, contribuindo na concretização deste trabalho, estimulando-me intelectual e emocionalmente.

BIOGRAFIA

GERALDO LUÍS CHARLES DE CANGELA, filho de Luís Charles de Cangela e Maringuissene Megui Joaquim Campira Cangela, de nacionalidade moçambicana, casado, nascido a 30 de novembro de 1982. Em fevereiro de 2009, terminou a graduação em Engenharia Florestal pela Faculdade de Engenharia Agronômica e Florestal da Universidade Eduardo Mondlane sob orientação do Prof. Luís Nhamucho. Em dezembro de 2014, terminou o mestrado em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental pelo Instituto Pesquisas Hidráulicas da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob orientação do Prof. Dr. Antônio Bennett. Em dezembro de 2022, terminou o doutorado em Engenharia Agrícola no Programa de Pós-graduação em Engenharia Agrícola da Universidade Federal Rural de Pernambuco sob orientação do Prof. Dr. Ênio Farias de França e Silva. Tem interesse em áreas como tratamento de efluentes líquidos; estatística agrícola e ambiental aplicada ao RSTUDIOS; dinâmica de água e soluto em sistemas agrícolas e ambientais usando o HYDRUS-1D e STANMOD; física e mecânica dos solos; uso de filtros de baixo custo como alternativa de irrigação agrícola; recuperação de áreas degradadas; Irrigação e drenagem agrícolas; manejo e inventário de florestas nativas e plantadas; geoprocessamento em diferentes índices de água e vegetação aplicado a QGIS e *Google Earth Engine* (GEE). Desde Fevereiro de 2010 trabalha na Faculdade de Engenharia Ambiental e dos Recursos Naturais de Universidade Zambeze na cidade de Chimoio, Manica, Moçambique.

Cangela, Geraldo Luís Charles de. Ph.D. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola), Universidade Federal Rural de Pernambuco. Dezembro de 2022, Recife – Pernambuco, Brasil. **Dinâmica de metais pesados em camada filtrante de solo e sementes de *Moringa oleifera***. Orientador: Prof. Doutor Ênio Farias de França e Silva

RESUMO

Em regiões do agreste e sertão pernambucano, os solos são uma mistura de argilominerais, matéria orgânica e inorgânica e compostos metálicos de origem antrópica que podem desencadear dispersão de íons no solo. As propriedades hidráulicas e hidrodispersivas são necessárias para modelar a dinâmica de água e metais em sistemas agrícolas e ambientais. Desta forma, a pesquisa objetivou avaliar a dinâmica dos íons de chumbo (Pb), zinco (Zn), níquel (Ni) e cobre (Cu) em camada filtrante de solo e sementes da *Moringa oleifera* (MO), mediante análise de parâmetros de transporte ajustados numericamente em curvas de eluição (*Breakthrough Curves*, *BTC*) no CXTFIT dentro do software STANMOD (*STudio of ANalytical MODels*). Utilizou-se colunas de 4,4 cm de diâmetro interno e 30 cm de altura preenchida por Latossolo vermelho-amarelo (LVa) com minerais de caulinita, quartzo e hematita e Neossolo regolítico (NR) caulinita, quartzo e feldspatos, peneirado em malha de 2 mm e doses de MO. Mediante os parâmetros de transporte, foram realizadas simulações da frente de molhamento e perfis de concentração no HYDRUS-1D para as condições de campo assumindo carga hidráulica superficial constante e pressão matricial de -100 cm. A pesquisa foi conduzida junto ao laboratório de dinâmica de água do Programa de Pós-graduação em Engenharia Agrícola da Universidade Federal Rural de Pernambuco (DEAGRI/UFRPE). Os tratamentos foram distribuídos em delineamento inteiramente casualizado com três repetições em arranjo fatorial 6x2+2, totalizando 42 unidades experimentais. Foram adotadas seis formas de doses de pó de sementes: 1) sem coberto de MO (0 g), 2) com cobertura de 8; 16; 24; 32 e 40 g de MO e 3) cobertura com carvão de fibra de coco (testemunha) e dois tipos de solo (LVa e NR) empacotados individualmente até altura de 30 cm para avaliar o coeficiente de partição (K_d), fator de retardamento (R), número de Peclet (P) e coeficiente de dispersão (D) como parâmetros de transporte de metais em solução aquosa de água residual multimetálico. Diante dos parâmetros, os valores médios de K_d ($L\ kg^{-1}$) e R (-) foram maiores para Ni e Pb em ambos os solos; os valores médios de D ($cm^2\ h^{-1}$) foram maiores para Ni e Zn no LVa e no NR foram maiores para Pb e Zn. No LVa, o Pb, Ni e Zn apresentaram fluxo difusivo, exceptuando a dose 24 (Ni) e 8 e 40 (Zn) com fluxo advectivo. No NR, o Zn, Pb, Ni e Cu apresentaram o fluxo difusivo-advectivo, exceptuando a dose 40 (Ni), testemunhas, 24 e 32 (Cu), com fluxo advectivo. No sistema monometálico, a K_d ($L\ mg^{-3}$) foi maior para Cr e Cu no LVa e no NR foi maior no Zn e Cr. O Q_{max} ($mg\ g^{-1}$) foi expressivo em Cr e Cu no LVa e no NR foram maiores no Cu e Cr. A isoterma de Langmuir ajustou-se melhor no Pb e Cu (LVa) e em Zn, Cu e Ni para o Freundlich no NR. A simulação no HYDRUS-1D assumindo condições de campo em pressão matricial -100 cm mostram que a frente de molhamento atingiu cerca de 4,8; 11 e 19 hrs (LVa) e 3; 8 e 15 hrs (NR). A validação dos parâmetros de transporte pelo HYDRUS-1D descreveram melhor o perfil de distribuição da concentração do Ni no solo. O MO mostrou melhor resultado na redução da concentração de Pb em 40 g no LVa, quando comparado com a testemunha. A relação entre as propriedades do solo e troca de cátions é controlada principalmente pelo pH, CTC; carbono orgânico, hematita, caulinita e geothita, atenuaram na lixiviação dos metais em áreas mais profundas do solo, pelo fato do modelo HYDRUS-1D ter demonstrado com precisão a retenção dos íons metálico a altura de 20 cm nas simulações de perfis de concentração no LVa e NR.

Palavras chaves: *Moringa oleifera*; coeficiente de partição de metais; modelagem computacional; mineralogia do solo; *Breakthrough Curves*.

Cangela, Geraldo Luís Charles de. Ph.D. in Agricultural Engineering, Rural Federal University of de Pernambuco. December of 2022, Recife – Pernambuco, Brazil. **Dynamics of heavy metals in the filtering layer of soil and *Moringa oleifera* seeds**. Advisor: Prof. Doutor Ênio Farias de França e Silva.

ABSTRACTS

In regions of the agreste and sertão of Pernambuco, the soils are a mixture of clay minerals, organic and inorganic matter and metallic compounds of anthropic origin that can trigger dispersion of ions in the soil. Hydraulic and hydrodispersive properties are needed to model the dynamics of water and metals in agricultural and environmental systems. Thus, the research aimed to evaluate the dynamics of lead (Pb), zinc (Zn), nickel (Ni) and copper (Cu) ions in the filtering layer of soil and seeds of *Moringa oleifera* (MO), through analysis of parameters of transport numerically adjusted in elution curves (*Breakthrough Curves*, BTC) in CXTFIT within the STANMOD software (*STudio of Analytical MODels*). Columns with an internal diameter of 4,4 cm and a height of 30 cm filled with red-yellow Latosol (RYL) with kaolinite, quartz and hematite minerals and Regolitic Neosol (RN) kaolinite, quartz and feldspars, sieved through a 2 mm and MO doses. Through the transport parameters, simulations of the wetting front and concentration profiles were carried out in the HYDRUS-1D for field conditions assuming constant superficial hydraulic load and matrix pressure of -100 cm. The research was conducted at the water dynamics laboratory of the Graduate Program in Agricultural Engineering at the Federal Rural University of Pernambuco (GPAE/FRUPE). The treatments were distributed in a completely randomized design with three replications in a 6x2+2 factorial arrangement, totaling 42 experimental units. Six forms of seed powder doses were adopted: 1) without MO coating (0 g), 2) with coverage of 8; 16; 24; 32 and 40 g of OM and 3) coverage with coconut fiber charcoal (control) and two types of soil (RYL and RN) individually packed up to a height of 30 cm to evaluate the partition coefficient (K_d), delay factor (R), Peclet number (P) and dispersion coefficient (D) as transport parameters of metals in aqueous solution of multimetallic wastewater. In view of the parameters, the average values of K_d ($L\ kg^{-1}$) and R (-) were higher for Ni and Pb in both soils; the mean values of D ($cm^2\ h^{-1}$) were higher for Ni and Zn in the RYL and in the RN they were higher for Pb and Zn. In RYL, Pb, Ni and Zn showed diffusive flow, except for dose 24 (Ni) and 8 and 40 (Zn) with advective flow. In RN, Zn, Pb, Ni and Cu showed the diffusive-advective flux, except for dose 40 (Ni), controls, 24 and 32 (Cu), with advective flux. In the monometallic system, K_d ($L\ mg^{-3}$) was higher for Cr and Cu in RYL and in RN it was higher in Zn and Cr. Q_{max} ($mg\ g^{-1}$) was expressive in Cr and Cu in RYL and in RN they were higher in Cu and Cr. The Langmuir isotherm fitted better in Pb and Cu (RYL) and in Zn, Cu and Ni for Freundlich in RN. The HYDRUS-1D simulation assuming field conditions at matrix pressure -100 cm show that the wetting front reached about 4,8; 11 and 19 hrs (RYL) and 3; 8 and 15 hours (RN). Validation of the transport parameters by HYDRUS-1D better described the Ni concentration distribution profile in the soil. The MO showed a better result in reducing the Pb concentration by 40 g in the RYL, when compared with the control. The relationship between soil properties and cation exchange is mainly controlled by pH, CEC; organic carbon, hematite, kaolinite and goethite, attenuated in the leaching of metals in deeper areas of the soil, due to the fact that the HYDRUS-1D model accurately demonstrated the retention of metallic ions at a height of 20 cm in the simulations of concentration profiles in the RYL and RN.

Keywords: *Moringa oleifera*; metal partition coefficient; computational modeling; soil mineralogy; *Breakthrough Curves*.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	vi
RESUMO.....	ix
ABSTRACTS.....	x
LISTA DE TABELAS.....	xv
LISTA DE FIGURAS.....	xiii
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	xvi
LISTA DE SÍMBOLOS.....	xvii
1. INTRODUÇÃO.....	19
1.1. Definição e caracterização do problema.....	20
1.2. Justificativa da Pesquisa.....	21
2. OBJETIVOS.....	23
2.1. Geral.....	23
2.2. Específicos.....	23
3. HIPÓTESES.....	23
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	24
4.1. Água no solo.....	24
4.1.1. <i>Curva de retenção de água no solo</i>	25
4.1.2. <i>Modelos matemáticos para o ajuste da CRAS</i>	26
4.1.3. <i>Textura do solo</i>	24
4.1.4. <i>Capacidade de troca catiônica</i>	27
4.1.5. <i>Matéria orgânica</i>	28
4.1.6. <i>Porosidade do solo</i>	28
4.1.7. <i>Umidade de água no solo</i>	29
4.1.8. <i>Movimento de água no meio poroso saturado</i>	29
4.1.9. <i>Equação de continuidade</i>	30
4.1.10. <i>Equação de Richard</i>	31
4.1.11. <i>Condutividade hidráulica de água no solo</i>	32
4.1.12. <i>Comportamento da condutividade hidráulica do solo não-saturado e umidade</i>	32
4.1.13. <i>Perda de pressão em coluna de solo</i>	34
4.2. Contaminação de solo por metais pesados.....	34
4.2.1. <i>Chumbo</i>	35
4.2.2. <i>Níquel</i>	36
4.2.3. <i>Cobre</i>	36
4.2.4. <i>Zinco</i>	37
4.2.5. <i>Adsorção de íons metálicos pelo solo</i>	38
4.3. <i>Moringa oleifera</i> na remoção metais.....	39
4.3.1. <i>Aplicação das sementes de Moringa na remoção de metais</i>	40
4.3.2. <i>Caraterísticas da coluna de solo na remoção de metais</i>	40
4.3.2.1. <i>Material filtrante</i>	41

4.3.2.2.	<i>Diâmetro efetivo das partículas</i>	41
4.3.2.3.	<i>Altura da camada filtrante</i>	42
4.3.2.4.	<i>Vazão na camada filtrante</i>	43
4.3.2.5.	<i>Potencial hidrogeniônico da solução metálica</i>	43
4.3.2.6.	<i>Concentração do adsorvato na solução aquosa</i>	44
4.3.2.7.	<i>Dose de adsorvente</i>	44
4.3.2.8.	<i>Temperatura e tempo de contato do adsorvato</i>	45
4.3.2.9.	<i>Aplicação da coluna de solo na remoção de metais</i>	45
4.4.	<i>Dinâmica de soluto na coluna de solo</i>	46
4.4.1.	<i>Convecção/advecção/fluxo de massa</i>	46
4.4.2.	<i>Difusão molecular</i>	46
4.4.4.	<i>Dispersão hidrodinâmica</i>	48
4.4.5.	<i>Equação de advecção-dispersão</i>	49
4.4.6.	<i>Condições iniciais e de contorno</i>	51
4.4.7.	<i>Solução analítica da ADE para o modelo CXTFIT</i>	51
4.5.	<i>Parâmetro de transporte de solutos no solo</i>	52
4.5.1.	<i>Número de Peclet</i>	52
4.5.2.	<i>Fator de retardamento</i>	52
4.5.3.	<i>Coeficiente de dispersão e dispersividade no solo</i>	53
4.5.4.	<i>Número de volume de poros</i>	54
4.5.5.	<i>Breakthrough curve em coluna de solo</i>	54
4.6.	<i>Modelagem de movimento de água e solutos no solo</i>	55
4.6.1.	<i>Modelo STANMOD</i>	55
4.6.2.	<i>Modelo HYDRUS-1D</i>	56
5.	MATERIAIS E MÉTODOS	57
5.1.	<i>Descrição da área de estudo</i>	57
5.2.	<i>Avaliação da camada filtrante, tipo de solo e pH na remoção de metais pesados</i>	58
5.2.1.	<i>Local de procedimento experimental</i>	58
5.2.2.	<i>Determinação da densidade do solo</i>	59
5.2.3.	<i>Determinação da densidade de sólidos e porosidade</i>	59
5.2.4.	<i>Curva granulométrica e diâmetro médio das partículas do solo</i>	60
5.2.5.	<i>Determinação das frações de areia, silte e argila no solo</i>	60
5.2.6.	<i>Mineralogia do solo por difração de raio x</i>	61
5.2.7.	<i>Características físico-químicas do solo</i>	62
5.2.8.	<i>Determinação do ponto de carga zero</i>	62
5.2.9.	<i>Curva de retenção de água no solo e ajuste da umidade volumétrica</i>	63
5.3.	<i>Caracterização físico-químico da água bruta</i>	64
5.3.1.	<i>Preparação de soluções sintéticas e curvas de calibração</i>	65
5.3.2.	<i>Quantificação da concentração de metais</i>	65

5.3.3.	<i>Preparo do pó das sementes de Moringa oleifera</i>	66
5.3.4.	<i>Preparo do experimento controle</i>	66
5.3.5.	<i>Preenchimento da coluna de solo para obtenção dos parâmetros de transporte</i>	67
5.3.6.	<i>Determinação dos parâmetros de transporte de soluto no solo no código CXTFIT</i>	69
5.3.7.	<i>Parâmetros de dados de entrada e simulações no HYDRUS-1D</i>	70
5.3.8.	<i>Configuração experimental de modelagem isotérmica</i>	72
5.3.9..	<i>Configuração experimental da Cinética de adsorção</i>	73
5.3.10.	<i>Delineamento experimental e tratamento</i>	71
6.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	74
6.1.	<i>Distribuição granulométrica das partículas do solo</i>	74
6.2.	<i>Caracterização físico-química do solo</i>	74
6.3.	<i>Curvas de retenção de água no solo e parâmetros hidráulicos</i>	77
6.4.	<i>Efeito da camada filtrante de solo e sementes de Moringa no transporte de metais</i>	78
6.5.	<i>Comparação do uso da fibra de coco pelas doses de moringa e tipos solo</i>	82
6.6.	<i>Parâmetros de transporte de metais</i>	84
6.7.	<i>Breakthrough curves de Pb, Ni, Zn e Cu em coluna de solo e doses de moringa</i>	89
6.8.	<i>Efeito do ponto de carga zero do solo, moringa e do carvão no transporte de metais</i>	93
6.9.	<i>Efeito da mineralógica do solo no transporte de solutos</i>	94
6.10.	<i>Potencialidade de adsorção monometálica dos metais pesados no solo</i>	97
6.10.1.	<i>Isotermas de adsorção</i>	97
6.10.2.	<i>Aplicação dos modelos de Freundlich e Langmuir</i>	97
6.10.3.	<i>Coefficientes de partição na seletividade dos metais no solo</i>	101
6.10.4.	<i>Cinética de adsorção</i>	102
6.10.5.	<i>Parâmetros de cinética de adsorção</i>	103
6.11.	<i>Simulação da dinâmica de água e metais no perfil do solo pelo modelo HYDRUS-1D</i>	105
6.11.1.	<i>Frente de molhamento simulado para as condições de campo</i>	105
6.11.2.	<i>Conteúdo de água no solo simulado para as condições de campo</i>	108
6.11.3.	<i>Transporte de metais</i>	109
6.11.3.1.	<i>Perfil de concentrações</i>	109
6.11.3.2.	<i>Validação do modelo HYDRUS-1D</i>	113
7.	CONCLUSÕES	116
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	117

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de classe textural do solo estudado proposto pela USDA.....	25
Figura 2. Curvas típicas de retenção de água para três tipos de solos distintos.	25
Figura 3. Esquema de Darcy sobre fluxo de água num filtro de areia.	30
Figura 4. Volume-controle de solo não saturado com variações na densidade de fluxo.....	31
Figura 5. Umidade (w), potencial matricial (ϕ_m), e condutividade (K) em coluna solo.....	33
Figura 6. Diagrama de especiação das espécies de Zn, Pb, Ni e Cu a pH da solução a 25°C.....	38
Figura 7. A) Planta da <i>Moringa oleifera</i> ; B e D) sementes de <i>Moringa</i> com e sem casca; D) pó das sementes de moringa sem casca.	39
Figura 8. Volume-controle ilustrando o balanço de massa na direção x	49
Figura 9. <i>Breakthrough curves</i> para diferentes condições de soluto em coluna de solo.....	53
Figura 10. <i>Breakthrough curves</i> em coluna de solo.....	55
Figura 11. Fluxograma simplificado das fases do estudo.....	57
Figura 12. Localização dos pontos de coleta das amostras de solo e água em Belo Jardim.	58
Figura 13. Coleta de amostras indeformadas de solo na camada de 0-30 cm.....	59
Figura 14. a) Lavagem de sais nas colunas de solo; a) Coluna de solo com doses de moringa a bomba peristáltica; c) análise de amostras no espectrofotômetro de absorção atômica.	69
Figura 15. Curva de distribuição granulométrica em amostras de solo	74
Figura 16. Curvas de retenção de água no solo na camada de 0 - 30 cm: A) LVa; B) NL.....	77
Figura 17. Efeito das interações sobre as concentrações dos metais submetidos a dose de moringa (M) e tipo de solo (S).....	80
Figura 18. Ajuste das BCTs para Pb, Ni, Zn e Cu em LVa com doses de moringa (C/C_0 = concentração relativa; VP = número de volume de poros) no modelo CXTFIT.....	92
Figura 19. Ponte de carga zero das sementes de <i>Moringa oleifera</i> e carvão de fibra de coco.....	93
Figura 20. Difratograma de Raio-X da fração areia e argila do NR e LVa contendo: Kln (caulinita), Qz (quartzo), Fsp (Feldspatos), Hem (Hematita).....	95
Figura 21. Mineralogia da argila na redução da retenção de chumbo no solo.	97
Figura 22. Ajuste isoterma de adsorção para os modelos de Langmuir e Freundlich no LVa e NR.	100
Figura 23. Ajuste de cinéticos de adsorção nos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem no LVa (A) e NR (B).....	104
Figura 24. Frente de molhamento para LVa (A1) e NR (B1) para condições de campo de -100 cm de pressão matricial simulados no HYDRUS-1D.....	107
Figura 25. umidade volumétrica no perfil do solo.....	108
Figura 26. Perfis de concentração dos metais no LVa e NR simulados no HYDRUS-1D em diferentes doses de moringa usando o K_d e λ do CXTFIT para Pb, Ni, Cu e Zn.....	112
Figura 27. Validação de Pb, Cu, Zn e Ni no HYDRUS-1D em LVa e NR e dose de moringa pela comparação dos valores de RMSE, MAE, R^2 e NSE.	115

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Modelos de equações matemáticas para o ajuste da CRAS.	26
Tabela 2. Argilominerais mais comuns e suas características.....	27
Tabela 3. Valores típicos de condutividade hidráulica segundo texturas dos solos sedimentares.	33
Tabela 4. Alguns modelos matemáticos propostos na determinação da $K(\theta)$	34
Tabela 5. Padrões máximos de toxicidade de metais pesados.	35
Tabela 6. Uso de algumas biomassas na remoção de íons metálicos em soluções aquosas.	40
Tabela 7. Características para dimensionamento de dos filtros lentos.....	41
Tabela 8. Concentração de metais na água e solo no município de Belo Jardim.	58
Tabela 9. Análises das propriedades físico-química da água.....	64
Tabela 10. Condições operacionais utilizadas no espectrofotometria de absorção atômica.....	65
Tabela 11. Propriedades físico-químicos do carvão de fibra de coco.....	67
Tabela 12. Modelos de isotermas utilizados e suas formas lineares.....	73
Tabela 13. Modelos de isotermas utilizados e suas formas lineares.....	73
Tabela 14. Parâmetros granulométricos d_{10} , d_{60} , CU e dp das amostras de solo.....	74
Tabela 15. Caracterização das propriedades físicas do solo na camada de 0 – 30 cm.....	75
Tabela 16. Caracterização das propriedades químicas de solo na camada de 0-30 cm.....	76
Tabela 17. Parâmetros da curva de retenção pelo modelo de van Genuchten-Mualem.....	78
Tabela 18. Análise de variância nas concentrações de Pb, Ni, Cu, Cr, Zn no efluente em função dos tipos de solo, doses de moringa e com carvão de fibra de coco.	79
Tabela 19. Remoção de Pb, Ni, Cu e Zn no lixiviado com doses de moringa (0, 8, 16, 24, 32 e 40) e carvão de fibra de coco em coluna de solo preenchida com LVa e NR.	83
Tabela 20. Parâmetros de movimento de água na coluna de solo com doses de moringa	84
Tabela 21. Parâmetros de transporte de solutos em coluna com solo e moringa	87
Tabela 22. Constantes de isotermas de adsorção para adsorção.....	101
Tabela 23. Parâmetros do modelo de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem.....	105

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ADE	Equação de advecção-dispersão
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
ATSDR	<i>Agency for Toxic Substances and Disease Registry</i>
BTC	<i>Breakthrough Curves</i>
CFITIM	<i>Code analyzing nonequilibrium transport parameters from miscible displacement experiments</i>
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CPRH	Agência Estadual de Meio Ambiente e Recursos Hídricos
CRA	Curva de retenção da água no solo
CXTFIT	<i>Code for estimating transport parameters for laboratory or field tracer experiments</i>
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DEAGRI	Departamento de Engenharia Agrícola
DEPA	<i>Danish Environmental Protection Agency</i>
EPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
ETA	Estação de tratamento de água
FAAS	Espectrofotômetro de absorção atômica
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IHME	Instituto de Medições e Avaliação da Saúde
ISSS	<i>International Soil Science Society</i>
LVa	Latossolo vermelho-amarelo
NR	Neossolo regolítico
SBCS	Sociedade Brasileira de Ciência do Solo
STANMOD	<i>Studio of Analytical Models</i>
TFSA	Terra fina seca ao ar
UFRPE	Universidade Federal Rural de Pernambuco
USDA	Departamento de Agricultura dos Estados Unidos
USEPA	Agência de Proteção ambiental dos estados Unidos
WHO	<i>World human organization</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

NO_3^-	Íon nitrato
SO_4^{2-}	Íon sulfato
$Al_2(SO_4)$	Sulfato de alumínio
As	Arsênio
Cd	Cádmio
Co	Cobalto
$CrCl_2.6H_2O$	Cloreto de cromo hexahidratado
Cr	Cromo
CU	Coefficiente de uniformidade
Cu	Cobre
$CuSO_4.5H_2O$	Sulfato de cobre pentahidratado
D	Coefficiente de dispersão hidrodinâmica (L^2T^{-1})
d_{10}	Diâmetro efetivo de 10 mm
d_{60}	Diâmetro efetivo de 60 mm
Dm	Coefficiente de dispersão mecânica (L^2T^{-1})
dp	Diâmetro médio das partículas do solo (L)
erf (β)	Função erro
erfc (β)	Função complementar de erro
Fe_2O_3	Ferro
h	Potencial mátrico (L)
K(θ)	Condutividade hidráulica não saturada ($L T^{-1}$)
K(s)	Condutividade hidráulica do solo saturado ($L T^{-1}$)
K_1	Constante de pseudo-primeira ordem ($1 T^{-1}$)
K_2	Constante de pseudo-segunda ordem ($MM^{-1}T^{-1}$)
Kd	Coefficiente de distribuição (L^3M^{-1})
Mn	Manganês
N_2	Nitrogênio
Ni	Níquel
$NiCl_2.6H_2O$	Cloreto de níquel hexahidratado
O_2	Oxigênio
$^{\circ}C$	Graus celsius
P	Fósforo
Pb	Chumbo

$\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$	Sulfato de chumbo
Pe	Número de Peclet (-)
Q	Vazão volumétrica (L^3T^{-1})
q	Densidade de fluxo de Darcy (LT^{-1})
Q_{max}	Capacidade máxima de adsorção (M M^{-1})
q_1	Capacidade de adsorção teórica de pseudo-primeira ordem (M M^{-1})
q_2	Capacidade de adsorção teórica de pseudo-segunda ordem (M M^{-1})
R	Fator de retardamento (-)
R^2	Coefficiente de determinação
Sn	Estanho
V	Volume do solo
V_c	Volume do corpo de prova (L^3)
V_s	Volume das partículas sólidas (L^3)
x	Distância na direção do fluxo (L)
Zn	Zinco
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Nitrato de zinco hexahidratado
$\theta, \theta_r, \theta_s$	Umidade volumétrica do solo, residual e saturada ($\text{M}^3 \text{M}^{-3}$)
λ	Coefficiente de dispersividade (L)
τ	Tortuosidade do meio (adimensional)
v	Velocidade média de fluxo (LT^{-1})

1. INTRODUÇÃO

O crescimento industrial atrelado ao aumento demográfico em grandes cidades tem levado a problemas de contaminação de solo por metais pesados desde meados do século XIX, época em que se deu a revolução industrial, dificultando a geração de água em qualidade e quantidade para todos. Metais pesados entram na superfície do solo por atividades de mineração, fundição, combustíveis fósseis, pesticidas e fertilizantes, irrigação com esgoto e lodo, reprocessamento de baterias, forragem, erosão de leitos e depósitos de minérios (SADDIQUE et al., 2018; WANG et al., 2018a), afectando as características físico-químicas e biológicas do solo devido a especiação, mobilidade e disponibilidade, acumulando-se na cadeia alimentar, o que representa uma ameaça para o ambiente ecológico e à saúde pública (ZHANG et al., 2018; LIU et al., 2022).

Os metais pesados que mais contaminam os solos são: Pb, Cd, Cu, Zn, Ni, Cr e Hg (KELLY et al., 1996; LIU et al., 2019). Apesar do Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Sr e Mo serem essenciais ao desenvolvimento das funções vitais dos organismos, o Cd, Hg, Cr, Zn, Ni e Pb são metais de controle prioritário pela EPA (LAZHAR et al., 2018). No solo, o Pb é imóvel e sua exposição crônica causa paralisia e doença no neurônio motor (JIANG et al., 2020). O excesso de Ni prejudica ao sistema respiratório, levando ao câncer de nasofaringe e pulmão (GUJRE et al., 2021).

Entretanto, solos que apresentam em sua composição teores de matéria orgânica e minerais de argila, apresentam alguma capacidade de dispersão de metais. Porém, na literatura estão disponíveis técnicas como troca iônica, eletrodialise, floculação, osmose reversa, ultrafiltração, precipitação química, biolixiviação, eletrocoagulação, oxidação (REIS et al., 2022). Todavia, tem-se relatado o interesse por adsorventes orgânicos preparados à base de plantas como *Moringa oleifera* como material promissor pela sua afinidade natural, eficiência e seletividade na remoção de íons metálicos em solução aquosa (SEMANKA et al., 2022).

As pesquisas com *Moringa oleifera* começaram na década de 90 do século XX devido a alto custo do carvão ativado. As sementes podem ser utilizadas na remoção de metais de Cd e Pb em água de resíduos industriais (MATAKA et al., 2010; VERGARA-JIMENEZ et al. 2017), gerando baixo índice de lodo, toxicidade e corrosividade, em comparação com o uso de sulfato de alumínio (ELBOUAIDI et al., 2022). Ademais, também foi registrado controle de efeito antimicrobiano contra algumas bactérias e microrganismo, não necessitando de produtos químicos (SMITH et al., 2017; SHAN et al. 2017).

Até então, muitos estudos tem relatado o efeito da condição do solo no transporte de metais pesados por experimentos em coluna de solo (LIU et al., 2021; ZHANG et al., 2022), que podem representar satisfatoriamente a dinâmica de metais em campo. Entretanto, na natureza, os metais encontram-se no estado compostos e dissociados, sendo facilmente transportados na matriz do solo

pela chuva ou irrigação. O processo pela ação combinada da difusão molecular, advecção e dispersão, quantificados experimentalmente a concentração do efluente final coletado.

Modelos numéricos são usados para prever o comportamento de transporte de íons no solo (ZHANG et al., 2020b; PIETRZAK, 2021), para obter o coeficiente de difusão da mobilidade de íons no solo através de curvas de eluição (BTCs) ajustadas por equação advecção-dispersão (ADE) em experimentos em coluna preenchida com solo saturado. As BTCs são construídas por modelos computacionais em condições de laboratório e de campo simulado pela ADE pelo código CXTFIT do *software* STANMOD desenvolvido pelo laboratório de salinidade dos Estados Unidos e Universidade da Califórnia a mais de 30 anos (van GENUTCHEN, 2014). Entretanto, existem poucos estudos sobre a mobilidade de metais pesados em solos tropicais no Brasil, e nem sempre permitem explicar de forma integrada a dinâmica do soluto no ambiente urbano, principalmente em solos.

1.1. Definição e caracterização do problema

O crescimento populacional tem gerado uma demanda por espaços na produção agrícola causando uma pressão sobre o solo e água, provocando um aumento de resíduos e sedimentos, originando a contaminação, toxicidade, eutrofização e destruição da vida aquática. Os resíduos líquidos contêm metais que estão sujeitos a lixiviação, mobilização, transformação, absorção biológica e acúmulo na cadeia alimentar dos microrganismos aquáticos (ZHANG et al., 2022).

A WHO (2018), usando os dados de 2016 de IHME, estimou que a exposição pelo Pb foi responsável por 540 mil mortes, e que em 2017 cerca de 13,9 milhões novos casos de deficiência estão ligados à exposição pelo Pb a longo prazo em regiões em desenvolvimento. Dawodu e Ipeaiyeda (2008) estudaram a vizinhança de uma indústria de baterias na Nigéria, que lançava seus efluentes em curso d'água em área residencial, cuja população era prejudicada pela qualidade da água de consumo dos poços locais.

A contaminação de solos por metais tem causado problemas à saúde pública a cerca de 10 milhões de pessoas no mundo (EPA-WHO, 2004ab). Entretanto, cerca de 1,6 milhão de pessoas, 90% são crianças menores de 5 anos que morrem por ano de doenças transmitidas por recursos hídricos contaminados (PANDIT & KUMAR, 2016). Em Moçambique, cerca de 14 mil crianças e um número não especificado de adultos morrem por ano pelo consumo de água imprópria (LANGA, 2014), e 63% dos moradores de zonas rurais fazem uso de água imprópria para o consumo (WHO, 2015).

No Brasil, a intoxicação por metais é um problema de saúde pública que atinge cerca de 844 milhões de pessoas com falta de fonte básica de água potável, destes, 263 milhões de pessoas caminham mais de 30 minutos por dia na coleta de água potável, e há 35 milhões de pessoas sem acesso a água tratada no Brasil (WHO, 2017ab). Cerca de 2,1 bilhões de pessoas vivem sem água

potável em casa (WHO, 2018), e cerca de 15 mil pessoas morrem por ano devido ao consumo de água imprópria (WHO, 2017). Segundo IBGE (2012) na publicação “Indicadores de Desenvolvimento Sustentável”, com metodologia de classificação dos rios quanto a DBO e IQA, foram listados, em ordem decrescente, os rios com piores condições de qualidade das águas, a saber: Tietê (1010 km), Iguaçu (910 km), Ipojuca (250 km), dos Sinos (190 km), Gravataí (34 km), das Velhas (801 km), Capibaribe (240 km), Caí (285 km), Paraíba do Sul (1137 km) e Doce (852 km). Dos 10 rios, dois estão em Pernambuco (Ipojuca e Capibaribe), o que mostra a fragilidade do estado na gestão da qualidade da água e na falta de políticas públicas efetivas.

Silva et al. (2017) avaliou a descarga média de poluentes a montante (08°13'10''S–35°43'09''W) e a jusante (08°24'16''S–35°04'03''W) ao longo do rio Ipojuca, que foi de 0,23 Mg d⁻¹ e 0,12 Mg d⁻¹, respectivamente. A ordem de concentração média de metais a montante foi de Fe > Mn > Zn > Pb > Cr > Cu > Ni > As > Cd > Hg. Os metais que excederam o nível de efeito limiar foram: Cd e Ni (17%); Pb, Cr e Hg (25%); Zn (33%); Cu (42%); Mn (58%); As (67%). A jusante, a ordem de concentração média de metais foi de: Fe > Mn > Zn > Cr > Pb > Cu > Ni > As > Hg > Cd. Os metais que excedem o efeito limiar foram: Pb e Ni, 8%; Cr e Cu, 17%; Zn, 25%.

1.2. Justificativa da Pesquisa

O Estado de Pernambuco localiza-se no nordeste brasileiro, é considerado o sétimo estado mais populoso (9,5 milhões) e o sexto mais densamente povoado (89,6 hab km⁻²), com cerca de 80,2% da população residente em áreas urbanas e 19,8% em zonas rurais (IBGE, 2019). A região é representativa em relação à variabilidade climáticas, tipos de solo, cobertura vegetal, uso e ocupação da terra. O crescimento populacional, o desenvolvimento econômico e a industrialização estão mais concentrados na zona da mata, onde se acredita que a qualidade ambiental dos solos está se tornando mais preocupante à saúde humana.

A dinâmica de contaminação do perfil de solo no rio Ipojuca não foi ainda estudada de forma aprofundada a ponto de perceber o tipo de transporte realizado pelo soluto no solo. Estudos desenvolvidos sobre contaminação com metais pesados se preocuparam em investigar as componentes de ingestão dos metais pelos organismos presentes no rio, e poucos são os estudos de contaminação por metais provenientes de uma indústria específica (BARROS et al., 2013).

Atualmente, comunidades que vivem nas proximidades do rio Ipojuca têm sofrido restrições de água potável e de irrigação de suas culturas agrícolas devido aplicação de forma desordenada e sem controle de pesticidas, inseticidas, aditivos agrícolas. Amostras de água foram coletadas no município de Belo Jardim em locais próximos a fábrica de processamento de baterias e fabriquetas

de reprocessamento das placas de Pb para o comércio, que possivelmente contribuem na lixiviação dos íons de Pb, Ni, Cu e Zn, contribuindo no aumento de metais pesados no solo e na água da região.

Para avaliar a remoção desses metais na água, nos últimos anos, tem-se usado biomateriais devido a: (i) sua disponibilidade a custo baixo; (ii) exigem pouco processamento e são ambientalmente amigáveis; (iii) possuem boa capacidade de adsorção mesmo em concentrações de metal; (iv) tornaram-se seletivos a adsorção de metais pesados (CARDOSO et al., 2017; EL BOUAIDI et al., 2022). Os biomateriais incluem partes de planta indígenas de *Moringa oleifera*, cujo pó das sementes contém lignina, celulose, aminoácidos, ácidos graxos, vitaminas, proteínas, carboidratos, lipídios, fenólicos e grupos funcionais (álcoois, aldeídos, cetonas, amina, ácidos carboxílicos, fenólicos) que atuam como sítios ativos na adsorção de metais pesados em solução aquosa (ABALLA et al., 2022).

No entanto, para essa região, existem poucos estudos relatando o uso do pó das sementes moringa combinado com camada de solo em coluna de leito fixo como adsorvente para a remoção do orgânicos (benzeno e etil-benzeno), pesticidas, tintas, Ni (AKHTAR et al., 2007), atrazina (COLDEBELLA et al., 2017), Pb (TAVARES et al., 2017), Cd, Cu, Mn, Fe, Zn e Mg (MAINA et al., 2016), e apresenta-se com uma alternativa barata e eficácia na remoção. A maioria dos estudos relacionam a modelagem de nutrientes, o efeito do complexo industrial e portuário, fitoplâncton e contaminação da água causada pela indústria da cana-de-açúcar.

Para o entendimento dos parâmetros de transporte na dinâmica dos metais, utilizou-se o modelo HYDRUS-1D, de livre acesso que simula o movimento de água e de solutos em um perfil de solo saturado ou não saturado em apenas uma dimensão para o fluxo de água e equação de advecção-dispersão no transporte de solutos. Esse processo a prever a lixiviação de metais na matriz do solo, auxiliando na tomada de decisão aos gestores públicos e privados na escolha e aplicação de técnicas de contenção e remediação ambiental, através da projeção de estruturas que compõem os sistemas de disposição de resíduos.

O teste de mobilidade de metais em coluna saturadas de solo analisados pelo STANMOD, que usa a ADE, permitem avaliar, o processo de transferência reativa de solutos em diferentes camadas e sob diferentes condições de advecção-dispersão. Implementado em campo, essa análise apresenta alta representatividade e aplicabilidade, pois as colunas de solo são preenchidas a densidade do solo mais próximo da área de coleta, garantindo o transporte homogênea dos solutos, dando maior eficiência no uso da água e insumos agrícolas.

2. OBJETIVOS

2.1. Geral

- Avaliar a dinâmica dos íons de Pb, Zn, Ni e Cu em camada filtrante de solo e sementes da *Moringa oleifera* mediante análise de parâmetros de transporte ajustados numericamente em *breakthrough curves* no CXTFIT dentro do software STANMOD.

2.2. Específicos

- a) Avaliar a influência dos atributos físico-químico de solo e de sementes de *Moringa oleifera* como agentes estabilizantes na mobilidade de Pb, Ni, Cu e Zn na água bruta sintética em coluna saturada preenchida de solo;
- b) Simular os parâmetros de transporte de Pb, Ni, Cu e Zn em coluna saturada preenchida com solo e pó de sementes de moringa pelo ajuste numérico de BTC no CXTFIT;
- c) Simular para as condições de campo a mobilidade dos metais no sistema solo-água subterrânea através de perfis de umidade, frente de molhamento e concentrações no HYDRUS-1D com carga hidráulica superficial constante e pressão matricial de -100 cm mediante os parâmetros de transporte;
- d) Avaliar o comportamento do solo na seletividade de Pb, Ni, Cu e Zn em água bruta sintética monometálica pela isoterma e cinética de adsorção.

3. HIPÓTESES

- a) A espessura da camada filtrante e o tipo de solo promove a remoção de Zn, Cu, Pb e Ni em água bruta sintética multimetálica;
- b) O pó das sementes da moringa em doses 0; 8; 16; 24; 32 e 40 g associado ao tipo de solo promovem a redução de concentração de Zn, Cu, Pb e Ni em água bruta sintética multimetálica;
- c) O tratamento de efluente sintético de água bruta com Pb, Ni, Zn e Cu em coluna de solo com moringa melhoram a qualidade de água para irrigação em campos agrícolas.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1. *Água no solo*

O solo é um corpo de material inconsolidado que recobre a superfície terrestre, entre a litosfera e a atmosfera, estando composto por quantidades variáveis de: i) uma solução aquosa com quantidade variáveis de eletrólitos (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , NO_3^- , SO_4^- , etc) que se encontram abrigado nos espaços porosos do solo; ii) uma solução gasosa denominada ar do solo composta por N_2 , O_2 , vapor de água, CO_2 e pequenas quantidades de outros gases, e; iii) uma parte sólidas composta por partículas minerais e orgânicas de várias formas e tamanhos denominadas de sólidos (LIBARDI, 2012). A parte da matriz não ocupada é denominada espaço poroso. Solos com mais de 85% de material mineral, na camada de 0–50 cm de profundidade, são chamados de solos minerais, e com mais de 15% de material orgânico, de solos orgânicos (LIBARDI, 2012).

Na matriz do solo existem as forças capilares e de adsorção. A força de adsorção controla a sucção em baixas saturação, sendo máximas em solo seco e diminuindo à medida que a saturação aumenta. A força capilar controla a sucção em alta saturação, sendo nula no estado seco e atinge valor máximo na saturação (AKIN & LIKOS, 2020). Essas forças dão origem ao potencial matricial do solo (LIBARDI, 2012).

4.1.1. *Textura do solo*

A textura do solo é a distribuição quantitativa das partículas sólidas que compõem a fração mineral inorgânica do solo representada pelas proporções relativa de partículas de areia (2,0 a 0,05 mm de diâmetro), silte (0,05 a 0,002 mm) e argila (<0,002 mm) (Figura 1) (MOBILIAN et al., 2022). A textura afeta outras propriedades do solo tais como densidade do solo, capacidade de retenção de água, permeabilidade e porosidade. Na Figura 1 observam-se as frações de areia, silte e argila classificadas pelo sistema da SBCS (Sociedade Brasileira de Ciência do Solo), adotando pelo modelo da USDA (Departamento de Agricultura dos Estados Unidos) (EMBRAPA, 2013).

Os solutos no solo se movem juntamente com a água e são em parte adsorvidos ao complexo das partículas coloidais que estão funcionalmente relacionadas ao tamanho dos poros médios; e quanto maior o teor de areia, menor a probabilidade de partículas coloidais serem filtradas durante o transporte (LÖV et al., 2018). Em geral, partículas finas em solos superficiais apresentam maior concentração de metais pesados por causa de seus maiores teores de matéria orgânica e argila, maior área superficial e presença de fases de óxido de Fe Mn (XIAO et al., 2016).

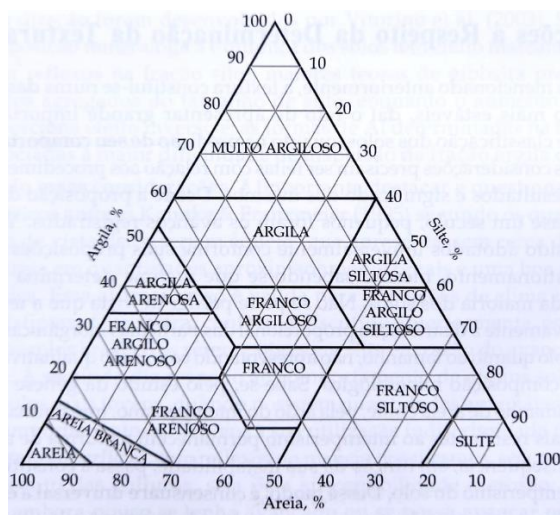


Figura 1. Diagrama de classe textural do solo estudado proposto pela USDA.

Fonte: EMBRAPA (2013)

4.1.2. Curva de retenção de água no solo

A curva de retenção de água no solo (CRAS) é um gráfico de características da água no solo que ilustra a relação entre a tensão da água no solo e teor de água no solo na zona não saturada, $\theta(h)$, h é a pressão matricial (cm ou hPa). É usado para determinar o índice de água disponível no solo e classificar os solos para irrigação, condutividade capilar, capilar e térmica, teores de argila e matéria orgânica, e outras aplicações (VITALIS et al., 2014). Ela está sujeita a histerese, que se manifesta pela diferença entre a curva de equilíbrio de umedecimento e secagem (van GENUTCHEN, 1980). Na Figura 2 observa-se a CRAS para três tipos de solo.

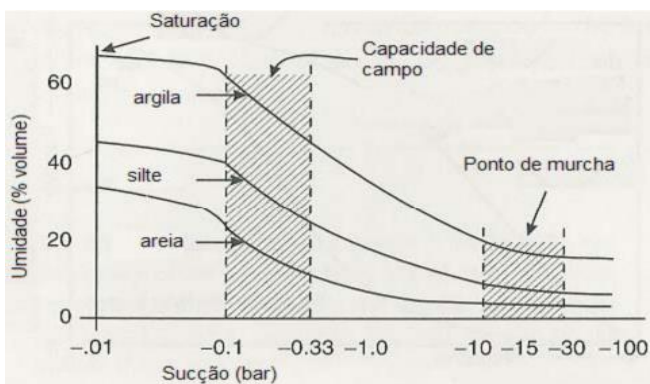


Figura 2. Curvas de retenção de água para três tipos de solos distintos.

Fonte: Ward e Trimble (2003)

A capacidade de campo refere-se à água que permanece no solo após saturação e drenagem por força gravitacional, atingindo uma taxa mínima de movimento descendente (SILVA et al, 2014).

Os valores comumente usados para estimar a carga de pressão na capacidade de campo são $-3,3$ m, -1 m ou $-0,6$ m (JONG van LIER, 2017). O ponto de murcha permanente refere-se ao teor de água do solo que é retido tão fortemente pela matriz do solo que as raízes não podem absorvê-lo, de modo que as plantas murcham e não podem mais recuperar sua turgidez. Depende da variedade da planta, mas geralmente é em torno de 1500 kPa (15 bar). Nesta fase, o solo ainda contém um pouco de água, mas é difícil para as raízes extraírem do solo (CAMPOS et al., 2016).

4.1.3. Modelos matemáticos para o ajuste da CRAS

A Tabela 1 apresenta, dentre vários, os modelos usados no ajuste da umidade volumétrica e potencial matricial. O modelo de van Genuchten é mais usado, pois baseia-se na distribuição estatística do tamanho de poros de Mualem (1976) para estimar a condutividade hidráulica não saturada $[K(\theta)]$ usando os parâmetros hidráulicos de van Genuchten obtidos na CRAS (CHANG et al., 2021). O θ_r é considerado o valor do teor de água abaixo do qual a água líquida é descontínua e não há fluxo de água líquida no solo, ou seja, $K_s = 0$, e também está relacionado à superfície específica do solo, que é influenciada pelo teor de argila e mineralogia (POEPLAU et al., 2015).

Tabela 1. Modelos de equações matemáticas para o ajuste da CRAS.

Referências	Parâmetro	Equação
Brooks e Corey (1964)	λ, α	$0 \leq \psi \leq \frac{1}{\alpha}$ $\psi \geq \frac{1}{\alpha}$ $\theta = \theta_{sat}$ $\theta = \theta_r + \frac{\theta_s - \theta_r}{(\alpha h)^\lambda}$
Van Genuchten (1980)	α, m, n	$m = 1 - \frac{1}{n}$ $n > 1$ $\theta = \theta_r + \frac{(\theta_s - \theta_r)}{[1 + (\alpha h)^n]^m}$
Fredlund e Xing (1994)	α, m, n	$\theta = \theta_s \left[\frac{1}{\ln \left(e + \frac{h}{\alpha} \right)^n} \right]^m$

Em que: θ ; θ_s ; θ_r = umidade volumétrica determinada, saturação e residual ($L^3 L^{-3}$); h = potencial matricial da água no solo ($h > 0$, condição insaturada) (L); α, m, n, λ = parâmetros de ajuste (-).

O parâmetro α é proporcional ao inverso de h , entre θ_s e θ_r no ponto de inflexão da CRAS. Valores menores indicam pequena mudança no teor de água. Valores grandes indicam mudança repentina no teor de água, devido a esvaziamento de alguns poros pela entrada de ar, típico de areia (HODNETT & TOMASELLA, 2002). O parâmetro n determina a inclinação da curva no ponto de inflexão. Valor grandes de n , curva íngreme, com rápida diminuição da umidade e pequena distribuição de tamanho de poros, solos mais uniformes (van GENUCHTEN, 1980), e valores baixos indicam alteração gradual no teor de água.

4.1.4. Capacidade de troca catiônica

A capacidade de troca catiônica (CTC) é uma medida que quantifica os cátions a serem retidos na superfície das partículas do solo (LIANG et al., 2006). É uma propriedade importante porque influencia a estabilidade da estrutura do solo, a disponibilidade de nutrientes, o pH do solo e a reação do solo a fertilizantes e outros agentes de melhoria (HAZELTON & MURPHY, 2016). Isso ocorre porque as cargas negativas nas superfícies das partículas de argila se ligam a elementos carregados positivamente (Ca, Mg, K, Cu, Zn e Fe), permitindo a troca deste pelas partículas carregadas positivamente na água do solo (ZHAO et al., 2020).

Normalmente, o solo com grande teor de argila ou matéria orgânica, tem grande valor de CTC. Em comparação, o solo arenoso depende de grandes quantidades de matéria orgânica para retenção de nutrientes na camada superficial do solo. Estudos realizados por Gonçalves et al. (2013), identificou que maiores valores de CTC demonstraram alta correlação positiva entre os sítios de retenção dos cátions e de moléculas orgânicas como sítios de sorção de cobre.

Tabela 2. Argilominerais mais comuns e suas características.

Mineral de argila	Estrutura	Vinculo da camada	CTC (cmol kg^{-1})	Área superficial ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
Haloisita	1:1	Pontes de hidrogênio	2 – 10	78 – 112
Caulinita	1:1	Pontes de hidrogênio	2 – 5	10 – 30
Esmectita	2:1	Iônica	80 – 120	550 – 700
Vermiculita	2:1	Iônica	100 – 180	600 – 800
Ilita	2:1	Iônica	20 – 50	70 – 120
Clorita	2:1:1	Pontes de hidrogênio	10 – 40	70 – 100

Fonte: Gustafsson et al. (2007)

A argila influencia na adsorção do solo por apresentar cargas negativas que participam nas reações químicas. É composta de várias combinações de folhas tetraédricas e octaédricas empilhadas que dão origem à argilominerais do tipo 1:1 e 2:1 (Tabela 2) (ERIKSSON et al., 2005). Minerais como esmectita, vermiculita, ilita e clorita (2:1) com duas folhas tetraédricas e uma octaédrica, tem maior CTC e área superficial, proporcionando maior imobilização de metais (GUSTAFSSON et al., 2007). a mineralogia da fração argila é constituída basicamente de óxidos e hidróxidos de ferro, gibbsita e caulinita, esta última representa, por sua vez, a única classe dos minerais silicatados.

Os minerais da argila são mais ativos nos solos que incluem minerais de silicato em camadas, óxidos cristalinos e óxidos amorfos que afetam significativamente a fixação e migração de metais dentro dos solos (MA et al., 2021). A capacidade máxima de adsorção da caulinita (1:1) para Pb é de 7,75–13,32 mg g^{-1} (SHAHMOHAMMADI-KALALAGH, et al., 2011). As cargas negativas nas superfícies dos colóides do solo aumentam em pH alto e os metais disponíveis formam precipitados

de hidróxido e carbonato, reduzindo sua mobilidade. Todavia, a aplicação de minerais ativos aumenta a capacidade de adsorção de OH e grupos COOH, resultando em abundâncias aumentadas de complexo de metais ligados organicamente (XU et al., 2021). Os solos argilosos apresentam maior capacidade de adsorção de metais devido à maior CTC e área superficial específica, através da qual um complexo de esfera interna imobilizam o metal (BRADL, 2004).

4.1.5. Matéria orgânica

A imobilização de metais pesados (MP) no solo depende fortemente de suas interações com minerais, matéria orgânica (MO) e agregados do solo (CHEN et al., 2019). A matéria orgânica é composta por substâncias húmicas, e representa apenas 1 a 10% de todos os componentes do solo (ZHANG et al., 2021). A importância da MO no solo é evidenciada pela área da superfície específica (ASE) que é maior quando comparado aos argilominerais. As interações minerais-orgânicas alteram as cargas de superfície, ASE e os grupos funcionais nos solos, afetando a fixação de metais pesados nas interfaces multifásicas do solo (ENGEL et al., 2021).

Depois que a MO entra no solo, ela forma complexos orgânicos com MP devido à abundância de carboxila, hidroxila, amina e outros grupos ativos em suas superfícies (ZHOU et al., 2017) através de pontes catiônicas e de hidrogênio, forças de van der Waals que são os principais mecanismos de ligação de compostos orgânicos nas superfícies de minerais argilosos carregados negativamente (QU et al., 2018a). Os óxidos de ferro são importantes minerais secundários em solos de regiões tropicais e subtropicais. Suas ASE maiores e níveis mais altos de grupos hidroxila de superfície os tomam adequados para adsorção e imobilização de diversos MP no solo (SHI et al., 2021).

4.1.6. Porosidade do solo

Entende-se como porosidade do solo, o índice que quantifica a fração do volume do solo ocupada pelos poros (RIBEIRO et al., 2007). Os poros do solo são constituídos por cavidades de diferentes tamanhos e formas, determinados pelo arranjo das partículas sólidas que representam a fração volumétrica do solo ocupada com ar e solução. Segundo Ribeiro et al. (2007), a porosidade influi a retenção, movimento e disponibilidade de água e nutrientes; arejamento; resistência à penetração de raízes; estabilidade de agregados e compatibilidade dos solos. Os solos arenosos possuem porosidade total na faixa de 0,32 a 0,47 m³ m⁻³, argilosos de 0,52 a 0,61 m³ m⁻³, e os francos, valor intermediário (REICHARDT & TIMM, 2004).

A porosidade do solo classifica-se em: a) *macroporosidade*: poros com diâmetro maior que 100 µm com função de aeração da matriz do solo, condução da água durante a infiltração, que afetam a aeração e a drenagem; b) *mesoporosidade*: poros com diâmetro entre 30 e 100 µm com função de

conduz água durante o processo de redistribuição, quando após a infiltração se esvaziam os macroporos; c) *microporosidade*: poros com diâmetro menor que 30 µm ou poros capilares com a função de armazenar água, e a água se move vagarosamente (LIBARDI, 2012).

4.1.7. *Conteúdo volumétrico de água no solo*

O conteúdo de água no solo desempenha um papel fundamental no controle da liberação de metais pesados, podendo afetar o pH, o potencial redox, a matéria orgânica e as espécies de óxido de ferro do solo e, conseqüentemente, pode influenciar a redistribuição de metais pesados e afetar ainda mais sua liberação (ZHENG & ZANG, 2011). Entende-se por conteúdo de água no solo, a quantidade de água armazenada numa determinada amostra de solo na condição não saturada (LIBARDI, 2012). Para Seneviratne et al. (2010), ela é expressa em: a) à *base de massa ou umidade gravimétrico de água* (U): razão entre a massa de água (m_a) existente numa amostra de solo num determinado instante e a massa de sólidos da amostra (m_s). A umidade gravimétrica de água pode ser determinada pela equação 1; b) à *base de volume ou umidade volumétrico de água* (θ): fração do volume de uma amostra de solo ocupada pela água (V_a) num determinado instante no volume do solo, sendo determinada pela equação 2 e 3.

$$U = \frac{m_a}{m_s} = \frac{m - m_s}{m_s} \quad (1)$$

$$\theta = \frac{V_a}{V} = \frac{m - m_s}{V \rho_a} \quad (2)$$

$$\theta = U \frac{\rho_s}{\rho_a} \quad (3)$$

Em que: U = umidade à base de massa ($M M^{-1}$); m e m_a = massa de solo e água (M); m_s = massa das partículas seca a 105°C (M); θ = umidade volumétrica ($L^3 L^{-3}$); V_a e V = volume de água e do solo volumétrico (L^3); ρ_a e ρ_s = densidade da água e do solo ($M L^{-3}$)

4.1.8. *Movimento de água no meio poroso saturado*

O movimento de água em meio saturado (Eq.4) foi, primeiramente, realizado por Darcy (1834) em colunas de areia homogênea (Figura 3), saturadas, sob condições isotérmicas, em fluidos incompressíveis, de fluxo laminar e permanente e viscosidade, estabelecendo que, o volume de água que passa em área depende das características do solo e do fluído, da condutividade hidráulica e gradiente hidráulico (LIBARDI, 2012). Na natureza, grande parte dos processos de dinâmica da água ocorre em condições não saturada. Assim, a equação 4 foi modificada por Buckingham (1907) para descrever o fluxo da água em meio não saturados, ao introduzir a condutividade hidráulica não saturada e potencial matricial, passando a ser chamada de equação de Darcy-Buckingham (Eq. 5).

$$q = \frac{Q}{A} = -K_s \frac{\partial H}{\partial z} \quad (4)$$

$$q = -K(\theta) \frac{\partial H}{\partial z} \quad (5)$$

Em que: K_s e $K(\theta)$ = condutividade hidráulica saturado e não saturado ($L T^{-1}$); H = gradiente de carga hidráulica (L); z = coordenada vertical (L); q = densidade de fluxo ($L T^{-1}$); Q = vazão do fluido ($L^3 T^{-1}$); A = área da secção transversal da camada filtrante (L^2).

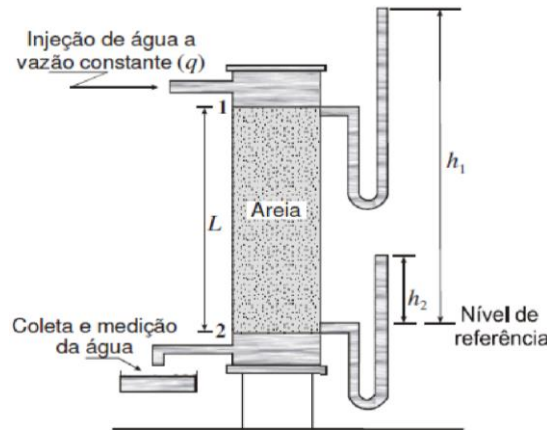


Figura 3. Esquema de Darcy sobre fluxo de água num filtro de areia.

Fonte: Ortigão (2007)

O sinal negativo na equação indicar o sentido de maior e menor carga hidráulica. Todavia, q não representa a velocidade de percolação (v) com qual a solução se move, pois, seu cálculo baseia-se em Q e A (KIRKHAM, 2014). A v leva em conta: a) *solo não saturado*: porosidade de área é numericamente igual à porosidade volumétrica α , já que $\alpha < 1$, com isso, $v > q$ (Eq. 6); b) *solo saturado*: o conteúdo de água de área é numericamente igual a θ desejada (Eq. 7).

$$v = \frac{q}{\alpha} \quad (6)$$

$$v = \frac{q}{\theta} \quad (7)$$

4.1.9. Equação de continuidade

A Figura 4 representa o volume-controle (ΔV) de solo em forma de paralelepípedo retangular, definido pelas coordenadas x , y e z (LIBARDI, 2005; REICHARDT & TIMM, 2020), com lados Δx , Δy e Δz , para o volume $\Delta x \Delta y \Delta z$.

Assumindo que na direção x pode haver mudança de q , igual a $\partial q / \partial x$, a densidade de fluxo que deixa (q') do lado oposto do volume-controle na direção x é: $q' = q + (\partial q / \partial x) \Delta x$. Se o fluxo que sai à direita $\{Q' / \Delta t = [q + (\partial q / \partial x) \Delta x] \Delta y \Delta z\}$ exceder o fluxo que entra ($Q / \Delta t = q \Delta y \Delta z$) à

esquerda, a variação da quantidade de água no volume controle por unidade de tempo ($\partial Q/\partial t$) na direção x será dado pela diferença da quantidade que entra e pela quantidade que sai (Eq. 8). Sabendo que $\partial Q/\partial t$ é a vazão controle total do vetor q na direção x que passa do volume-control, a taxa/perda de água será igual ao fluxo multiplicado pela área $\Delta y\Delta z$ (Eq. 9).

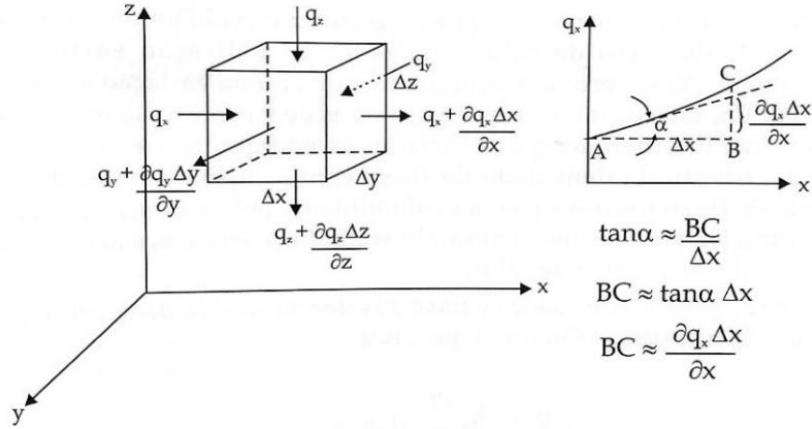


Figura 4. Volume-control de solo não saturado com variações na densidade de fluxo. De Jong van Lier (2009)

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = \left(\frac{Q}{\Delta t} - \frac{Q'}{\Delta t} \right) \quad 8$$

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = q\Delta y\Delta z - \left[q + \left(\frac{\partial q}{\partial x} \right) \Delta x \right] \Delta y\Delta z \quad 9$$

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = - \left(\frac{\partial q}{\partial x} \right) \Delta x\Delta y\Delta z$$

A taxa de ganho de água no volume-control é dada pelo tempo da taxa de descarga da concentração de volume de água (θ) multiplicado pelo volume-control (Eq. 10). Igualando as Eqs. 9 e 10, torna-se 11, denominada *equação de continuidade*. Sabendo que q ocorre nas dimensões x , y e z , a equação 11 torna-se 12, podendo ser reduzida a 13 pela introdução do símbolo ∇ (del), operador vetor diferencial que representa o gradiente tridimensional (Eq. 13).

$$\frac{\Delta \theta}{\Delta t} = \left(\frac{\partial \theta}{\partial t} \right) \Delta x\Delta y\Delta z \quad 10$$

$$\left(\frac{\partial \theta}{\partial t} \right) = - \left(\frac{\partial q}{\partial x} \right) \quad 11$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = - \left(\frac{\partial q_x}{\partial x} + \frac{\partial q_y}{\partial y} + \frac{\partial q_z}{\partial z} \right) \quad 12$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = -\nabla q \quad 13$$

4.1.10. Equação de Richard

O movimento da água em escala macroscópica, através de meio poroso insaturado, é governado pela equação de Richards (RICHARDS, 1931). Esta equação derivada das leis da física

do solo; Lei de Darcy e equação da continuidade. Richards (1931) usou a equação diferencial parcial, usando a equação de continuidade e Darcy-Buckingham, introduzindo a condutividade em função da carga matricial [$K = K(\theta)$]. Substituindo a Eq.5 na 13, têm-se a Eq.14, denominada *equação de Richard* unidimensional e sem histerese. Como os processos ocorrem em gravidade (∇z), comparado a forte gradiente matricial (∇h), em tal caso, tem-se a Eq. 15 em sistema vertical unidimensional.

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \nabla [K(\theta) \nabla H] \quad (14)$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[K(\theta) \left(\frac{\partial h}{\partial z} + 1 \right) \right] - S \quad (15)$$

Em que: θ = umidade volumétrica ($L^3 L^{-3}$); S = sumidouro ($L^3 L^{-3} T^{-1}$); t = tempo (T); h = potencial matricial (L); z = coordenada espacial (L); ∇H = gradiente de carga hidráulica: soma do potencial matricial ($h < 0$, fluxo não-saturado) e potencial gravitacional (z , positivo acima da superfície): $H = h + z$ (LIBARDI, 2000).

4.1.11. Condutividade hidráulica de água no solo

A condutividade hidráulica (K_s) expressa a dinâmica de água e de solutos no solo, havendo uma relação direta com o tamanho e forma das partículas, tortuosidade, superfície específica, porosidade, geometria e do fluido (LIBARDI, 2005). A taxa de infiltração e capacidade de retenção da água no solo são influenciadas pela composição granulométrica, sendo que, quanto menor forem as partículas, menor serão os canais de fluxo, e menor será K_s (MENGISTU et al., 2018).

$$K_s = \frac{\rho d_p^2 g \alpha^3}{150 \mu (1 - \alpha)^2} \quad (16)$$

Em que: K_s = condutividade hidráulica ($L T^{-1}$); d_p = diâmetro das partículas (L); Re = número de Reynolds; α = porosidade das partículas ($L^3 L^{-3}$); g = aceleração de gravidade ($L T^{-2}$); ρ = densidade da água ($M L^{-3}$); μ = viscosidade absoluta do fluido ($Pa T^{-1}$ ou $M L^{-1} T^{-1}$).

Entretanto, várias propostas surgiram na tentativa de estimar a condutividade hidráulica de forma indireta a partir da porosidade, granulometria, e demais propriedades do solo obtido em laboratório. A equação 16, de Kozeny-Carman, que relaciona a porosidade e o diâmetro médio das partículas sob fluxo em regime laminar ($Re < 20$) em a mais usada (WANG et al., 2022).

4.1.12. Comportamento da condutividade hidráulica do solo não-saturado e umidade

A diferença entre solo saturado e não-saturado está na condutividade hidráulica (K). Solo saturado tem os poros preenchidos por água, apresentando condição de condutibilidade máxima. Em solo não-saturado, os poros encontram-se preenchidos por ar e água, com um decréscimo na K , que

varia em função da umidade no solo presente nos vazios, atingindo valor máximo na saturação, onde é chamada de K_s (HILLEL, 1990). Em solo não-saturado, K é uma função da umidade (θ) ou potencial matricial (h). A Figura 5 mostra a relação entre h , θ e $K(\theta)$ em uma coluna de solo.

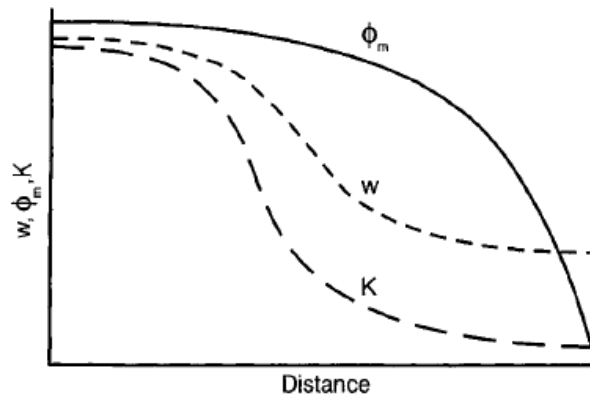


Figura 5. Umidade (w), potencial matricial (ϕ_m), e condutividade (K) em coluna solo. Hillal (1996)

As K_s e $K(\theta)$ estão relacionados com a resistência do meio poroso em transportar a água pelos poros, que é afetada pela forma e distribuição dos tamanhos, ramificações, tortuosidade, superfície específica e viscosidade (MIYAZAKI, 2005), e pelo conteúdo de água no solo (DE JONG van LIER et al., 2009). No entanto, a determinação da $K(\theta)$, que se baseia em pontos especiais da CRAS e K_s obtidos em laboratório e seus parâmetros ajustados através de modelos matemáticos (Tabela 4). A Tabela 3 mostra os valores típicos de K_s para solos sedimentares, segundo a classificação da SBCS e USDA.

Tabela 3. Valores típicos de condutividade hidráulica segundo texturas dos solos sedimentares.

Tipo de solo	Diâmetro (mm)		Porosidade (%)	Condutividade hidráulica (cm s^{-1})
	SBCS	USDA		
Cascalho limpo	20 – 2	-	25 – 40	$>10^0$
Areia muito grossa	-	2 – 1	-	-
Areia grossa	2 - 0,2	1 – 0,5		10^0 a 10^{-1}
Areia média	0,5 – 0,2	0,5 – 0,25	25 – 50	10^{-1} a 10^{-2}
Areia fina	0,2 – 0,02	0,25 – 0,10		10^{-2} a 10^{-3}
Areia muito fina	-	0,10 – 0,05	-	-
Silte	0,02 – 0,002	0,05 – 0,002	35 – 50	10^{-3} a 10^{-6}
Argila	$<0,002$	$<0,002$	40 – 70	10^{-6} a 10^{-8}

Fonte: adaptado de De Jong van Lier (2010).

Tabela 4. Alguns modelos matemáticos propostos na determinação da $K(\theta)$.

Referências	Equação
Campbell (1974)	$k = k_o \left(\frac{\theta}{\theta_s} \right)^{2b+3}$
Mualem (1976)	$\left\{ \begin{aligned} k_{rel} &= \frac{[1 - (\alpha h)^{mn} (1 + (\alpha h)^n)^{-m}]^2}{[1 + (\alpha h)^n]^{\frac{m}{2}}} \\ \psi &> 0 \end{aligned} \right.$
Van Genuchten (1980)	$S_e = \frac{\theta - \theta_r}{\theta_s - \theta_r} = \frac{1}{[1 + (\alpha h)^n]^m}$ $m = 1 - \frac{1}{n}$ $K(\theta) = K_s S_e^\tau \left[1 - (1 - \sqrt[m]{S_e})^m \right]^2$ $\theta = \theta_r + \frac{\theta_s - \theta_r}{(1 + \alpha h ^n)^m}$

Em que: $K(\theta)$, K_s , K_{rel} = condutividade hidráulica não saturada, saturada ($L T^{-1}$) e relativa (-); quociente de $K(\theta)$ e K_s ; h = potencial matricial (L); α = tensão de entrada de água no solo (L^{-1}); θ , θ_s , θ_r = umidade volumétrica determinada, saturação e residual (solo seco) ($L^3 L^{-3}$); m , b = parâmetro do ajuste da CRAS (-); n = variação de tamanho dos poros do solo no ajuste da CRAS (-); S_e = saturação efetiva (-); τ = tortuosidade (-) igual a 0,5.

4.1.13. Perda de pressão em coluna de solo

A correlação usada no cálculo da perda de carga em coluna de solo é expressa pela equação 17, de Ergun (BRACCONI et al., 2019), que combina, aditivamente, as componentes laminar e turbulento da queda de pressão. O método é mais adequado para leitos de partículas empacotadas. Em regime turbulentas ($Re > 20$), usam-se ambos os termos. Em regime laminar ($Re < 20$), a superfície esférica (S_p), que pode ser esférica ($S_v = 6/d_p$) ou irregular ($S_v = 6/\omega d_p$), são usados resultando na equação de Kozeny-Carman (CHABRA & BASAVARAJ, 2019).

$$\frac{\Delta P}{\Delta L} = 36K'' \frac{(1 - \alpha)^2}{\rho g \alpha^3} \frac{\mu q}{d_p^2} + 1,75 \frac{\rho q^2 (1 - \alpha)}{\alpha^3 d_p} \quad (17)$$

Em que: ΔP = perda de carga (L); d_p = diâmetro médio das partículas (L); α = porosidade (-); q = densidade de fluxo ($L T^{-1}$); g = aceleração da gravidade ($L T^{-2}$); ρ = densidade da água ($M L^{-3}$); μ = viscosidade absoluta ($L^{-1} T^{-1}$); L = altura da coluna (L); K'' = constante de Kozeny-Carman (adotado 5).

4.2. Contaminação de solo por metais pesados

Elementos químicos que com peso específico maior do que 5 ou 6 $g cm^{-3}$, peso atômico entre 63,5 e 200,6, são chamados de metal pesado (PRIETO et al., 2018). São altamente tóxicos, não biodegradáveis, acumulam-se em humanos e animais, alterando o estado de oxidação, persistindo por mais de 20 anos (HADIA-FATIMA & AHMED, 2018). A ordem de toxicidade é de $Hg > Cu > Zn > Ni > Pb > Cd > Cr > Sn > Fe > Mn > Al$ (FILIPIAK-SZOK et al., 2015).

A água destinada à irrigação é avaliada pela salinidade, sodicidade e toxicidade dos íons, parâmetros de qualidade estabelecidos pela resolução nº 357 do CONAMA, de 17 de março de 2005 (BRASIL, 2005). A resolução nº 430 de 2011 do CONAMA estabelece valores de qualidade (Tabela 5) quanto a presença de substâncias químicas em efluentes pelas atividades humanas (BRASIL, 2011).

Tabela 5. Padrões máximos de toxicidade de metais pesados.

Metal	Ambiente		CONAMA	Área irrigada	Solo	Planta
	(mg L ⁻¹) ^a	(mg L ⁻¹) ^c	mg L ⁻¹	(mg L ⁻¹) ^b	(µg g ⁻¹) ^b	(µg g ⁻¹) ^b
Cr	0,1	0,05	5,0	0,1	150,0	5,0
Cu	1,3	2,0	1,0	0,2	140,0	40,0
Ni	0,2	-	2,0	1,4	50,0	67,0
Zn	0,8	5,0	5,0	2,0	300,0	60,0
Pb	0,0	0,01	0,5	0,015	300,0	0,3

Fonte: EU (2002)^b; WHO (2007)^b; CONAMA (2011); WHO (2017b)^c; USEPA (2019)^a

4.2.1. Chumbo

O chumbo (Pb) encontra-se em primeiro lugar no ranking dos metais comuns em solos, ficando à frente de Cr, As, Zn, Cd, Cu e Hg (REDDY & ADAMS, 2015). O Pb pertence ao grupo 14 da tabela periódica, com número atômico, peso atômico, densidade e raio atômico calculado em 82; 207,2; 11340 kg m⁻³ e 154 pm, respectivamente (AZEVEDO & CHASIN, 2003). Na natureza ocorre em diferentes estados de oxidação (0; +2; +4), sendo mais comum o +2. À temperatura ambiente encontra-se estado sólido, sendo tóxico, macio, maleável e mau condutor de eletricidade, possibilitando o uso na fabricação de baterias, ligas, pigmentos, revestimento de cabo, produtos químicos, fundições, mineração, canos de esgoto, fertilizantes e aditivos de gasolina (ATSDR, 2005).

Em meio ácido, o cátion Pb²⁺ encontra-se livre, solúvel e mais disponíveis, mas se a acidez for reduzida, hidrolisa-se parcialmente, originando PbOH⁺ e Pb(OH)₂, que é solúvel e tem mobilidade. Em pH de 7 a 12, tem início a precipitação de Pb(OH)₂, pois as concentrações tendem a decrescer, pela adsorção de Pb e pelo limite de solubilidade dos carbonatos e óxidos/hidróxidos. Em pHs acima de 12, há formação de fosfatos, carbonatos insolúveis e ortoplumbato de chumbo (Pb₃O₄) (IPCS, 1995).

A contaminação do solo ocorre devido à baixa mobilidade e elevada adsorção na fase sólida, fazendo com que se acumule nos primeiros centímetros de solo, sob forma de Pb elementar, óxidos e Pb(OH)₂ (FERNANDES et al., 2011). A permanência é temporária, havendo mudanças nas condições

ambientais, as reações são alteradas e o Pb torna-se móvel e perigoso novamente (YEUNG, 2006). O íon de Pb, comparado a outros metais tóxicos, possui elevada afinidade para adsorção tanto em solos com estrutura 1:1 quanto 2:1 (BENEDETTI et al., 1995).

4.2.2. Níquel

O níquel (Ni) é o elemento químico de transição no grupo 10 da tabela periódica, e apresenta número atômico, peso atômico, densidade e raio atômico calculado de 28; 58,7; 8908 kg m⁻³ e 124 pm, respectivamente. Na sua forma elementar, apresenta as características de dureza e brilho; possui uma cor branco prateado, e com característica de ser fortemente reativo com o ar. É resistente à corrosão por água e ar nas condições ambientais, formando ligas metálicas com Fe, Cu, Zn e Cr (ATSDR, 2012). O Ni é originado na combustão do carvão, produção de aço inoxidável, galvanizados, revestimento eletrônicos e peças, fabricação de pilhas alcalinas (Ni-Cd) e baterias, mineração, fundição, refino de concentrados, fabricação de ligas, soldagem de automóveis, indústria de vidro e cerâmica (DEPA, 2005; NURCHI & ILLAESCUSA, 2008).

No solo, a solubilidade do Ni é influenciada pelo pH, matéria orgânica, argila, íons de Mn e Fe, que formam quelatos solúveis. Em pH inferiores a 6,5, a mobilidade do Ni aumenta, encontrando-se NiSO₄ e o hidrogeno-fosfato de Ni são os mais importantes, dependendo das concentrações de sulfato e fosfato presentes no solo. Em pH acima de 8, forma-se Ni(OH)₂, sendo Ni(OH)⁺ a principal espécie aquosa presente no solo, e comparativamente a Cd e Zn, o Ni apresenta maior mobilidade nos solos (ALFANTAZI et al., 2009).

4.2.3. Cobre

O cobre (Cu) é o elemento químico de massa molecular, número atômico e densidade específica de 63,546; 29 e 8,92 g dm⁻³, respectivamente. Pertence ao grupo 11 ou 1B da tabela periódica. Encontra-se na natureza no estado elementar, como sulfetos, arsenitos, cloretos e carbonatos, sendo abundante na crosta terrestre (AZEVEDO & CHASIN, 2003). A poluição do cobre deriva da mineração de cobre, fabricação de latão, indústrias de galvanoplastia e uso de compostos de cobre na agricultura. O cobre máximo aceitável na água potável nos regulamentos da UE é de 1 mg L⁻¹ (NURCHI & ILLAESCUSA, 2008).

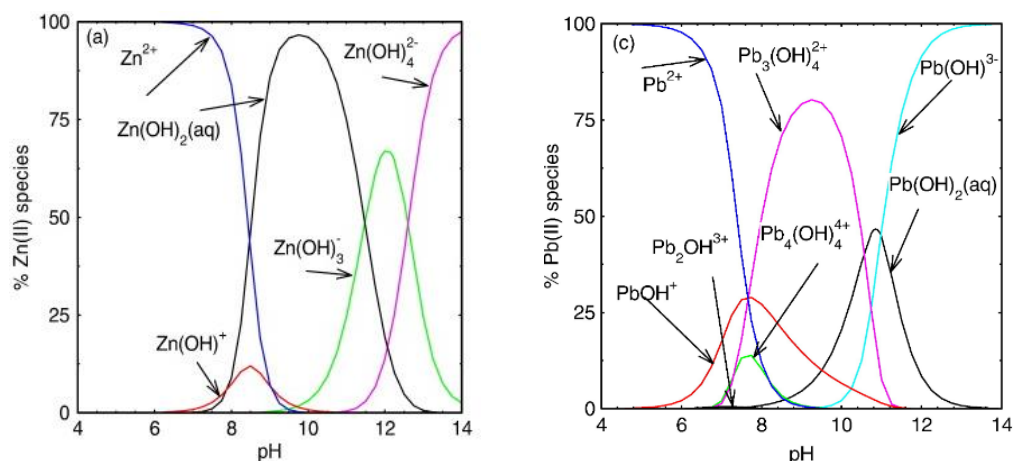
No solo, a disponibilidade do Cu é influenciada pelo pH, presença de óxidos de Fe, Mn e Al, CTC e potencial de REDOX. A capacidade do solo em absorver o Cu aumenta com aumento de pH, verificando-se capacidades máximas de absorção em pH neutros a alcalinos (6,7 a 7,8). Na presença de pH alcalino do solo, o Cu sofre precipitação, possuindo maior mobilidade pH ácido quando comparado com alcalinas (ALLOWAY, 1995b).

4.2.4. Zinco

O zinco (Zn) pertence ao grupo 12 da tabela periódica, e possui massa molecular de 65,39 e número atômico de 30. É pouco abundante na crosta terrestre, encontrando-se, principalmente, na forma de esfarelita (ZnS) (AZEVEDO & CHASIN, 2003). O principal uso industrial do Zn resume-se à aplicação na produção de baterias e ligas metálicas, latão e bronze, produção de tintas, plásticos, produtos cosméticos, fármacos, têxteis, fibras acrílicas, borracha sintética espacial, equipamentos elétricos e eletrônicos (BRADL, 2004). É utilizado para revestimento de ferro para evitar corrosão, como eletrodo em pilhas secas e pigmentos (MEENA et al., 2005).

No solo, o pH é o principal fator que influencia a mobilidade do Zn, pois à medida que o pH diminui, a solubilidade do Zn aumenta. Em pH inferiores a 5, o Zn é extremamente móvel e torna-se biologicamente disponível para os organismos em ambientes. Em pH inferiores a 8, o Zn ocorre na solução do solo em forma de cátion (Zn^{2+}), pH superiores a 8, forma hidróxido e carbonatos (CCME, 1999a). Os vários compostos de Zn possuem várias solubilidades, sendo o sulfato de Zn muito solúvel em solução do solo enquanto que o óxido de Zn é relativamente insolúvel (BRADL, 2004).

As mudanças nos valores de pH afetaram significativamente a especiação do metal. Os metais estão presentes principalmente como bivalentes (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+}) em condições de pH ácido, enquanto como complexos metal-carbonato para Cu, Pb e Ni ou complexos metal-hidróxido para Zn em condições de pH alcalino. Em valores de pH neutros, cátions bivalentes ainda são as principais espécies de Ni e Zn, enquanto que para Cu e Pb, os complexos metal-carbonato são espécies dominantes (ESFANDIAR et al., 2022). A Figura 6 mostra especiação de Zn, Ni, Cu e Pb a pH da solução 25°C.



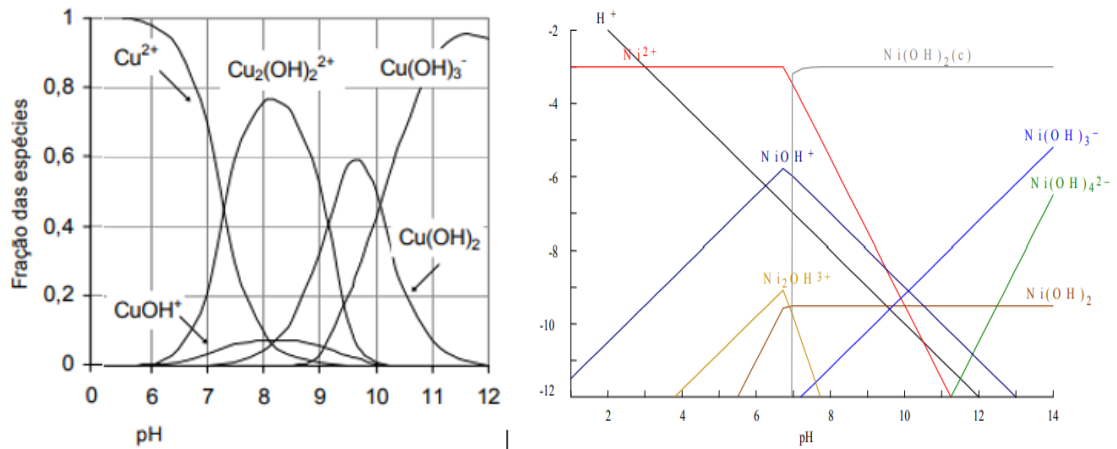


Figura 6. Diagrama de especiação das espécies de Zn, Pb, Ni e Cu a pH da solução a 25°C.
Zaki et al. (2017)

4.2.5. Adsorção de íons metálicos pelo solo

A troca iônica, precipitação química, filtração por membrana, tratamento eletroquímico, extração por solvente, adsorção e osmose reversa têm sido usados na remoção de metais pesados (GUNATILAKE, 2015). Essas técnicas tem a desvantagem de serem caras, tediosos, necessitam de alta energia, etc (MITRA et al., 2017; SHAFIQ et al., 2018).

Os íons de metais pesados (MP) podem se ligar às superfícies de minerais de argila de silicato por adsorção específicos e não específicos (DU et al., 2019). A adsorção inespecífica é fraca e ocorre em locais permanentemente carregados em superfícies minerais, formando complexos de anéis externos por meio de forças eletrostáticas, van der Waals fracas, ligações de hidrogênio, polaridade e interações dipolo-dipolo. A adsorção específica é relativamente forte e ocorre em locais de carga variável (p. ex.: locais de Si-OH e Al-OH) em superfícies minerais, resultando na formação de complexos de anéis internos (ZHU et al., 2019). Em $\text{pH} > 3,5$ (pH no ponto de carga zero – PZC), a caulinita tem predominância de cargas negativas, o que aumenta a adsorção de metais pesados catiônicos (p.ex.: Pb) (POGGERE et al., 2019).

Muitos estudos investigaram os mecanismos de adsorção de MPs nas superfícies de minerais de aluminossilicato em camadas. Esses estudos mostraram que o Pb^{2+} pode formar complexos de anel interno com grupos Al hidroxila nas superfícies de caulinita, enquanto os íons de Ni podem formar co-precipitados, complexos de anel externo e complexos de anel interno na superfície de montmorilonita (ZHU et al., 2019).

4.3. *Moringa oleifera* na remoção metais

A *Moringa oleifera* Lamark (Figura 7) é uma árvore nativa de Himalaia, nordeste da Índia, mas ocorrer largamente na América do Sul (Peru, México, Brasil, Paraguai), África, Europa (Itália, Grécia), península arábica, Oceania e Ásia (ABDULL et al., 2014; PRABAKARAN et al., 2018). Pertence à família Moringaceae composta por apenas um gênero (Moringae) e catorze espécies (OKUDA et al., 2009; RANGEL, 2018). É uma árvore de crescimento rápido, resistente à seca, desenvolvendo-se amplamente em regiões tropicais, subtropicais, afetadas por mudanças climáticas, tipo de ecossistema de mediterrâneo (TRIGO et al., 2020), tolera solos áridas e semiáridas com pH de 4,5 a 9 (PEREIRA et al., 2016), típicos, do sertão nordestino brasileiro (GUALBERTO et al., 2015; RAVANI et al., 2017). No Brasil, foi introduzida em 1950 nos estados de Maranhão, Piauí e Ceará, onde é conhecida como lírio Branco, cedro, moringueiro e quiabo-de-quina (RANGEL, 2018).



Figura 7. a) Planta da *Moringa oleifera*; b e c) sementes de *Moringa* com e sem casca; d) pó das sementes de moringa sem casca.

As folhas, flores, raízes, casca, vagens e sementes são fonte nutricional em África, Índia, Filipinas e Paquistão (EL SOHAIMY et al., 2015) e fonte de betacaroteno, proteínas, vitamina C, cálcio e potássio, e devido a atividade farmacológica, são a fonte de substâncias antimicrobica e antioxidante (VILLASENOR-BASULTO, et al., 2018). As sementes da *Moringa oleifera* são escuras por fora e esbranquiçada por dentro, oleosas, diâmetro aproximado de 1 cm, peso na faixa de 0,17 a 0,27 g (BEZERRA et al., 2004; GUALBERTO et al., 2015). A literatura apresenta diversos trabalhos com a utilização de vários tipos biomassas residuais na recuperação de efluentes industriais devido à abundância e o baixo custo destes produtos (Tabela 6).

Tabela 6. Uso de algumas biomassas na remoção de íons metálicos em soluções aquosas.

Biomassa	Metal	Referência
Pó da casca de coco verde tratada	Pb, Ni, Cd, Zn e Cu	Sousa (2007)
Pó do bagaço de cana-de-açúcar	Zn, Cu e Ni	Sousa et al. (2005)
Bagaço de cana	Ni	Rao et al. (2002)
Resíduo de cenoura	Cu, Zn e Cr	Nasernejad et al. (2005)
Mandioca	Cd, Cu e Zn	Junior et al. (2007)

4.3.1. Aplicação das sementes de *Moringa* na remoção de metais

Jagaba et al. (2020) usaram semente de moringa, zeólita, FeCl_3 , quitosana e coagulantes de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ para determinar a dose ideal para remover Cd, Cu, Fe, Mn, Pb e Zn no óleo de palma. Os parâmetros analisados foram pH inicial, tempo de contacto, dose de coagulante, velocidade de mistura rápida e lenta. As sementes secas de moringa foram lavadas, moídas e passaram em peneiras de 0,8–2,5 mm. Para uma dose de 2000 mg L^{-1} , obtiveram remoção de 86,87% de Pb, 94,91% de Cd e 91,31% de Mn; na de 5000 mg L^{-1} , remoção de 76,70% para Zn; na de 500 mg L^{-1} , a remoção de 82,96% e 90,41% Cu e Fe.

Maina et al. (2016) usaram sementes de moringa para remover Cd, Cu, Fe, Zn, Mg, Mn e Pb. As sementes foram lavadas com água deionizada e secas na estufa a 65°C por 24 horas. As sementes secas foram moídas e passadas em peneiras de 100, 200 e 500 μm . Os parâmetros avaliados foram tempo de contato (0–240 min), concentração inicial (1–20 mg L^{-1}), pH (2 – 10), dose (0,5–2,5 g), granulometria (100–500 μm) e temperatura (20–60°C). Após 60 minutos, a remoção foi de $\text{Pb} > \text{Cd} > \text{Fe} > \text{Cu} > \text{Mn} > \text{Zn} > \text{Mg}$, sendo Pb removido a pH 6. Na granulometria de 100 μm houve maior remoção em comparação com partículas maiores. O aumento de dose moringa de 0,5 g para 1 g, a remoção dos íons metálicos aumentou, sendo 1 g a dose ótima para Cd, Mn, Zn, Cu e Fe exceto para Pb, que foi de 1,5 g. A tendência dos tamanhos iônicos dos metais foi de $\text{Pb} > \text{Cd} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Mg} > \text{Fe} > \text{Mn}$ para cátions divalentes.

4.3.2. Características da coluna de solo na remoção de metais

A coluna é considerada fixa porque a vazão de operação é baixa para não permitir que as partículas sólidas se movimentem dentro da coluna, não ocorrendo a fluidização (KLEINÜBING, 2006). O fluxo na coluna pode ser ascendente ou descendente. O fluxo ascendente é indicado quando se pretende minimizar o efeito de caminhos preferenciais ou compactação provocados pela gravidade, e o descendente é usado quando o adsorvente é frágil ou ocorrer a fluidização das partículas e atrito na parede da coluna (FONTES, 2010), sendo comum o uso do fluxo descendente em operação (NASCIMENTO, 2014). Na Tabela 7 observam-se as características dimensões de coluna de solo.

4.3.2.1. *Material filtrante*

A retenção de impureza e a remoção de microrganismos efetua-se na camada superficial, altura inferior a 10 cm, onde se desenvolve película biológica (BASTOS et al., 2006). Os custos de filtros cerâmicos usados em sistemas descentralizados variam de 2 a 40 USD, com a maioria comprados entre 2 e 5 USD (PLAPPALLY & LIENHARD, 2012). O custo médio anual da operação de uma filtragem de água de cerâmica e biocarvão foi estimado em 0,74 USD m⁻³ de águas residuais tratadas (GUO et al., 2018). Os materiais comumente utilizados como material filtrantes apresentam as seguintes massas específicas: areia – 2650 a 2670 kg m⁻³; antracito – 1400 a 1700 kg m⁻³; granada – 4100 a 4500 kg m⁻³. A taxa de filtração, areia do filtro, diâmetro efetivo e coeficiente de uniformidade apresentados na Tabela 7 foram usados como parte de dimensionamento da coluna.

Tabela 7. Características para dimensionamento de dos filtros lentos

Parâmetro	Filtração Lenta
Taxa de filtração	1 – 7,5 m ³ m ⁻² d ⁻¹
Área por filtro	10 a 100 m ²
Altura da água acima do meio filtrante	1 a 1,5 m
Borda livre	0,1 a 0,2 m
Profundidade do leito filtrante	0,3 m de camada de pedregulho; 1,0 – 1,5 m de areia
Diâmetro efetivo da área (d ₁₀)	0,15 – 0,35 mm
Coeficiente de uniformidade (CU)	<5, preferencialmente 3
Duração da carreira de limpeza	20 – 60 dias
Penetração da matéria em suspensão	Superficial
Método de limpeza	Raspagem da camada superficial
Quantidade de água para lavar o filtro	0,2 – 0,6%
Pré-tratamento	Geralmente nenhuma

Fonte: Adaptado de Richter (2009)

4.3.2.2. *Diâmetro efetivo das partículas*

O diâmetro efetivo (d₁₀) corresponde ao diâmetro equivalente a 10% do material que passa no peneiramento. O diâmetro efetivo da areia varia entre 0,35 a 0,65 mm. Quanto menor for o d₁₀, melhor será a qualidade do efluente, e menor será a duração efetiva de filtração, implicando em maior número de retrolavagens (DI BERNARDO & DANTAS., 2005). Maina et al. (2016) removeram Cd, Cu, Fe, Zn, Mg, Mn e Pb usando MO em partículas menores que 100 µm. Quanto menor o tamanho da partícula, maior a área de superfície por unidade de peso de adsorvente e, portanto, maior remoção (BHATTI et al. 2007).

O menor tamanho de partícula do adsorvente é capaz de atingir máxima adsorção devido à capacidade de reduzir a difusão interna e as limitações de transferência de massa para o adsorvato. No entanto, a limitação dos adsorventes em pequena área de superfície tem a vez com o fato das

moléculas maiores terem dificuldade em entrar em poros pequenos, levando a longo tempo de contato para se obter o mesmo resultado desejado, pois a difusão ocorre através de partículas agregadas (SHAFIQ et al., 2018).

O coeficiente de uniformidade (CU) é a relação entre o diâmetro equivalente a 60% de uma amostra representativa de material filtrante que passa no peneiramento (d_{60}), dividido pelo tamanho equivalente a 10% da mesma amostra que passa no peneiramento (d_{10}). Quanto menor o valor de CU, mais uniforme será o material, maior será a retenção das impurezas e maior será a taxa de filtração. O coeficiente de uniformidade do solo é dividido em três níveis de areia: muito uniforme ($CU \leq 5$); uniformidade média ($5 < CU \leq 8$); extremamente não uniforme ($CU > 8$) (YANLONG et al., 2017).

4.3.2.3. *Altura da camada filtrante*

Maddodia et al. (2020) observaram que altura alta da coluna, aumentavam o tempo de contato entre o adsorvato e o adsorvente, melhorando a adsorção na remoção de Ni^{2+} . Alturas do adsorvente de 6 e 30 cm atrasam o ponto de ruptura, resultando em tempos de saturação de 7,5 ($\pm 2,5$) e 235 (± 5) minutos para 185 (± 5) e 345 (± 5) minutos, respectivamente, além disso diminuiu a capacidade de adsorção de 11,9 para 6,5 $mg\ g^{-1}$. O aumento da altura da coluna diminui a capacidade de carga. Esse fenômeno foi atribuído ao maior gradiente de concentração de Ni^{2+} entre a solução e o as alturas mais baixas do adsorvente, aumentando o acúmulo de Ni^{2+} na superfície e nos poros adsorventes. Em alturas mais altas, existem locais de adsorção mais ativos que absorvem mais Ni^{2+} , diminuindo o gradiente de concentração.

Abdolali et al. (2017) examinaram a influência da altura da coluna (9,5; 21 e 31 cm), vazão descendente de 10; 20 e 30 $mL\ min^{-1}$ e concentração inicial de 10; 20 e 30 $mg\ L^{-1}$ para a adsorção de Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} usando um adsorvente de ligação multimetálica quimicamente modificado em 5; 10 e 15 g empacotados. Na base da coluna, foram colocados 5 cm de esfera de vidro, e em 15 minutos, em coletados 10 mL do efluente, nas primeiras 4 horas, e depois em cada 30 minutos no resto do experimento. Em vazão de 10 $mL\ min^{-1}$ ($1,578\ m^3\ m^{-2}\ h^{-1}$), a capacidade de adsorção foi de 23,72 (Cd); 43,32 (Cu); 54,53 (Pb) e 19,36 $mg\ g^{-1}$ (Zn). Para a altura de 9,5 cm, o tempo de ruptura na BTC foi de 77; 48; 32 e 45 minutos, e na de 31 cm, foi de 172; 180; 150 e 105 min para Cd, Cu, Pb e Zn. Na altura de 31 cm houve mais sítios de ligação metálica disponíveis devido à superfície específica do adsorvente. Na concentração de metal de 10 $mg\ L^{-1}$, o tempo de ruptura foi de 281,6 (Cd); 279,2 (Cu); 171,0 (Pb) e 221,6 (Zn) minutos. Na concentração de 30 $mg\ L^{-1}$, foi de 127,5 (Cd); 158,3 (Cu); 94,1 (Pb) e 125 (Zn) minutos.

4.3.2.4. Vazão na camada filtrante

Maddodia et al. (2020) mostrou que a quantidade de adsorvatos removidos aumenta com a diminuição da vazão na remoção de Ni^{2+} . Vazão baixa promove maior tempo de contato e maior adsorção. O aumento da vazão, reduz o tempo necessário para que os pontos de avanço apareçam, indicando saturação rápida em vazão mais alta. Isso foi atribuído ao aumento na quantidade de adsorvato introduzido no sistema que, por vez, em altas taxas de fluxo, levando à saturação rápida.

Maddodia et al. (2020) usaram carvão ativado para remover Ni. Os parâmetros usados foram vazão (5 a 100 mL min^{-1}), concentração inicial (5 mg L^{-1}), pH (7), altura (30 cm) e temperatura (35°C). A remoção de Ni aumentou com a diminuição da vazão. Vazões baixas promove maior tempo de contato, e maior adsorção. Aumento da vazão reduziu o tempo, levando o aparecimento de tempo de ruptura e saturação mais rápida. O aumento da vazão de 5 para 100 mL min^{-1} , diminuiu o tempo de ruptura e de saturação de 185 (± 5) e 345 (± 5) minutos para 15 (± 5) e 230 (± 5) minutos. A capacidade de adsorção aumentou com o aumento da vazão, diminuindo a remoção de Ni.

4.3.2.5. Potencial hidrogeniônico na solução metálica

A adsorção metálica ocorre de forma eficiente em potencial hidrogeniônico (pH) da solução ácido, pois é um dos fatores significativos na microestrutura e textura dos poros. Em $\text{pH} > 8$, os grupos carboxilas removem os metais, quando o adsorvente é lignocelulósico, pois grupos fenólicos formam complexos com os metais pesados durante adsorção (GONZÁLEZ-GARCIA, 2018).

Basu et al. (2017) estudaram o potencial de adsorção da casca de pepino na sorção de Pb. Houve remoção de aproximadamente 90% nos primeiros 60 minutos, obedecendo à cinética de taxa de segunda ordem. O modelo de Langmuir mostrou-se o mais adequados no processo de adsorção, a pH 5 e a temperatura de 30°C. Na remoção de Zn, pH entre 2,5 e 5, a ligação de cátions de metais pesados é determinada pelo estado de dissociação do grupo ácido fraco. Em pH entre 5 e 7, existe um número maior de sítios negativos que são expostos e promovem maior adsorção, e acima de 7, ocorre precipitação e a capacidade de adsorção diminui. Em pH acima de 6, a remoção de Pb levar a polimerização, os experimentos devem ser conduzidos com pH 5 (REDDY et al., 2010).

O pH, matéria orgânica, presença de minerais de argila como Fe_2O_3 (hematita), FeO(OH) (goethita), Al_2O_3 (caulinita), MnO_2 e potencial redox são responsáveis pelo comportamento e mobilidade de metais pesados no solo, sendo pH e o potencial redox os mais relevantes, pois, além de afetarem diretamente as reações que ocorrem no meio, são também os principais fatores que controlam a disponibilidade dos metais pesados na solução do solo (PIERANGELI, 2007). Estudos feitos indicam que, pH baixo (< 4) dificultam a adsorção de metais pesados, e pH entre 5 e 7, há eficácia. em pH baixo, os grupos COOH retêm prótons, reduzindo a probabilidade da ligação

carregada positivamente. Em $\text{pH} > 4$, os ligantes de COO^- ionizados, atraem os íons Pb^{2+} carregados positivamente.

Maddodia et al. (2020) avaliaram a remoção de Ni^{2+} , variando o pH de 3 a 10. A remoção aumenta quando pH atingir 7 (valor ideal), mas depois diminui rapidamente com aumentos de pH. Em pH acima de 7, há precipitação de Ni^{2+} como sal que inibe a adsorção na superfície do carvão ativado. Elaigwu et al. (2009) avaliaram a adsorção de Pb em solução aquosa por carvão ativado preparado a partir de estrume de vaca. A maior remoção de Pb^{2+} foi em pH 2, diminuindo em pH 3, e mantendo-se constante entre pH 4 e 8. O comportamento de ligação sugere que os grupos COOH podem ser os responsáveis pela ligação do Pb^{2+} , uma vez que, a constante de ionização para vários grupos COOH varia entre 4 e 6 (HORSFALL & SPIFF, 2005).

4.3.2.6. Concentração do adsorvato na solução aquosa

Maina et al. (2016) avaliaram a remoção de metais usando moringa. Em baixa concentração de moringa, houve aumento na remoção, mas depois de um limite, qualquer aumento adicional na concentração resulta na redução de remoção de Zn, Mn, Fe, Cu e Cd. A remoção de Mg foi baixa devido à capacidade de carga limitada dos adsorventes à saturação de sítios de ligação pelo Mg, porque a concentração de Mg no adsorvente foi maior em comparação com demais metais.

Chaudhry et al. (2016a) usaram areia revestida com MnO_2 na concentração de 200–1000 $\mu\text{g L}^{-1}$ para remoção de Pb^{2+} e Zn^{2+} . A adsorção de Pb^{2+} diminuiu de 95 para 78,57% quando a concentração aumentou de 200 para 700 $\mu\text{g L}^{-1}$, tornando-se constante. Portanto, 700 $\mu\text{g L}^{-1}$ foi a concentração ótima de Pb^{2+} na dose de 8 g L^{-1} de MnO_2 . A adsorção de Zn^{2+} diminuiu de 96,42 para 87,50%, tornando-se constante a 800 $\mu\text{g L}^{-1}$. Aumentando a quantidade de MnO_2 , a diminuição da adsorção não foi significativa, sendo 800 $\mu\text{g L}^{-1}$ foi a concentração ótima de Zn^{2+} a dose de 8 $\mu\text{g L}^{-1}$ de MnO_2 . Elaigwu et al. (2006) investigou o efeito do adsorvente na remoção de Pb^{2+} da solução aquosa, variando a dosagem do adsorvente de 1 a 5 g. Para a dose de 5 g e concentração do metal de 625,4 mg L^{-1} , após o tratamento, a concentração no equilíbrio do metal foi de 0,14 mg L^{-1} , capacidade de adsorção de 625,26 mg g^{-1} e remoção de 99,98%.

4.3.2.7. Dose de adsorvente

Geralmente, a dosagem alta de adsorvente fornece locais de adsorção trocáveis mais ativos. No entanto, dose excessiva pode diminuir a capacidade de adsorção devido à interferência causada pela interação de sítios ativos do adsorvente (IFTEKHAR et al., 2018). Panda et al. (2017) usaram doses de 5; 10; 15; 20 e 25 g L^{-1} na remoção de Cr. O aumento da dose de adsorvente melhorou a superfície de contato das partículas adsorvente. O aumento da dose, aumentou a disponibilidade de

locais mais ativos para a adsorção, facilitando a penetração de íons metálicos nos locais de adsorção. Houve remoção de 100% para dose de 25 g L⁻¹ a pH 2 e concentração inicial de Cr⁶⁺ de 10 mg L⁻¹. A adsorção em dose de adsorvente acima de 20 g L⁻¹ não resultaram em mudanças na adsorção.

4.3.2.8. Temperatura e tempo de contato do adsorvato

Maina et al. (2016) observaram que, para remover Cd, Cu, Fe, Zn, Mg, Mn e Pb usando MO, a maior remoção foi alcançada dentro de 60 minutos. A eficiência de extração dos metais foi diretamente proporcional ao tamanho dos íons na ordem de Pb > Cd > Fe > Cu > Mn > Zn > Mg, com exceção para Cu e Mg. Marques et al. (2013) revelou que a remoção de Mn aumentou com o aumento no tempo de contacto antes deste alcançar o equilíbrio quando usado sementes de moringa como adsorvente. Menor tempo de interação para atingir o equilíbrio de adsorção indica a eficácia do adsorvente no processo de tratamento de água, menor tempo de contato é favorável, pois reduz o custo operacional e o tempo de operação (SHAFIQ et al., 2018).

Shabani et al. (2017) avaliaram a remoção de Fe, Mn, Cu e Cr em solução aquosa a temperaturas de 298,15; 318,15 e 338,15 K. A remoção de Fe²⁺, Mn²⁺, Cu²⁺ e Cr³⁺ aumentou com o aumento da temperatura. Chaudhry et al. (2016a) mostraram que a adsorção de Pb²⁺ aumentou de 22,20 para 77,80% e de Zn²⁺ de 24,55 para 87,05% quando o tempo de contato aumentou de 15 para 90 min. Aumentando o tempo de contato até 150 min, a adsorção aumentou, todavia, foi mais lenta. Portanto, 90 min foi considerado o tempo ideal para a remoção dos metais. Malouq et al. (2015) avaliaram a remoção de Cu e Ni. A capacidade de adsorção diminuiu com o aumento da temperatura para Cu e Ni a 1 g de moringa a 25 mg L⁻¹ de íons. Quando a temperatura aumentou para 70°C, a capacidade de remoção diminuiu em 70%, e em temperatura mais baixa, por exemplo, a 20°C a capacidade de remoção foi maior, ficando em 90%.

4.3.2.9. Aplicação da coluna de solo na remoção de metais

Jalali e Latifi (2016) estudaram a adsorção competitiva de Cd, Ni e Zn em colunas de solo em Hamedan, oeste do Irã, e identificaram que a lixiviação dos metais foi controlada por reações de troca iônica e complexação na superfície. Tan et al. (2015) estudaram a interação de Cr (III) e Cr (VI) no biochar e descobriram que os grupos funcionais na superfície do biochar tiveram pouca influência na adsorção, sem alteração significativa antes e depois do equilíbrio de adsorção. Chung et al. (2015) usaram zeólito revestido com Fe₂O₃ para a remoção de metais. A ordem de remoção foi de Pb > Cu > Cd > Cr > Zn. Foi usado uma coluna de 2,5 cm de diâmetro interno imbutidas com esfera de vidro para fornecer um fluxo uniforme. Foram usados 40 g de zeólito empacotados em 12 cm. A

concentração inicial dos metais foi 5 mg L^{-1} , bombeada coluna baixo por uma bomba a velocidade de percolação de $0,52 \text{ m h}^{-1}$, volume de leito de $0,038 \text{ L}$ e tempo de contato da coluna vazio de $11,5 \text{ min}$.

Sizirici et al. (2019) usaram filtros modificados enriquecidos com Fe_2O_3 e verificaram remoção de 90% da turbidez, 99% de Cu, 99% de Zn, 96% de Ni, 93% de Fe^{2+} , 49% de DQO, 50% carbono orgânico total a $24 \pm 2^\circ\text{C}$. O diâmetro interno do filtro foi de $3,81 \text{ cm}$ e altura de 55 cm . O filtro consistiu em 4 cm de cascalho, 4 cm de cascalho granulado revestido com Fe_2O_3 ($2,36 \text{ mm}$ de textura), 2 cm de areia grossa e 40 cm de areia fina de (d_{10} de $0,297 \text{ mm}$ e d_{60} de $0,6 \text{ mm}$), sendo colocado em cada camada de 5 cm tubos coletores de $1,27 \text{ cm}$ de diâmetro interno. A carga hidráulica foi mantida em 4 cm . A porosidade da areia foi de $0,26$, vazão de 15 mL min^{-1} para filtro cascalho revestido com Fe_2O_3 e 20 mL min^{-1} para o controle (MBSF).

Maddodia et al. (2020) usam a carvão ativado para remover Ni^{2+} em coluna de leito fixo contínua. Os parâmetros analisados foram vazão de 5 mL min^{-1} , pH 7; concentração inicial de 5 mg L^{-1} , temperatura de 35°C , coluna de 6 cm de diâmetro interno e 40 cm de altura. Os resultados mostraram remoção de $99,0\%$ de Ni^{2+} . Tasharrofi et al. (2020) usaram diferentes camadas de areia de 7-12; 12-20; 20-40 e 80-120 mesh para a remoção de Cd. A última camada da coluna foi de algodão para assegurar o substrato e o adsorvente. A vazão da bomba peristáltica foi de 5 mL min^{-1} na direção ascendente. A concentração de Cd foi de 50 mg L^{-1} . Houve remoção de $42,5 \text{ mg L}^{-1}$ de Cd em afluente de 400 mL de volume da amostra.

4.4. Dinâmica de soluto na coluna de solo

4.4.1. Convecção/advecção/fluxo de massa

Processo no qual os solutos são transportados seguindo o fluido (água) em resposta ao gradiente hidráulico (WANG et al., 2022), não ocorrendo mudanças na concentração dos elementos dissolvidos (íons, molécula, etc), pois movimentam-se juntamente com a água a uma velocidade igual à velocidade de percolação (RADCLIFFE & SIMUNEK, 2010). A equação 18 é do fluxo advectivo.

$$J_c = q C \quad (18)$$

Em que: J_c = densidade de fluxo advectivo ($\text{M L}^{-3} \text{ T}^{-1}$); q = densidade de fluxo (L T^{-1}); C = concentração do soluto na fase líquida do solo (ML^{-3}).

4.4.2. Difusão molecular

Transporte de soluto devido a um gradiente de concentração, indo das áreas de maior as de menor concentração, dependendo da velocidade do fluxo da água. Ocorre nas fases líquida e gasosa, devido à agitação térmica provocada pela colisão das moléculas no fluido que promove o fenômeno da difusão sob efeito do movimento Browniano (AGBENYEKU et al., 2017).

A densidade do fluxo difusivo é expressa pela equação 19. O sinal negativo indica o movimento de maior concentração a menor, e se estabelece pela primeira lei de Fick: 1) baseia-se na equação linear e, mesmo que os valores de concentração entre dois pontos sejam distintos, o fluxo das partículas na direção de x será proporcional ao gradiente da concentração das partículas; 2) o fluxo de um soluto não depende do outro, não havendo acoplamento (FONSECA NETO, 2007).

$$J_D = -D_o \frac{\partial C}{\partial Z} \quad (19)$$

Em que: J_D = fluxo difusivo do soluto ($M L^{-2} T^{-1}$); D_o = coeficiente de difusão molecular na água pura ($L^2 T^{-1}$); x = distância percorrida pelo íon no solo (L).

Na fase líquida do solo, o D_s é geralmente menor que D_o (HILLEL, 1980) porque que: a fase líquida geralmente ocupa somente uma fração do volume do solo, sendo que, no estado de saturação, esse volume é igual a porosidade do solo; segunda, os poros do solo são tão tortuosos que o comprimento do caminho percorrido pelo soluto na solução do solo é, significativamente, maior que uma aparente linha reta a ser percorrida pelo soluto em um meio contendo apenas água (REICHARDT, 1996). No solo não saturado, há decréscimo da umidade, e a fração do volume disponível na fase líquida diminui, enquanto a tortuosidade aumenta. Se a umidade (θ) e a tortuosidade forem os únicos fatores afetando o D_s , esta pode ser definida pela equação 20.

$$D_s = \tau D_o = \frac{\sqrt[3]{\theta^7}}{\theta_s^2} D_o \quad (20)$$

Em que: D_s , D_o = coeficiente de difusão no solo e molecular na água pura ($L^2 T^{-1}$); τ = tortuosidade (-); θ , θ_s = umidade volumétrica determinada e saturada ($L^3 L^{-3}$).

O fluxo difusivo no solo é expresso pela equação 21. A umidade foi introduzida para se ter o fluxo difusivo em massa de soluto que passa por unidade de área e de tempo, mas também, porque a geometria do solo tende a decrescer o D_s em solo não-saturados com conteúdo de argila.

$$J_m = -\theta D_s \frac{\partial C}{\partial x} \quad (21)$$

Em que: J_m = fluxo difusivo de soluto ($M L^{-2} T^{-1}$); D_s = coeficiente de difusão no solo ($L^2 T^{-1}$); C = concentração do soluto na solução do solo ($M L^{-3}$); x = distância do íon no solo (L).

4.4.3. Dispersão mecânica

Mistura que ocorre a partir do espalhamento do soluto nos vazios do solo durante a advecção, causado pelo movimento do fluido em relação à direção do fluxo médio em razão da variação de velocidade em magnitude e direção no espaço dos vazios. A dispersão que ocorre no sentido do fluxo

denomina-se longitudinal, onde é mais forte na direção do fluxo, e na direção perpendicular, transversal, nas direções normais ao fluxo, e estão associadas à velocidade de percolação nos poros e a dispersividade (SILVEIRA, 2014). A equação 22 representa D_m .

$$D_m = \lambda v^n \quad (22)$$

Em que: D_m = coeficiente de dispersão mecânica ($L^2 T^{-1}$); λ = dispersividade do meio (L); v = velocidade de percolação no meio poroso ($L T^{-1}$); n = constante empírica igual a 1.

O menor valor D_m em relação a uma solução livre pode ser explicada pela tortuosidade e umidade volumétrica. A primeira propriedade indica razão entre a distância atualmente percorrida por uma molécula de água em um trajeto tortuoso e a diferença em uma linha reta entre os extremos desse trajeto; é adimensional, variando de 0 a 1, sendo 1 para ambiente sem nenhum tipo de interferência física do meio (REICHARDT & TIMM, 2020). Ao contrário da difusão molecular, que ocorre em condições estáticas, a dispersão mecânica ocorre em condições dinâmicas, isto é, quando há movimento na solução. Fluxo dispersivo de solutos é dado pela equação 23.

$$J_h = -\theta D_m \frac{\partial C}{\partial x} \quad (23)$$

Em que: J_h = fluxo dispersivo ($M L^{-2} T^{-1}$); D_m = coeficiente de dispersão mecânica ($L^2 T^{-1}$); C = concentração do soluto ($M L^{-3}$); x = altura percorrida pelo íon (L).

4.4.4. Dispersão hidrodinâmica

A tendência pelo qual soluto tem em se misturar com água e se espalhar em nível macroscópico além do volume que ele ocuparia, em resultado da dispersão e difusão chama-se *dispersão hidrodinâmica* (CAREY et al., 2018). A dispersão hidrodinâmica também pode ser explicada por: a) nem todos os poros tem o mesmo tamanho e poros com diâmetro largo tem velocidade média maior; b) nem toda as formas aerodinâmicas são paralelas à direção do fluxo de água causam diferenças em comprimento de caminho e velocidade, pois poros interconectados afetam a velocidade de soluto; c) dentro de cada poro, a velocidade não é uniforme, tendo uma velocidade com uma distribuição parabólica, velocidade zero na parede e máxima no centro dos poros (RADCLIFFE & SIMUNEK, 2010). Em razão dos coeficientes de difusão e dispersão mecânica apresentarem efeitos macroscopicamente semelhantes são, frequentemente, considerados aditivos, resultando na equação 24, que é coeficiente de dispersão hidrodinâmico.

$$D_h = D_m + D_s \quad 24$$

Em que: D_h = coeficiente de dispersão hidrodinâmico; D_m = coeficiente de dispersão mecânica; D_s = coeficiente de difusão molecular na solução do solo ($L^2 T^{-1}$)

Em solo com velocidade de percolação, a difusão controlará a dispersão, negligenciando, assim, a difusão molecular, ou seja, o D_s será excluído da equação 24, ficando o D_m igual a D_h , que varia linearmente com a velocidade de percolação no meio poroso. Em caso oposto, ocorrer em solos muito permeáveis ou em aquíferos, onde dispersão mecânica (FONSECA NETO, 2007). A dispersividade transversal tende a aumentar à medida que a escala de migração do contaminante aumenta, devido a heterogeneidade vertical (CAREY et al., 2018). O transporte de solutos no solo (J_s) é determinado pela soma das componentes difusivo, advectiva e dispersivo. Essa combinação das componentes é representada pela equação diferencial de primeira ordem (Eq. 25), em que, o sinal negativo no segundo membro indica movimento do soluto contra o gradiente de concentração.

$$J_s = -\theta D \frac{\partial C}{\partial x} + q C \quad (25)$$

4.4.5. Equação de advecção-dispersão

As equações de difusão, dispersão e advecção descrevem o transporte de solutos em condições de fluxo estacionário, o fluxo transiente (velocidade e concentração variam com tempo). A Figura 8 mostra o fluxo de massa em um volume controle.

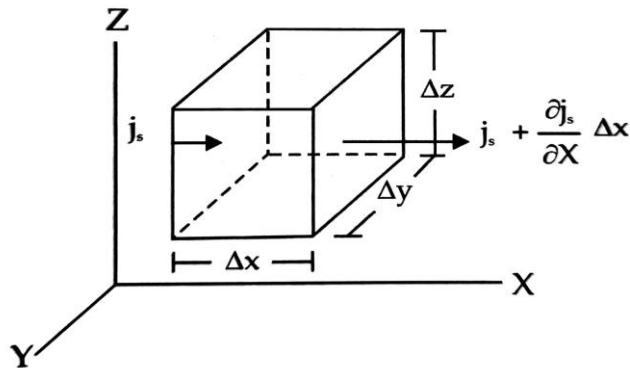


Figura 8. Volume-controle ilustrando o balanço de massa na direção x.
De Jong Van Lier (2010).

Considerando que o fluxo de soluto (J_s , Eq. 25) move-se pelo volume controle, limitado por seis lados de um cubo, na direção x por unidade de área tempo, a quantidade de massa que entra (M_e) no controle pela face esquerda é dada pela equação 26, e a quantidade de massa que sai (M_s) pela face oposta, pela equação 27 (DE JONG van LIER, 2010). A mudança na quantidade de soluto dentro do volume-controle por unidade de tempo e na direção x é dado pela equação 28. Substituindo a equação 25 na equação 28, está torna-se 29.

$$M_e = J_s \Delta y \Delta z \quad 26$$

$$M_s = \left[J_s + \left(\frac{\partial J_s}{\partial x} \Delta x \right) \right] \Delta y \Delta z \quad 27$$

$$M_e - M_s = J_s \Delta y \Delta z - \left[J_s + \left(\frac{\partial J_s}{\partial x} \Delta x \right) \right] \Delta y \Delta z = - \frac{\partial J_s}{\partial x} \Delta x \Delta y \Delta z \quad 28$$

$$M_e - M_s = - \frac{\partial}{\partial x} \left(-D\theta \frac{\partial C}{\partial x} + qc \right) \Delta x \Delta y \Delta z = \left(D\theta \frac{\partial^2 C}{\partial^2 x} - q \frac{\partial C}{\partial x} \right) \Delta x \Delta y \Delta z \quad 29$$

Desconsiderando a fase gasosa, e C (ML⁻³) sendo a concentração do soluto na fase líquida, a quantidade de massa de soluto armazenado dentro do volume-controle é $(\theta C - \rho_s S) \Delta x \Delta y \Delta z$ (Eq. 30), que é a taxa de variação da massa de soluto por unidade de tempo dentro de volume controle.

$$\frac{\partial}{\partial t} [(\theta C - \rho_s S) \Delta x \Delta y \Delta z] = \frac{\partial (\theta C - \rho_s S)}{\partial t} \Delta x \Delta y \Delta z \quad 30$$

Pelo princípio de continuidade ou de conservação da massa, a massa de soluto transferida para dentro do volume-controle menos a massa de soluto que sai do volume-controle por unidade de tempo, equivale à variação em massa de soluto dentro do volume-controle na unidade do tempo. Igualando os segundos membros das equações 29 e 30, têm-se a equação 31.

$$\frac{\partial}{\partial t} (\theta C + \rho_s S) = \left(D\theta \frac{\partial^2 C}{\partial^2 x} - q \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad 31$$

Analiticamente, usa-se a relação entre concentrações adsorvidas e a solução. Em condições isotérmicas e soluções diluídas, os valores de C e S são linearmente relacionados, $S = K_d C$. Substituindo essa relação na equação 31, deixando em evidências C, dividindo a membro a membro por θ , considerando fluxo permanente (θ e q constantes), meio poroso uniforme e isoterma linear em perfil homogêneo de solo saturado, a equação 31 reduz-se a 32, da qual obtém-se o R (Eq. 33).

$$\frac{\partial}{\partial t} C \left(1 + \frac{\rho_s K_d}{\theta} \right) = \left(D \frac{\partial^2 C}{\partial^2 x} - \frac{q}{\theta} \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad 32$$

$$R \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial^2 x} - v \frac{\partial C}{\partial x}$$

$$R = \frac{v}{v_r} = 1 + \frac{\rho_s K_d}{\theta} \quad 33$$

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} = \left(\frac{C_0 - C_e}{C_e} \right) \frac{V}{M} \quad 34$$

Em que: C, C_e = concentração do soluto na solução do solo e no equilíbrio (ML⁻³); x = altura percorrida pelo íon (L); t = tempo (T); D = coeficiente de dispersão (L² T⁻¹); v, v_r = velocidade de percolação e de adsorção do soluto nos poros do solo (L T⁻¹); R = fator de retardamento (-); V = volume do eluente (L); M = massa do adsorvente (M)

O K_d (Eq. 34) é um parâmetro usado em muitos modelos matemáticos, sendo definido como a razão entre a quantidade de soluto sorvido por uma unidade de massa da fração sólida do solo, sendo

utilizado para comparar as capacidades de absorção de diferentes solos ou materiais para um determinado íon, quando medido nas mesmas condições experimentais (ALLOWAY, 1995a). Valores elevados de K_d indicam que o metal foi retido pela fase sólida por meio de reações de sorção, enquanto valores baixos de K_d indicam que uma grande fração do metal permanece em solução, ou seja, menor solubilidade (PARK et al., 2016). O K_d depende das características do solo, atividade biológica, potencial redox, pH, composição mineralógica e teor de matéria orgânica, que variam de acordo com o tipo de solo e as condições agrícolas (BLANCO RODRÍGUEZ et al., 2018).

4.4.6. Condições iniciais e de contorno

A condição inicial representa a concentração no interior da região em estudo no tempo inicial $t = 0$. As condições de contorno descrevem as condições do transporte do soluto no limite da região estudada. Na condição inicial (Eq. 35), no instante inicial $t = 0$, em qualquer ponto do domínio, a concentração é nula (CAVALCANTE, 2017). Na primeira condição de contorno (Eq. 36), a concentração na entrada da fonte contaminante em qualquer instante de tempo será igual à concentração inicial $C_i(x)$. A segunda condição de contorno (Eq. 37), para regiões semi-finitas, estabelece que o soluto se desloca a uma distância suficientemente grande em um determinado tempo, sua concentração será nula, caracterizando o efeito do mecanismo de dispersão. A equação 39 representa a condição de contorno na saída de uma coluna finita.

$$C(x, t) = C_i(x) \quad x \geq 0, t = 0 \quad (35)$$

$$C(x, t) = C_0 \quad x = 0, t \geq 0 \quad (36)$$

$$\frac{\partial C}{\partial x}(\infty, t) = 0 \quad t \geq 0 \quad (37)$$

4.4.7. Solução analítica da ADE para o modelo CXTFIT

A solução analítica da ADE para o CXTFIT em meio poroso homogêneo, saturado com as condições iniciais e de contorno, predizendo corretamente a BTC em colunas finitas a partir de dados de concentração do soluto obtidos experimentalmente, considera que a seção de saída da coluna não interfere no escoamento a montante (DE JONG van LIER, 2010). No cálculo da equação 38 são empregadas funções-erro (*erf*) e erro complementar (*erfc*). Sua expressão analítica (Eq. 39) é uma integral complexa, sendo preferível, ao calcular o seu valor, valores tabulados em planilha. As equações 40 e 41, respectivamente, representam as condições nas quais se deve calcular o *erfc* (β).

$$\begin{aligned} \frac{C}{C_0} = \frac{1}{2} \left[\operatorname{erfcfc} \left(\frac{Rx - vt}{\sqrt{4DRt}} \right) - \left(1 + \frac{vx}{D} + \frac{v^2t}{DR} \right) e \left(\frac{vx}{D} \right) \operatorname{erfcfc} \left(\frac{Rx + vt}{\sqrt{4DRt}} \right) \right] \\ + 2 \left(\frac{v^2t}{\pi DR} \right)^{1/2} e \left[-\frac{(Rx - vt)^2}{4DRt} \right] \end{aligned} \quad (39)$$

$$\operatorname{erfc}(\beta) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^Z e^{-t^2} dt = 1 - \operatorname{erf}(\beta) \quad (40)$$

$$\beta > 0 \rightarrow 1 - \operatorname{erf}(\beta) \quad (41)$$

$$\beta < 0 \rightarrow 1 + \operatorname{erf}(\beta) \quad (42)$$

Em que: $\operatorname{erfc}(\beta)$ = função-erro complementar; x = altura da coluna (L); R = fator de retardamento (-); v = velocidade de percolação nos poros ($L T^{-1}$); t = tempo (T); D = coeficiente de dispersão ($L^2 T^{-1}$); C_o e C = concentração inicial e final (ML^{-1}); $\operatorname{erfc}(\beta)$ = função erro complementar.

4.5. Parâmetro de transporte de solutos no solo

4.5.1. Número de Peclet

O número de Peclet (P) (Eq. 43 e 44) é uma medida adimensional utilizada para quantificar a dispersão hidrodinâmica em meio poroso pelo mecanismo de transferência de solutos no solo (convecção-dispersão-difusão) (GONÇALVES, 2007), causado pela velocidade de advecção e velocidade difusão molecular. Quanto à natureza dos processos físicos, $P > 10$, fluxo advectivo; $P < 10$, fluxo difusivo, $0 < P < 10$, fluxo difusivo-advectivo (MARTINEZ et al., 2010; ANDRADE et al., 2014).

$$P_L = \frac{vL}{D} \quad (43)$$

$$P_{dp} = \frac{v d_p}{D} \quad (44)$$

Em que: D = coeficiente de dispersão ($L^2 T^{-1}$); L = altura da coluna (L); v = velocidade de percolação ($L T^{-1}$); d_p = diâmetro dos grãos (L); P_{dp} , P_L = número de Peclet (-).

4.5.2. Fator de retardamento

O fator de retardamento (R, Eq. 33), adimensional, representa a defasagem entre a velocidade de percolação nos poros do solo e a velocidade de adsorção do adsorvato entre a fase líquida e sólida do solo (MATOS, 1995). Em meio poroso não saturado, aplica-se a isoterma linear, e admite-se que a velocidade de percolação nos poros é constante no espaço e no tempo.

Os valores de R são analisados da seguinte forma: a) $R < 1$, dispersão do soluto no perfil de solo, meio poroso não reativo, ou seja, exclusão iônica, deslocando-se para a esquerda a BTC (Figura 9) para $R < 1$, $VP < 1$; b) $R > 1$, adsorção do soluto no solo (dispersão transversal ou meio poroso reativo), deslocando-se a BTC à direita, isto é, sua inflexão ocorre a $VP > 1$; c) $VP = R = 1$, dispersão longitudinal, o soluto não interage com o solo ou meio poroso não reativo (van GENUCHTEN et al., 2012). Os valores de R são obtidos numericamente pelo modelo CXTFIT do programa STANMOD,

para prever o transporte de metais pesados e poluentes orgânicos (IQBAL et al., 2016) através de ADE em equilíbrio convencional; ADE em não equilíbrio e modelo de tubo de fluxo estocástico.

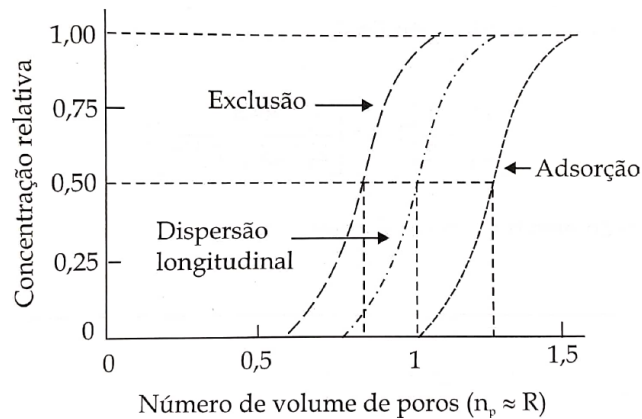


Figura 9. Breakthrough curves para diferentes condições de soluto em coluna de solo

Fonte: De Jong van Lier (2010); Kirkham (2014)

4.5.3. Coeficiente de dispersão e dispersividade no solo

O coeficiente de dispersão hidrodinâmica (D) indica a capacidade do solo em reter soluto à medida em que a velocidade de percolação avança no perfil do solo (ENGLER, 2008). A dispersão hidrodinâmica pode ser definida como a medida das flutuações espaciais da concentração de um soluto induzida por efeitos hidrodinâmicos sobre um conjunto de elementos fluidos que constituem o meio poroso. Essas flutuações espaciais de concentração pontual são causadas pelas perturbações da velocidade do soluto ao atravessar a complexa topologia do meio poroso (CHANDRA et al., 2019).

Na Figura 11 são apresentadas as BTC para as situações de fluxo de soluto em uma coluna de solo, considerando os processos de dispersão e difusão com exclusão; dispersão e difusão somente; e dispersão e difusão com adsorção, onde para $C/C_0 = 0,5$, ocorre $VP < 1$, $VP = 1$ e $VP > 1$, respectivamente. Na dispersão, as BTCs são mais verticalizadas, com maior declividade, indicando baixa dispersão–difusão do soluto no meio (BRESLER et al., 1982); BTCs mais horizontais, menor declividade e elevada dispersão–difusão do soluto no meio. Maior D , menor inclinação, alargamento da faixa de mistura no perfil do solo, fazendo C/C_0 baixos, para acréscimos no VP (NIELSEN & BIGGAR, 1962). Com o D (Eq. 45) e velocidade de percolação nos poros, estima-se a magnitude da dispersividade do soluto no solo (Eq. 46).

$$D = \frac{vL}{P} \quad (45)$$

$$\lambda = \frac{D}{v} \quad (46)$$

Em que: v = velocidade de percolação nos poros ($L T^{-1}$); P = número de Peclet (-); R = fator de retardamento (-); λ = dispersividade (L).

4.5.4. Número de volume de poros

O volume dos poros (Eq. 47) é amplamente usado no movimento de solutos pelo solo verificar mudanças de concentração de soluto na saída da coluna de solo (KIRKHAM, 2014). O número de volume de poros (VP, Eq. 48) representa existência ou não de interações do soluto com o solo, ou seja, quantas vezes o conteúdo de fluido da coluna foi deslocado pelo fluido afluente (SIMUNEK et al., 2018). Para $C/C_0 = 0,5$ e $VP = 1$ (Figura 11), o soluto não interage com a fração coloidal do solo, resultando no ponto de inflexão da BTC. Para $VP > 1$, a BTC desloca-se à direita, onde parte do soluto é adsorvida, $R > 1$ (NIELSEN & BIGGAR, 1962).

$$V_p = \alpha V \quad (47)$$

$$VP = \frac{Qt}{V_p} = \frac{qt}{\alpha L} = \frac{vt}{L} = p \frac{V_c}{V_p} \quad (48)$$

Em que: V_p = volume de poros (L^3); V_c = volume coletado no tempo t (L^3); p = número de pontos coletados (-); α = porosidade ($L^3 L^{-3}$); VP = número de volumes de poros (-); t = tempo acumulado de coleta de efluentes (T); Q = vazão ($M T^{-1}$); L = altura da coluna (L); v = velocidade de percolação nos poros ($L T^{-1}$); q = densidade de fluxo ($L T^{-1}$); V = volume da coluna vazia (L^3)

4.5.5. Breakthrough curve em coluna de solo

A *breakthrough curve* (BTC) expressa a relação entre C/C_0 (concentração relativa) e VP , sendo C e C_0 a concentração final e inicial na solução. No entanto, observações experimentais (em testes de laboratório ou experimentos in-situ) mostram que as curvas de ruptura reais seguem a forma em S conforme mostrado com a linha sólida na Figura 10. Isso significa que as partículas de soluto tendem a se espalhar enquanto se movem por advecção com o fluxo de água (HASANZADEH et al., 2016). Na Figura 10 pode-se observar a distribuição de adsorvato na coluna em quatro etapas, indicadas pelas linhas verticais (C_1/C_0 ; C_2/C_0 ; C_3/C_0 e C_4/C_0).

Inicialmente, a massa de adsorvente remove o adsorvato da solução, reduzindo a C da coluna à medida que a água residual avança. Na primeira etapa (C_1/C_0), a solução efluente não tem soluto, mas a camada inicial que recebe a solução afluente à coluna fica saturada, originando a zona de transferência de massa. Na segunda etapa (C_2/C_0), parte da coluna está saturado com o soluto, mas a $C = 0$. Na terceira etapa, C_3/C_0 , a zona de adsorção alcança a parte final da coluna, aumentando a concentração do soluto no efluente, e o sistema inicia a sua ruptura. Na quarta etapa (C_4/C_0), a concentração do soluto no efluente aumenta rapidamente quando a zona de adsorção passa através da parte final da coluna, e $C/C_0 = 1$ (ponto de saturação).

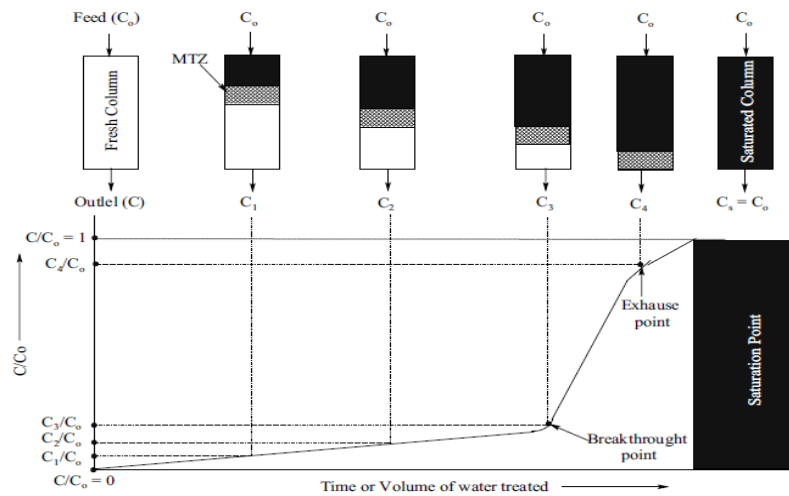


Figura 10. Breakthrough curves em coluna de solo

Fonte: Patel (2019)

4.6. Modelagem de movimento de água e solutos no solo

4.6.1. Modelo STANMOD

O STANMOD (*STudio of Analytical MODEls*) é um *software* criado pelo laboratório de salinidade dos Estados Unidos e Universidade de Califórnia com código: CXTFIT, CFITM, CFITM, SCREEN, CHAIN, 3DADE e N3DADE, agrupados em: (1) simples aplicação, (2) simulação estocástica, (3) aplicação de pesquisa e (4) estimativa de parâmetros (van GENUTCHEN, 2014).

Os modelos de aplicação simples (3DADE, CFITM, CHAIN, SCREEN) usam entrada convencional para realizar cálculos determinísticos de transporte de solutos pela ADE padrão com equilíbrio particionado. O código 3DADE (LEIJ & BRADFORD, 1994) é para avaliar soluções analíticas para duas e três dimensões em problema de transporte de solutos em condições de equilíbrio. O código CFITM (van GENUCHTEN, 1980) é para prever ou analisar dados de soluto medidos em BTC em termos da ADE unidimensional, enquanto que CHAIN (van GENUCHTEN, 1985) analisa o transporte de soluto envolvendo reações sequenciais em decaimento de primeira ordem. O SCREEN (JURY et al., 1983) avalia o comportamento do modelo para descrever a degradação e o transporte de compostos orgânicos aplicados no solo. O CFITM (van GENUCHTEN, 1981) é usado para analisar dados obtidos em coluna de efluente, físico ou químico sem equilíbrio. O N3DADE (LEIJ & TORIDE, 1997) fornece soluções para advecção em um, duas ou três dimensões de dispersão sob as condições de partição sem equilíbrio.

O CXTFIT (TORIDE et al., 1995) (grupo de simulação estocástica) permite prever e analisar o transporte com e sem equilíbrio no tempo e/ou espaço pela análise probabilística de transporte de solutos em coluna. É usado para estimar os parâmetros de transporte de solutos de um

solo pelo método de otimização não-linear dos mínimos quadrados, usando ADE a partir de concentrações obtidas em laboratório (problema inversa) ou prever a concentração de solutos (problema direta) em várias condições iniciais e de contorno (SIMUNEK et al., 1999b).

4.6.2. Modelo HYDRUS-1D

O HYDRUS-1D foi desenvolvido pelo Departamento Ciências Ambientais da Universidade da Califórnia em Riverside para simular o movimento unidimensional de água, calor, solutos, vírus, e transporte de substâncias químicas emergentes (pesticidas e fumegantes), envolvendo reações de decaimento de primeira-ordem em solos heterogêneos, saturados e não saturados (ŠIMŮNEK et al., 2008b; SPURLOCK et al., 2013ab; WANG et al., 2021). O fluxo de água é descrito pela equação de Richards (Eq. 15), o qual considera que a fase gasosa desempenha uma função insignificante no processo de fluxo líquido e que o fluxo de água devido ao gradiente térmico pode ser negligenciado (SIMŮNEK et al., 2009).

O HYDRUS usa modelos analíticos de Brooks-Corey-Burdine e van Genuchten-Mualem para descrever as propriedades hidráulicas e prever os parâmetros de retenção de água no solo (AN & NOH, 2014). Além disso, incorpora o fenômeno da histerese e o crescimento da raiz, simulado por meio de uma função de crescimento logístico, enquanto a absorção de água da raiz simulado como uma função do estresse de água e salinidade (ŠIMŮNEK et al., 2013). É usado para simular interações em situações de não equilíbrio entre a solução (c) e a concentração adsorvida (s), e interações de equilíbrio entre a solução (c) e as concentrações de gás (g) do soluto no solo.

5. MATERIAIS E MÉTODOS

Para avaliar a influência da camada filtrante do solo e pó de sementes de *Moringa oleifera* na advecção e dispersão de Ni, Pb, Zn e Cu em ensaios de coluna saturada foi feita: a) caracterização físico-químico e mineralógica do solo; b) elaboração das BTCs pelo ajuste numérico em CXTFIT para obtenção dos parâmetros de transporte (P , R , K_d , D , λ) na mobilidade multimetalica em coluna saturada preenchida individualmente com solo e doses de *Moringa oleifera*; c) simulação de perfis de umidade, frente de molhamento e concentração no HYDRUS-1D; d) seletividade do solo na adsorção monometálica. Na Figura 11, pode-se visualizar o fluxograma simplificado das fases do estudo.

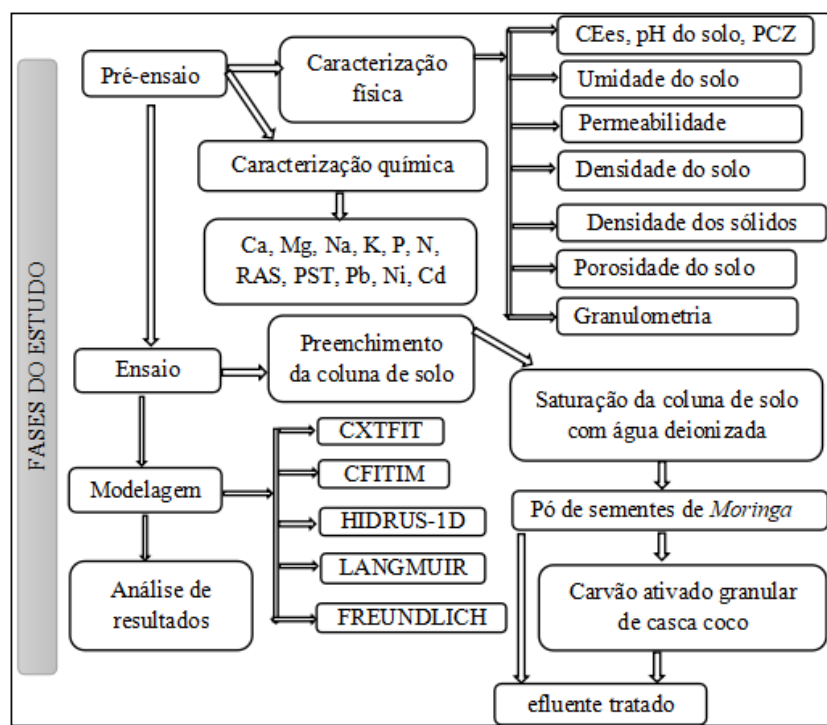


Figura 11. Fluxograma simplificado das fases do estudo.

Fonte: Autor (2022)

5.1. Descrição da área de estudo

O solo utilizado no estudo foi coletado no Instituto Federal de Pernambuco (IFPE), município de Belo Jardim, Pernambuco, localizado na mesorregião agreste e na microrregião do vale do Ipojuca, sendo limitado à norte pelos municípios de Jataúba e Brejo da Madre de Deus; à Sul, pelos municípios de São Bento do Una e Sanharó; à Leste, pelo município de Tacaimbó, e a Oeste, pelo município de Pesqueira (Figura 12). A sede dista a 181,5 km da capital (Recife), com coordenadas geográficas 08°20'08" (latitude sul) e 36°25'27" (longitude oeste), altitude aproximada de 608 m. Segundo a classificação climática de Köppen-Geiger, apresenta um clima tropical com estação seca (As). Na

Figura 12, é apresentado o mapa do Estado de Pernambuco no qual está inserido o município de Belo Jardim e os pontos de coleta, e na Tabela 8 a contaminação da água e solo no mesmo município. Ao longo da bacia, predominam Neossolos (33,96% de 1166,10 km²), Planossolos (31,32% de 1075,60 km²), Argissolos (26,19% de 899,22 km²), Latossolo (4,51% de 154,93 km²) e Gleissolo (3,01% de 103,40 km²) (CPRH, 2019), sendo usado o Latossolo e Neossolo no empacotamento das colunas no experimento. Esses solos são oriundos da grande diversidade de ambientes, climas, formações vegetais, tipos de rochas e conformações do relevo (MARQUES et al., 2014).

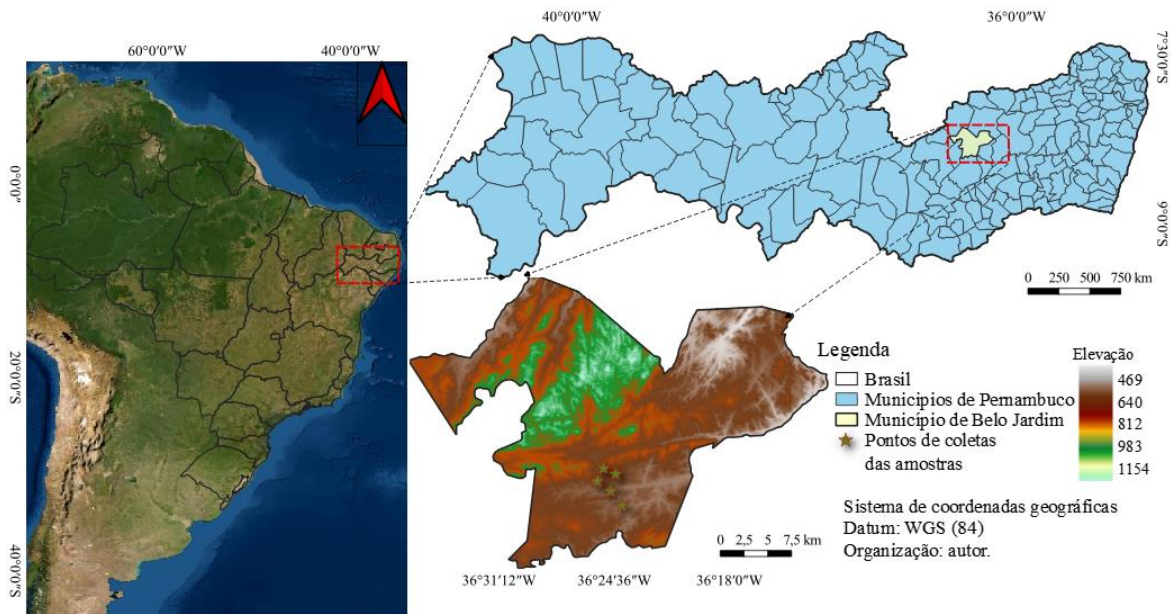


Figura 12. Localização dos pontos de coleta das amostras de solo e água em Belo Jardim.

Tabela 8: Concentração de metais na água e solo no município de Belo Jardim

Referências	Água (mg L ⁻¹)		Solo (mg kg ⁻¹)		
	Pb	Pb	Ni	Zn	Cu
Silva (2012)	0,015 – 34,77	124,5 – 2 76	0,5 – 24	0,5 – 1,0	10 – 108
Paiva (2005)	0,04	21 – 245	-	-	-
Mota Filho (2006)	0,02 – 4,28	-	-	-	-

5.2. Avaliação da camada filtrante, tipo de solo e pH na remoção de metais pesados

5.2.1. Local de procedimento experimental

As amostras indeformadas de solos foram coletadas no Instituto Federal de Pernambuco, município de Belo Jardim, usando anéis volumétricos e blocos parafinados até camada de 0–30 cm (Figura 13). As classes de solos correspondentes de acordo com o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (SANTOS et al., 2013) foram: Latossolo vermelho-amarelo (LVa, 08°18'57" de latitude sul,

36°25'15" de longitude oeste, e 640 m de elevação); Neossolo regolítico (NR, 08°19'08" de latitude sul, 36°24'54" de longitude oeste, 650 m de elevação). As amostras deformadas, em triplicata, foram acondicionadas em sacos plásticos, etiquetados e encaminhadas ao Laboratório de Mecânica do Solo da UFRPE (08°01'06" de latitude sul e 34°56'49" de longitude oeste, e 6 m de elevação) para análise granulométrica. As amostras deformadas foram secas em TFSA, trituradas e homogêneas para passar por uma peneira de 2 mm e armazenadas em sacos plásticos a temperatura ambiente para caracterização físico-química e ensaio em coluna saturada.



Latossolo vermelho-amarelo Neossolo regolítico

Figura 13. Coleta de amostras indeformadas de solo na camada de 0-30 cm.

5.2.2. *Densidade do solo*

A densidade do solo (Eq. 49) foi determinada pelo método de cilindro volumétrico descrito por Teixeira et al. (2017). A massa contida no cilindro volumétrico foi transferida para um recipiente de massa conhecida, e colocada para secar em estufa a 105°C por 48 horas. Em seguida, a amostra foi retirada, deixando-se esfriada em dessecador e pesada.

$$\rho = \frac{m_s}{V} \quad (49)$$

Em que: ρ = densidade do solo (ML^{-3}); m_s = massa dos sólidos (M); V = volume cilindro (L^{-3})

5.2.3. *Densidade de sólidos e porosidade*

A densidade dos sólidos (Eq. 50) foi determinada pelo método do balão volumétrico descrito por Teixeira et al. (2017). Pesou-se 20 g de solo de TFSA e secou a estufa a 105°C por 24 horas. Em seguida, as amostras foram esfriadas e novamente pesadas para obter a massa seca a ser transferida no balão aferido de 50 mL. Adicionou-se álcool etílico até cobrir a amostra, e agitou-se o balão para eliminar bolhas de ar, e deixou-se em repouso por meia hora. Prosseguiu-se com a adição do álcool até completar o volume do balão aferido. Com a densidade do solo e de sólidos, calculou-se a porosidade do solo (Eq. 51).

$$\rho_s = \frac{m_s}{V_s} = \frac{m_s}{V_T - V_u} \quad (50)$$

$$\alpha = \frac{V_p}{V} = \left(1 - \frac{\rho}{\rho_s}\right) \times 100 \quad (51)$$

Em que: ρ_s = densidade dos sólidos (ML^{-3}); m_s = massa dos sólidos secos a 105°C (M); V_s e V_p = volume dos sólidos e poros (L^{-3}); V_T = volume total aferido do balão (L); V_U = volume utilizado para completar o balão com a amostra (L); α = porosidade do solo ($\text{L}^3 \text{L}^{-3}$).

5.2.4. Curva granulométrica e diâmetro médio das partículas do solo

A curva granulométrica foi construída seguindo a norma ABNT NBR 7181 (2018). Pesou-se 1,5kg de solo seco. Primeiramente, passou-se o solo pela peneira de 2 mm. Em seguida, colocou-se para secar em estufa a 105°C até a massa constante. O solo que passou na peneira de 2 mm, foi submetido nas peneiras de 1,70; 0,85; 0,6; 0,42; 0,25; 0,15; 0,106; 0,075 e 0,053 mm e agitado por 20 minutos em agitador mecânico. Em seguida, retirou-se o conjunto de peneira, e pesou-se a massa retida para obtenção da fração retida, fração retida acumulada e a fração passante. A massa de solo que não passou na peneira de 2 mm, colocou-se na peneira de 9,5 e 4,8 mm. O ensaio foi feito em triplicata, e com os valores médios retidos em cada peneira. O coeficiente de uniformidade e diâmetro médio das partículas foram obtidos pelas equações 52 e 53, respectivamente.

$$CU = \frac{d_{60}}{d_{10}} \quad (52)$$

$$d_p = \sqrt{\frac{\sum_i^n \frac{\Delta X_i}{D_i}}{\sum_i^n \frac{\Delta X_i}{D_i^3}}} \quad (53)$$

Em que: d_{60} e d_{10} = diâmetro efetivo a 60% e 10% da massa passante na peneira (mm); d_p = diâmetro médio das partículas (mm); CU = coeficiente de uniformidade; ΔX_i = fração retida na peneira na série granulométrica (%); D_i = diâmetro da peneira (mm)

5.2.5. Frações de areia, silte, argila e condutividade hidráulica do solo

As frações de areia, de silte e de argila foram determinadas pelo método de densímetro de bouyoucos descrita por Teixeira et al. (2017). Pesou-se 40 g de TFSA e colocou-se em béqueres de 500 mL, e adicionou-se 10 mL de NaOH a 1 mol L^{-1} e 150 mL de água destilada. A suspensão foi agitada no agitador Hamilton Beach e adicionada água destilada até completar 300 mL. Em seguida, foi submetida a agitação por 1 minuto em 12000 rpm e deixada em repouso por 24 horas. A suspensão foi transferida para uma proveta de 1000 mL, completando o volume com água destilada. Em seguida, foi homogeneizada por um minuto com bastão de tampa plástica e deixada em repouso 2 horas. Após 2 horas, introduziu-se o densímetro e fez-se a leitura do teor de silte e argila. A areia contida no fundo

da proveta foi colocada na peneira 0,053 mm, e deixada na estufa por 24 horas. O ensaio foi conduzido em triplicata e um branco. As classes texturais foram obtidas no triângulo de textura (USDA, 2005).

A condutividade hidráulica do solo (Eq. 54) foi determinada pelo método de permeâmetro de carga constante descrito por Teixeira et al. (2017). Amostras indeformada de solo do anel volumétrico foram niveladas na extremidade inferior e superior. Na extremidade inferior foi colocado um tecido fixado por uma liga de borracha, e a face superior acoplada um anel de igual diâmetro, ajustado e fixado com fita adesiva impermeável. Pelo frasco de Mariote, fez-se passar volume de água no conjunto até o solo atingir fluxo constante, mantendo carga hidráulica de 1,30 cm. A água foi colocada em béquer de 50 mL, medindo o volume percolado após 10; 20; 30; 40; 50 e 60 minutos.

$$K_s = \frac{V_c L}{A t (L + h)} \quad (54)$$

Em que: K_s = condutividade hidráulica do solo ($L T^{-1}$); V_c = volume de água coletadas (L^{-3}); L = altura do anel (L); A = área da seção transversal (L^2); t = tempo de coleta de água (T); h = carga hidráulica aplicada (L).

5.2.6. Mineralogia do solo por difração de raio x

Inicialmente, pesou-se 60 g de TFSA para separação das frações granulométricas. Em seguida, colocou-se em béqueres de 1000 mL e foi adicionando 10 mL de NaOH a 1 mol L^{-1} (dispersante), completando o volume com água destilada e deixando em repouso por 24 horas após agitação por 5 minutos. A fração areia foi separada por peneiramento úmido com peneira de 0,053 mm de malha e colocada na estufa a 60°C . A separação da fração argila foi feita coletando 1200 mL do sobrenadante e colocado na estufa a 60°C por uma semana. Em seguida, a fração argila foi separada da fração silte por sedimentação e posterior sifonação.

Posteriormente, as frações de argila foram colocadas em tubos de centrifuga e saturadas pela adição de 30 mL de MgCl_2 a 1 mol L^{-1} , e homogeneizadas em agitador orbital horizontal por 24 horas a 120 rpm. Após a agitação, foram coletados 5 mL do sobrenadante e adicionado 5 mL de AgNO_3 para verificar a formação de precipitação, como indicativo da presença de cloretos. A remoção do excesso de cloretos, foram realizadas por lavagens pela adição sucessiva de 40 mL de álcool 75° , homogeneizando em agitador horizontal por 10 minutos e centrifugado a 3000 rpm por 10 minutos. O teste de lavagem, presença de cloretos por AgNO_3 , centrifugação e agitação foi feito cinco vezes. As amostras areia e argila foram levemente moídas em almofariz de Ágata e montadas em placa plana de amostra.

A composição mineralógica das frações areia e argila foram analisadas em forma de pó não orientado em um difratômetro de raios-X Shimadzu, modelo XRD6000 à 25°C , geometria Bragg-

Brentano, operado com radiação de Cu a 40 Kv (quilovolts) e 30 mA (miliampere), operado em amplitude na faixa de 5-70° (2θ) a velocidade de 1 min⁻¹ 2θ (JACKSON, 1975).

Os critérios empregados para interpretação dos difratogramas e identificação dos minerais constituintes da fração areia e argila foram baseados no espaçamento interplanar (d) e no comportamento dos picos de difração frente aos tratamentos de saturação e térmicos empregados, conforme apresentado por Jackson (1975), Brown & Brindley (1980) e Moore & Reynolds (1989).

5.2.7. *Características físico-químicas do solo*

A condutividade elétrica de extrato de saturação (CEes), o pH do solo e os cátions e ânions solúveis foram determinados na pasta saturada preparada seguindo a metodologia do Teixeira et al. (2017). Dessa forma, pesou-se 200 g de TFSA e colocados em copo plástico de 100 mL, em seguida, adicionou-se água destilada e mexeu-se com espátula até saturar a amostra, fechou-se o recipiente com plástico filme, deixando em repouso por 24 horas e, posteriormente, a pasta foi transferida para o funil de Buchner com filtro de papel conectado a bomba a vácuo para drenagem. O CEes e pH foi analisado em condutivímetro e pHmetro; os cátions solúveis Ca e Mg foram determinados por espectrofotometria de absorção atômica, Na e K no fotômetro de chama; ânions solúveis de CO₃²⁻ e HCO₃⁻ por titulação em H₂SO₄ a 0,0125 mol L⁻¹; Cl⁻ por titulação em AgNO₃ a 0,05 mol L⁻¹ na presença de K₂CrO₄; SO₄²⁻ por colorimetria em BaCrO₄ e indicador alaranjado de metila. O teor de matéria orgânica foi medido pelo método de oxidação por K₂Cr₂O₇ (ZHANG et al., 2022). A relação de absorção de sódio (RAS) e a percentagem de sódio trocável (PST) calculados pelas equações 55 e 56, respectivamente.

$$RAS = \frac{Na^+}{\left[\left(\frac{Ca^{2+} + Mg^{2+}}{2}\right)\right]^{\frac{1}{2}}} \quad (55)$$

$$PST = \frac{Na^+}{CTC} \times 100 \quad (56)$$

5.2.8. *Ponto de carga zero*

O ponto de carga zero (PCZ) do solo foi determinado pela metodologia descrita por Teixeira et al. (2017). Primeiramente, pesou-se 4 g de solo em TFSA colocados em 45 erlenmeyer de 50 mL, ordenados em três séries de 15. Adicionou-se 10 mL de NaCl a 0,2; 0,02 e 0,002 mol L⁻¹ nas séries I, II e III. O erlenmeyer mediano (número 8) foi considerado de zero, recebendo apenas a solução de NaCl, sendo de 1 a 7 adicionados 3; 2,5; 2; 1,5; 1; 0,5; e 0,25 mL de HCl a 0,1 mol L⁻¹, completado o volume com água destilada até 10 mL. Nos erlenmeyer de 9 a 15, foram adicionados 0,25; 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5 e 3,0 mL de NaOH a 0,1 mol L⁻¹, completado o volume com água destilada até 10 mL. As

amostras foram deixadas em equilíbrio por 24 horas sob agitação de 85 rpm no agitador orbital. Após 24 horas, o sobrenadante foi usado para determinar o pH, em cada 15 leituras, e, em seguida, plotado o gráfico com as três curvas de pH correspondente das três séries, em que, nas abscissas, o pH, e nas ordenadas, HCl e NaOH.

O pH_{PCZ} da moringa e do carvão de fibra de coco seguiu a metodologia descrita por Çelekli et al. (2019). Uma série de soluções em 25 mL de NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, e valores de pH inicial ajustados na faixa de 1 a 9 pela adição de HCl e NaOH a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. O adsorvente (0,25 g) foi adicionado a cada solução e agitadas, em agitador orbital a 150 rpm a 24°C por 24 hora, e o pH final dos sobrenadantes foi registrado. Em seguida, o pH das soluções foram lidas como pH final (pHf). Posteriormente, plotou-se o gráfico pHf versus pH inicial, e na intersecção ($pH_f - pH_i = 0$), foi encontrado o pH_{PZC} (UMPIERRES, 2018).

5.2.9. Curva de retenção de água no solo e ajuste da umidade volumétrica

A curva de retenção de água no solo e ajuste da umidade volumétrica (CRAS) foi construída seguindo a metodologia descrita por Teixeira et al. (2017). Amostras indeformadas de solo em anéis volumétricos, foram niveladas com espátula e envolvidas em pano poroso e liga de borracha. Em seguida, foram colocadas em bandeja com água destilada até 0,5 cm da altura do cilindro por 24 horas para saturação. Em seguida, as amostras foram pesadas para estimar o conteúdo de água (0 kPa).

Posteriormente, e de forma sequenciada, as amostras de LVa e NR, em triplicata, foram colocadas na mesa de tensão, em potencial matricial de 0; 1; 2; 3; 4 e 6 kPa. Após ensaio na mesa de tensão, as amostras foram sequencialmente ajustadas em potencial matricial de 10; 33; 100 e 1500 kPa na câmara de pressão de Richards. A cada potencial, após cessar a drenagem do excedente de umidade, retirou-se a amostra da câmara, pesou-se, saturou-se novamente, submetida a novo potencial. Para cada potencial, às placas porosas foram lavadas com água destilada para evitar bloqueio por poros das placas e dispersão de partículas do solo (CRESSWELL et al., 2008). Observada a ausência completa de drenagem de água no último potencial, as amostras foram removidas, pesadas e secadas à estufa a 105°C por 24 horas para o cálculo da umidade gravimétrica de água e densidade do solo. A massa de água (m_a) foi obtida por subtração com a massa seca obtida após a secagem do solo, e pesagem do pano poroso, anel e a liga de borracha. Calculou-se também as umidades correspondente ao potencial mátrico, e o umidade volumétrico de água para todos os pontos de potencial, traçando-se a CRAS, pelo ajuste da equação de van Genuchten (1980).

Os ajustes de umidade volumétrica e pressão matricial da CRAS foram feitos pelos pacotes “hydroGOF”, “plotrix” e “soilphysics” do programa R (R CORE TEAM, 2020). Após ajuste

numérico pela minimização dos erros, o programa R apresentou os parâmetros físicos do solo, nomeadamente: θ_r ; θ_s ; α e n que definem o formato da curva.

5.3. Caracterização físico-químico da água bruta

As amostras de água bruta foram coletadas no município de Belo Jardim em junho de 2022 no açude Pedro Moura na saída da cidade (36W24'13"; 8S21'05") (BJ-I), na barragem do Bitury no centro da cidade (36W25'37"; 8S19'40") (BJ-II) e no centro da cidade em riacho próximo a uma fábrica de baterias (36W24'49", 8S20'18") (BJ-III).

Seguindo a metodologia descrita por *Standard Methods* número 3111, as amostras, em triplicata, foram acondicionadas em coletores plásticas, previamente lavadas com água e sabão, depois com HNO_3 a 10%, e enxaguadas com água destilada. As amostras coletadas foram armazenadas e transportadas para o Laboratório de Dinâmica de Água no Solo para caracterização físico-química de: CE; pH, alcalinidade total; DBO, DQO; sólidos totais, P, concentrações dos íons de K; Zn; Mg; Mn; Cu; Ni; Cd; Fe; Ca; Cl^- ; HCO_3^- ; CO_3^{2-} (Tabela 9). Para os três pontos de coleta, a concentração de Pb, Ni, Cd, Cu, Zn, Mn e Fe na água foi igual a zero.

Tabela 9. Análises das propriedades físico-química da água

Parâmetros	Unidades	BJ-I	BJ-II	BJ-III
CE (25°C)	$\mu\text{S m}^{-1}$	2180,0	130,0	2500
pH	-	8,2	7,4	7,3
Alcalinidade total	mg dm^{-3}	12,0	0,0	0,0
Cor aparente	uH	50,0	40,0	ND
Turbidez	NTU	2,5	1,6	ND
Dureza	mg dm^{-3}	596,0	36,0	396,0
RAS	$(\text{mmol L}^{-1})^{1/2}$	2,84	1,47	5,66
Classificação	-	C3S1	C1S1	C4S2
DBO	$\text{mg O}_2 \text{ dm}^{-3}$	4,15	41,97	6,14
DQO	$\text{mg O}_2 \text{ dm}^{-3}$	19,20	77,42	16,0
STD	mg dm^{-3}	1475,0	63,0	1089,0
HCO_3^-	mg dm^{-3}	0,0	0,0	0,0
CO_4^{2-}	mg dm^{-3}	12,0	0,0	0,0
Mg^{2+}	mg dm^{-3}	87,52	4,86	48,62
Na^+	mg dm^{-3}	160,0	20,3	260,0
K^+	mg dm^{-3}	20,6	3,7	36,2
Cl^-	mg dm^{-3}	548,6	23,0	1809,9
SO_4^{2-}	mg dm^{-3}	42,87	0,0	418,3
Ca^{2+}	mg dm^{-3}	94,59	6,41	78,56

Em que: DBO e DQO - demanda bioquímica e química de oxigênio; STD = sólidos dissolvidos totais; RAS = razão de sódio trocável; CE = condutividade elétrica; pH = potencial hidrogeniônico.

5.3.1. *Preparação de soluções sintéticas e curvas de calibração*

Não havendo metais pesados na água bruta, foram preparadas soluções sintéticas da água coletada seguindo a metodologia descrita por Matouq et al. (2015) pela dissolução analítica em água destilada para obter soluções concentradas de 1000 mg L⁻¹. Foram dissolvidos 4,05g de NiCl₂.6H₂O (pureza 98,6%); 5,133g de CrCl₃.6H₂O (pureza 97%); 4,392g de Pb (NO₃)₂ (pureza 99%); 3,925g de CuSO₄.5H₂O (pureza de 98%) e 3,25 de Zn(NO₃)₂.6H₂O (pureza 98%) em 1000 mL de água destilada. Para manter as concentrações de Cr, Cu, Ni, Pb e Zn, foi adicionado 30 mL de eletrólito de fundo (CaNO₃) a 0,01 mol L⁻¹, que é um sal "inerte" para estabilizar os coeficientes iônicos e saturar os locais de troca catiônica e aniônica, excluindo reações secundárias (ABDOLALI et al., 2017).

Em seguida, foram retiradas concentrações de Pb (45 mg L⁻¹), Cu e Zn (30 mg L⁻¹), e Cr³⁺ (25 mg L⁻¹) adicionada a água bruta coletada no ponto BJ-II ajustada a pH 4,5 pela adição de 0,1 mol L⁻¹ de HCl e NaOH a 25±2°C para simular a composição dos metais nas condições em escala de campo, visto que análises preliminares mostraram sua ausência nos pontos de coleta BJ-I, BJ-II e BJ-III (Tabela 17). Após ajuste do pH, as concentrações de Pb, Cu, Zn, Ni e Cr foram reduzidas para 40,2; 14,82; 12,6; 22,32 e 20,22 mg L⁻¹, respectivamente, sendo essas consideradas como iniciais no ensaio na coluna de solo. O pH da solução aquosa foi ajustado a 4,5, pois acima de 7, os íons metálicos se precipitam (ABBAR et al., 2017; KAJEIOU et al., 2020). Para a concentração de Pb foi aplicada a encontrada por Silva (2012) em Belo Jardim, na faixa de 0,05 a 40 mg L⁻¹ e de Ni, Cu, Ni e Cr, foram usados os valores de Santos Yabe e Oliveira (2003) na indústria de processamento de baterias.

5.3.2. *Quantificação da concentração de metais*

As curvas de calibração foram preparadas pela diluição da solução estoque padrão de 1000 mg L⁻¹ em balões volumétricos de 100 mL. A curva analítica de detecção foi elaborada em cinco pontos, incluindo o branco. Para a curva a Pb, em cada ponto, incluindo o branco, foi adicionado 1 mL de HNO₃ a 65% para tornar a matriz do padrão mais semelhante à amostra digerida. Os volumes de solução de estoque dos metais foram obtidos por diluição e pipetados por micropipetas.

Tabela 10. Condições operacionais utilizadas na espectrofotometria de absorção atômica.

Elemento	Faixa linear (mg L ⁻¹)	λ (nm)	Oxidante	Análise
Ni	0 – 8	232,2	Ar/C ₂ H ₂	FAAS
Pb	0 – 10	217,0	Ar/C ₂ H ₂	FAAS
Cr	0 – 5	357,9	Ar/C ₂ H ₂	FAAS
Zn	0 – 5	213,9	Ar/C ₂ H ₂	FAAS
Cu	0 – 5	324,7	Ar/C ₂ H ₂	FAAS

Souza et al. (2009); Agilent (2017); Zhong et al. (2016); Penha (2017)

A quantificação da concentração dos íons metálicos foi feita usando o espectrômetro de absorção atômica (FAAS) modelo Agent Technologies 200 Series AA (Figura 18c). Os limites de detecção dos metais (em mg L⁻¹) foram 0,004 para Cu; 0,003 para Zn e 0,16 para Pb (AKINDELE et al., 2020). Os padrões usados nas curvas de calibração, os comprimentos de onda de ressonância de cada metal, a faixa típica linear e o tipo de chama são mostrados na Tabela 10.

5.3.3. Preparo do pó das sementes de *Moringa oleifera*

As sementes de moringa foram adquiridas na cidade de Casa Nova – BA e Corumbá – MS, Brasil. As sementes foram separadas e descascadas manualmente e depois secas na estufa com recirculação de ar a 105°C por 2 horas (AKHTAR et al., 2007), para melhorar o nível de polieletrólito presente nos grãos (AL-GHEETHI et al., 2017). Os polieletrólitos são um tipo de macromolécula, com unidades repetidas e se dissocia em uma molécula polimérica altamente carregada ao ser colocado em um solvente ionizante formando uma cadeia polimérica carregada positivamente ou negativamente (MEKA et al., 2017).

Em seguida, foram lavadas em água deionizada, e novamente secas em estufa a 45°C por 24 horas até manter peso constante. As sementes secas foram moídas, peneiradas e o pó obtido lavado em água deionizada para remover impurezas solúveis em água e colocado em estufa a 110°C por 24 horas. O pó, quando lavado com água destilada na proporção de 5% (m/v) melhora a ativação das proteínas e demais íons presentes no extrato das sementes. Após ensaios preliminares de granulometria (malha de 1,70 mm), mostrou-se como a melhor para peneirar o pó, pois foi a que apresentou mais eficiente na dinâmica de água. O preparo e a extração do pó das sementes de moringa seguiram as metodologias descritas por Maina et al. (2016); Shirani et al. (2018); Jagaba et al. (2020) e Varkey (2020).

Ensaio preliminares indicaram que, o tamanho de partículas de 1,7 mm foi adequado para avaliar o movimento de água e solutos em coluna. Na literatura, os tamanhos de partículas mais recomendados para a remoção de íons de Cu; Cr³⁺ e Cr⁶⁺; As³⁺ e As⁵⁺; Cd; Pb e Ni em água variam de 0,25 à 1,6 mm (KUMARI et al, 2006; SHARMA et al., 2006; SHARMA et al., 2007; ACHEAMPONG et al., 2011; RAJ et al., 2013; RAJESWARI et al., 2013). Martinez et al. (2006), usaram tamanhos de 1 a 1,5 mm para a remoção de Pb em talo de uvas.

5.3.4. Preparo do experimento controle

A determinação da densidade aparente do carvão de fibra de coco seguiu a metodologia descrita por ASTM D2854-96 e NBR 12076. A amostra foi peneirada em malha de 1,7 mm e seca a 130±5°C por 24 horas, posteriormente foi deixada arrefecer. Em seguida, foi colocada em uma

proveta graduada de 50 mL. A proveta foi pesada e adicionou-se, em seguida, o carvão até o traço aferido da proveta, compactado com contínuas e suaves batidas no fundo da proveta até não ocorrer mais variações de volume. Pela diferença (proveta vazia e cheia) determinou-se a massa de carvão. Com a massa de carvão e volume da proveta, calculou-se a densidade aparente (Eq. 57). O volume total do leito foi calculado pela equação 59. Com os valores da densidade de empacotamento (Eq. 58), determinou-se o valor da porosidade do leito (Eq. 60), e a partir deste calculou-se o volume aparente (GABAI, 2000). Na Tabela 11 observam-se as propriedades físico-químicas do carvão.

$$\rho_{ap} = \frac{m}{V} \quad (57)$$

$$\rho_E = \frac{M_L}{V_L} \quad (58)$$

$$V_L = \pi r^2 h \quad (59)$$

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_E}{\rho_{ap}} = \frac{V_L - V_{ap}}{V_L} \quad (60)$$

Em que: M_L = massa total do leito de partículas na coluna (M); m = massa de carvão na proveta de 50 mL (M); V = volume da proveta graduada de 50 mL (L^3); V_L = volume total da coluna vazia (L^3); ρ_E , ρ_{ap} = densidade de empacotamento e aparente ($M L^{-3}$); V_{ap} = volume aparente das partículas do leito (L^3)

Tabela 11. Propriedades físico-químicos do carvão de fibra de coco

Propriedade	Unidades	Valores
Diâmetro da coluna	cm	4,4
Comprimento do leito	cm	3,75
Área total da coluna	cm ²	15,21
Volume da coluna vazia (V_L)	cm ³	57
Massa de carvão na proveta de 50 mL	g	42,18
Massa de adsorvente na coluna (M_L)	g	23,76
Densidade aparente (ρ_{ap})	g cm ⁻³	0,842
Densidade empacotamento (ρ_E)	g cm ⁻³	0,417
Volume das partículas (V_{ap})	cm ³	28,22
Porosidade do leito (ε)	cm ³ cm ⁻³	0,505

5.3.5. Preenchimento da coluna de solo para obtenção dos parâmetros de transporte

Os parâmetros de transporte de solutos no solo foram obtidos pelas BTCs. Foram usadas colunas de tubo de acrílico de 4,4 cm de diâmetro interno, 5 cm de diâmetro externo, 3 mm de espessura e 50 cm de altura (Figura 13a). Inicialmente, as colunas foram pesadas, antes e depois de preenchimento em camadas constantes e equivalentes com solo seco peneirado a 2 mm. O solo foi adicionado em camada de 2 cm de espessura, levemente compactadas em batidas com espátula de base plana para proporcionar uniformidade e homogeneidade, reduzir caminhos preferenciais da

água, buscando ter de densidade do solo próximo de ponto de coleta de $1,65 \text{ g cm}^{-3}$ (LVa) e $1,78 \text{ g cm}^{-3}$ (NR). Na base da coluna foi colocada manta geotêxtil (200 mg), seguida por 5 cm de esferas de vidro de 2 mm para facilitar a drenagem, e manutenção da carga hidráulica de 2 cm, e entre as esferas e o solo, foi também colocada a manta geotêxtil para impedir a lixiviação do solo. As colunas se comportam como permeâmetro de carga constante, sendo possível determinar a condutividade hidráulica saturada do solo.

Uma bomba peristáltica de marca MILAN® em regime constante e permanente foi usada para manter a direção descendente de fluxo ($1,5 \text{ mL min}^{-1}$), permitindo maior tempo de contacto na zona de transferência de massa com os poros, fazendo com que os íons metálicos acessem locais mais ativos dentro do adsorvente, melhorando a capacidade máxima de adsorção (ABDOLALI et al., 2017). Ensaios preliminares de fluxo demonstraram-se satisfatórios para as condições de densidade do solo e de moringa, procurando manter a carga hidráulica de 2 cm no topo da coluna. Antes do experimento de lixiviação, todas as colunas de solo foram saturadas por capilaridade com água deionizada na direção ascendente e a fluxo constante até 1/3 da altura da coluna. Após, esse procedimento as colunas foram deixadas em repouso por 24 horas a fim de promover a saturação, lavagem, remoção do excesso de íons presentes e facilmente solúveis no solo, expulsão de bolhas de ar contido nos microporos e manter o equilíbrio químico (CUI et al., 2017).

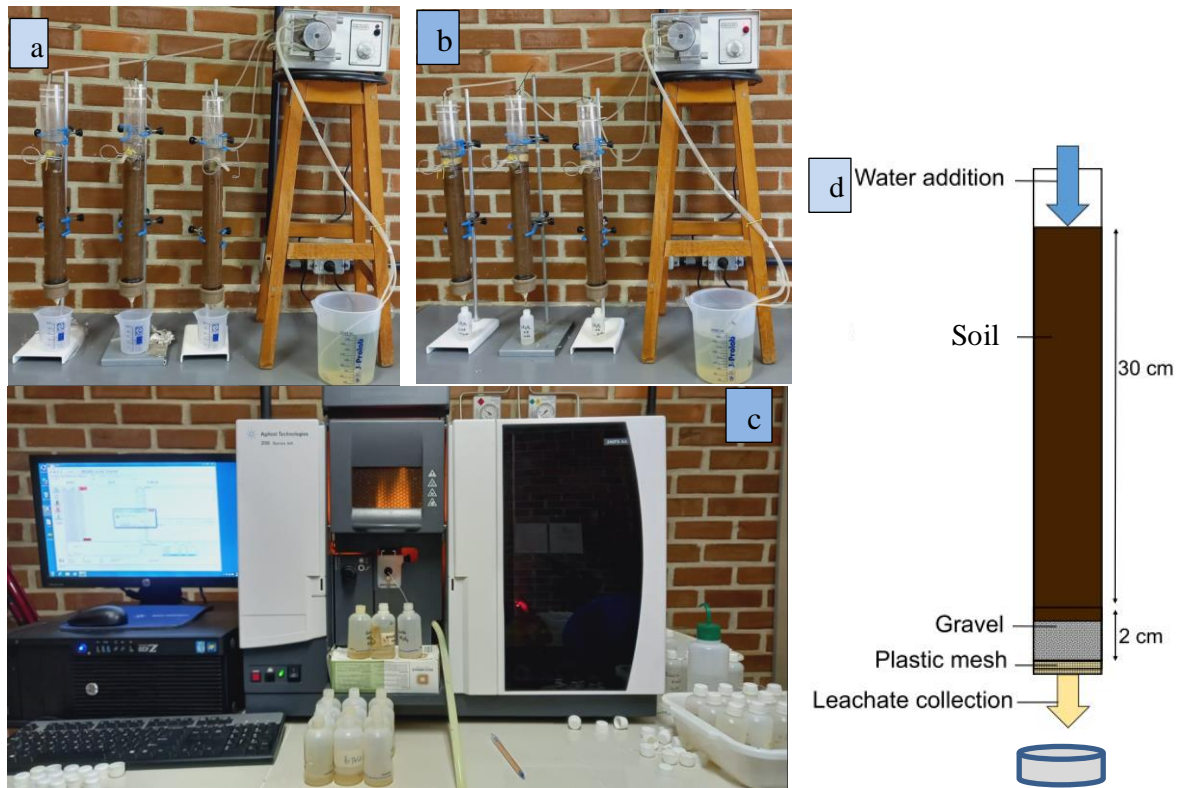


Figura 14. a) Lavagem de sais na coluna de solo; a) Coluna de solo com doses de moringa conectada a bomba peristáltica; c) análise de amostras no espectrofotômetro de absorção atômica; d) coluna saturada empacotada com solo.

No topo da camada de solo e de moringa, foram colocadas mantas geotêxteis para permitir um fluxo uniforme de água. Após saturação do solo na coluna, foram colocadas doses moringa em 1,25; 2,5; 3,75; 5 e 6,25 cm de altura peneirada em malha de 1,75 mm (Figura 14b). A densidade de *Moringa oleifera* de $0,416 \text{ g cm}^{-3}$ foi obtida pela metodologia de Achor et al. (2015), pesando 10 g de amostras seca em estufa a 105°C por 24 horas, colocada, sem compactação, em proveta graduada de 50 mL limpa e seca, para a determinação da massa e volume ocupados. A massa de pó de moringa aplicada em cada altura foi de 8; 16; 24; 32 e 40 g. A moringa foi introduzida na coluna sob forma de pasta, preparada com água deionizada para evitar espaço preferenciais da água e ativar os componentes contidos na moringa.

O soluto previamente preparado, foi bombeado a partir de um recipiente contendo 2000 mL, conectado por tubo de silicone da bomba peristáltica (Figura 14). As concentrações iniciais dos íons de Pb, Cu, Zn, Ni e Cr após o ajuste de pH no afluente foram 40,2; 14,82; 12,6; 22,32 e 20,22 mg L^{-1} , respectivamente, determinados pelo FAAS. Ao fim das coletas sequenciais de 20 mL, em triplicata, cada amostra foi submetida a análise no FAAS. A partir dos valores obtidos, foram construídas as BTC de Pb, Ni, Cu e Zn pelo modelo CXTFIT. O teste BTC foi interrompido somente quando o número de volume de poros (VP) aproximadamente igual a 2 (RUIZ et al., 2010) para íons moveis.

5.3.6. Parâmetros de transporte de soluto no solo no CXTFIT

Os parâmetros de transporte de solutos foram obtidos no solo foram: fator de retardamento (R), velocidade de percolação no meio poroso (v), coeficiente de dispersão hidrodinâmica (D), número de Peclet (P), dispersividade do meio poroso (λ) e coeficiente de partição (Kd). A velocidade de percolação foi determinada medindo-se o tempo de coleta das amostras e o volume de efluente coletado. Os parâmetros foram obtidos através do ajuste numérico das BTC no modelo CXTFIT (van GENUCHTEN, 1981), *software* STANMOD versão 2.2 (ŠIMŮNEK, 2005) usando como dados de entrada obtidos no laboratório a partir das BTCs. O CXTFIT foi executado pela escolha de *Linear equilibrium adsorption third type BC* e *type of problem (inverse problem)*, *maximum number of iteration e number of data point*. Em seguida, os valores de T e Ce obtidos foram inseridos no modelo na opção *Data for inverse problem* para obtenção dos parâmetros pelo ajuste numérico.

5.3.7. *Parâmetros de dados de entrada e simulações no HYDRUS-1D*

O modelo padrão *water flow* e *solute transport* (*standard solute transport*) do HYDRUS-1D, foi utilizado para simular o fluxo de água e transporte de solutos no perfil do solo. As simulações seguiram por problema direto pela seleção da metodologia de Skaggs *et al.* (1970). Posteriormente, foram inseridos dados geométricos e tamanho máximo da coluna de 60 cm no perfil. Em seguida, foi selecionada o tempo de simulação, sendo zero o tempo inicial, e o final variou em função do término da coleta de volumes nas BTC's. As etapas inicial, mínimo e máximo foi 0,024; 0,00024 e 48 horas

O intervalo de tempo (*print information*) variou para cada tipo de solo de acordo com os volumes de poros. Em seguida, ativou-se *soil hydraulic model*, opção *van Genuchten* e *no hysteresis* de van Genuchten (1980) e Mualem (1976), para inserir as condições iniciais dos parâmetros hidráulicos de solo (θ_s , θ_r , K_s , l , n e α) obtidos na CRAS. O K_s foi obtido pela metodologia do permeâmetro de carga constante. As condições de contorno do fluxo de água no limite superior foi *Constant pressure head*, inferior *Free Drainage* e iniciais em *in the pressure head*. Para a simulação da frente de molhamento e perfis de umidade em condições de campo, o solo foi considerado não-saturado na condição inicial, adotando pressão matricial de -100 cm no perfil do solo. Nas condições de laboratório, inicialmente as colunas de solo foram consideradas livre de soluto (concentração inicial de 0 mg L⁻¹), totalmente saturado (pressão matricial constante 0 cm) e carga hidráulica constante de 2 cm para manter fluxo constante durante a infiltração da água na coluna.

Na modelagem do transporte de solutos, selecionou-se *solute transport*, *Crank-Nicolson scheme*, *Galerkin finite element*, critério de estabilidade 2, *Equilibrium model*, *maximum number of iteration*, *Tortuosity*, opção *usetortuosityfactor* de Millington e Quirk (1961). Os dados de densidade do solo, dispersividade (λ , cm), obtido no STANMOD e os coeficientes de difusão na fase líquida (D^w) para Pb, Cu, Zn e Ni foram: 0,0340; 0,0263; 0,0257 e 0,0240 cm² h⁻¹ a 25° C (LI & GREGORY, 1974) inseridos no *Solute Transport Parameter*. O coeficiente de partição (K_d) foi usado o obtido no CXTFIT. Na aba *solute transport boundary conditions*, a condição de contorno superior foi *concentration FluxBC* (fluxo constante), *Boundary Condition for Solute* igual a 1 pelo C/Co máxima, e inferior foi *zero concentration gradiente* (drenagem livre). Manteve-se a condição *in liquid phase concentrations* (*mass solute/volume water*).

No *soil profile – summary*, foi feita a discretização espacial, condições iniciais de água e concentrações iniciais de soluto, sendo considerado 2 cm e -100 cm para carga hidráulica superficial e pressão matricial, e valor zero no gradiente de concentração iniciais do soluto devido ao período de saturação e lavagem dos íons com água deionizada na coluna a 25°C. A coleta de dados simulados,

foi feita 40 cm de profundidade para análise de perfis umidade, frente de molhamento e concentração e, posteriormente, comparação aos dados observados nas BTC.

O desempenho do HYDRUS-1D foi avaliado pela raiz do erro quadrático médio (RMSE, Eq. 61), erro absoluto médio (MAE, Eq. 62), coeficiente de determinação (R^2 , Eq. 63) e índice de eficiência de Nash-Sutcliffe (NSE, Eq. 64) (NASH & SUTCLIFFE, 1970; CHAI & DRAXLER, 2014). Quanto menor que zero for o RMSE, menor o desvio entre os valores observados e simulados, mais confiável são os resultados da simulação. Os valores de NSE varia na faixa de $-\infty$ a 1. NSE próximo a 1, bom ajuste entre os dados observados e simulados; $NSE > 0,6$; boa concordância entre os dados observados e simulados; NSE próximo a 0, maior erro de simulação do processo; quando NSE é muito menor que 0, o modelo não confiável (YE et al., 2022).

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum(a_i - b_i)^2}{n}} \quad (61)$$

$$MAE = \frac{\sum(a_i - b_i)}{n} \quad (62)$$

$$R^2 = \frac{\sum(a_i - \bar{a}_i)^2 - \sum(a_i - b_i)^2}{\sum(a_i - \bar{a}_i)^2} \quad (63)$$

$$NSE = 1 - \frac{\sum(a_i - b_i)^2}{\sum(a_i - \bar{a}_i)^2} \quad (64)$$

Em que: a_i e b_i = concentrações de metais pesados observadas e simuladas; \bar{a}_i = média das observações; n = número de observações.

5.3.8. Delineamento experimental e tratamento

O experimento foi conduzido em 12 tratamentos compostos por seis doses pó de sementes de moringa (0; 8; 16; 24; 32 e 40 g equivalente a 0; 1,25; 2,5; 3,75; 5 e 6,25 cm); 30 cm de dois tipos de solo (Lva e NR) a pH 4,5 ajustado por HCl e NaOH a 0,1 mol L⁻¹, duas testemunhas (carvão de fibra de coco) para cada solo, em delineamento inteiramente casualizado, três repetições, esquema fatorial 6×2+2. Os tratamentos foram submetidos ao teste de normalidade, homoscedasticidade e análise de variância (ANOVA) pelo teste F no *software* R (R CORE TEAM, 2020).

Para comparar os tipos de solo (S) em cada dose de moringa (M) foi aplicado o teste Scott-Knot, pelo pacote *Tratamentos.ad* do RSTUDIO. Havendo diferença significativa na interação entre M x S, foi feito o desdobramento de S em M, e vice-versa, e, posteriormente, análise de regressão polinomial quadrática (Eq. 65), para verificar a significância dos coeficientes. A escolha do melhor ajuste baseou-se na significância dos coeficientes e no maior valor de R^2 . Não havendo diferença significativa na interação, ocorreu o desdobramento dos efeitos de forma isolada. Para comparar as testemunhas com S e M, foi realizado o teste Dunnett. As análises estatísticas foram feitas a $p < 0,05$.

$$Y = \beta_0 + \sum_{j=1}^k \beta_j X_j + \sum_{i \neq j} \beta_{ij} X_i X_j + \sum_{j=1}^k \beta_{jj} X_j^2 + \varepsilon \quad (65)$$

Em que: Y, Xi = variável resposta e independentes; X_j^2 = efeito quadrado das variáveis; $X_i X_j$ = efeitos interação das variáveis; $\beta_0, \beta_j, \beta_{ii}, \beta_{ij}$ = intercepto, coeficiente de regressão linear, quadrática e de interação, ε = resíduo.

5.3.9. Configuração experimental de modelagem isotérmica

O experimento consistiu em uma série de cinco concentrações (5; 10; 20; 30 e 45 mg L⁻¹), previamente preparada com fundo iônico de CaNO₃ a 0,01 mol L⁻¹, realizados em triplicata para Pb, Zn, Cu e Ni colocadas em um volume de 30 mL contendo único metal ajustado a pH 4,5 e 2 g de solo em TFSA de 0,25 mm de granulometria (ALEXANDRE, 2019; LIU et al., 2022). Em cada ponto, a mistura foi agitada a 200 rpm por 24 hora em agitador orbital a 25°C até atingir o equilíbrio. Em seguida, 20 mL da fração superior decantada foram centrifugados em uma rotação de 3500 rpm em 7 minutos e filtrados em membrana de acetato 0,45 µm. Finalmente, 5 mL das soluções foram transferidos e acidificado em uma gota de HNO₃ a 65% para evitar a deposição do metal análise no FAAS. A quantidade adsorvida no solo foi calculada pela Equação 66 (MASHKOOR & NASAR, 2019).

$$q_e = \frac{C_o - C_e}{m} V \quad (66)$$

Em que: C_o e C_e = concentração inicial e equilíbrio do soluto (ML⁻¹); q_e = quantidade adsorvida no equilíbrio (M M⁻¹); V = volume da solução (L); m = massa do adsorvente em TFSA (M).

Para prever a quantidade máxima adsorvida e comportamento dos dados experimentais no solo, a adsorção foi modelada pelas isotermas de adsorção de monocamada de Langmuir (superfície homogênea) e multicamadas de Freundlich (superfície heterogêneas) (LIU et al., 2018). Os valores de Langmuir e Freundlich apresentados na Tabela 12, foram obtidos no *software* Microsoft Excel (2007) na função SOLVER, e o coeficiente de regressão (R²) usado para avaliar o melhor modelo.

Os parâmetros de Langmuir foram classificados pelo fator de separação calculada pela equação 67, em que, R_L > 1, isoterma desfavorável; R_L = 1, isoterma linear; 0 < R_L < 1, isoterma favorável; R_L = 0, isoterma irreversível (CHAUDHRY et al., 2016b).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (67)$$

Tabela 12: Modelos de isotermas utilizados e suas formas lineares

Isoterma	Forma não linear	Forma linear	Variáveis	Referência
Langmuir	$q_e = \frac{Q_{max}K_L C_e}{1 + K_L C_e}$ $= \frac{k_d C_e}{1 + K_L C_e}$	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{max} C_e} + \frac{1}{q_{max}}$	K_d, K_L e Q_{max}	Langmuir (1916)
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$	K_F e n	Freundlich (1906)

Em que: q_e = quantidade adsorvida no equilíbrio (M M⁻¹); C_e = concentração equilíbrio (M L⁻¹); Q_{max} = quantidade máxima adsorvida de Langmuir (M M⁻¹); K_d = coeficiente de partição (L M⁻¹); K_F = constante de Freundlich (M M⁻¹) (LM⁻¹)^{1/n}; n = constante de Freundlich relacionada à intensidade de adsorção (L³M⁻¹); K_L = constante de Langmuir (L M⁻¹).

5.3.10. Configuração experimental da Cinética de adsorção

O experimento de cinética de adsorção seguiu a metodologia das isotérmicas, mas em intervalos de tempo definidos em 30, 60, 240, 600, 1020 e 1440 minutos. A cinética de pseudo-primeira ordem (PFO) representa a capacidade do adsorvente no sistema líquido-sólido, e de pseudo-segunda ordem (PSO), a interação física entre o adsorvato e o adsorvente, e a interação química iônico e forças covalentes presentes (PORJAZOSKA-KUJUNDZISKI et al., 2015). Os valores referentes a q_e, k_1 e k_2 , apresentados na Tabela 13, foram obtidos *software* Microsoft Excel (2007) pelo ajuste no solver e o melhor modelo cinético pelo R².

Tabela 13: Modelos de isotermas utilizados e suas formas lineares

Modelo cinético	Forma não linear	Forma não linear	Variáveis	Gráfico	Referências
PFO	$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$	$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$	q_e e k_1	$\ln(q_e - q_t)$ vs t	Lagergren (1898);
Difusão intra-partículas	$q_t = k_i t^{1/2} + c_i$		k_i e c_i	q_t vs. $t^{1/2}$	Weber e Morris (1963)
PSO	$q_t = \frac{tk_2 q_e^2}{1 + tk_2 q_e^2}$	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$	q_e e k_2	t/q_t vs. t	Lagergren (1898);
Velocidade de absorção inicial		$v_0 = q_e^2 k_2$			Weber e Morris (1963)

Em que: q_e e q_t = quantidades adsorvidas no equilíbrio e no tempo t (M M⁻¹); k_1 e k_2 = constante de velocidade adsorção de PFO (1 T⁻¹) e PSO (M M⁻¹ T⁻¹); v_0 = taxa de absorção inicial (M M⁻¹ T⁻¹); c_i = espessura da camada limite (M M⁻¹), quanto maior for, maior é o efeito da camada limite (SIECZKA & KODA, 2016; KAJEIOU et al., 2020); k_i = constante de taxa de difusão intra -partícula (M M⁻¹ T^{-1/2}).

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1. Distribuição granulométrica das partículas do solo

Na Figura 15, pode-se observar a curva de distribuição granulométrica para os solos estudados. No trecho compreendido entre 0,15 a 0,85 mm (linha verde), o LVa apresenta uma inclinação superior a do NR, indicando maior variação no tamanho dos grãos de areia. Esse comportamento indica que a maioria das partículas do solo pertenciam a mesma classe de peneira. GIL et al. (2002) avaliaram areias de rio em filtros para irrigação localizada, encontraram comportamento semelhante para grãos de granulometria 0,8 a 1,2 mm. O diâmetro médio de partículas foi de 0,131 mm (LVa) e 0,141 mm (NR), e nos limites recomendados em coluna de areia, que está entre 0,084 e 1,0 mm (DI BERNARDO, 1993). Os valores de d_{10} foram 0,189 mm (LVa) e 0,224 mm (NR), de d_{60} foram 1,196 (LVa) e 1,316 (NR), e de CU foram 6,297 (LVa) e 5,875 (NR), respectivamente, indicando homogeneidade (LÓPEZ, 2007), e uniformidade média (YANLONG et al., 2017) das partículas do solo (Tabela 14).

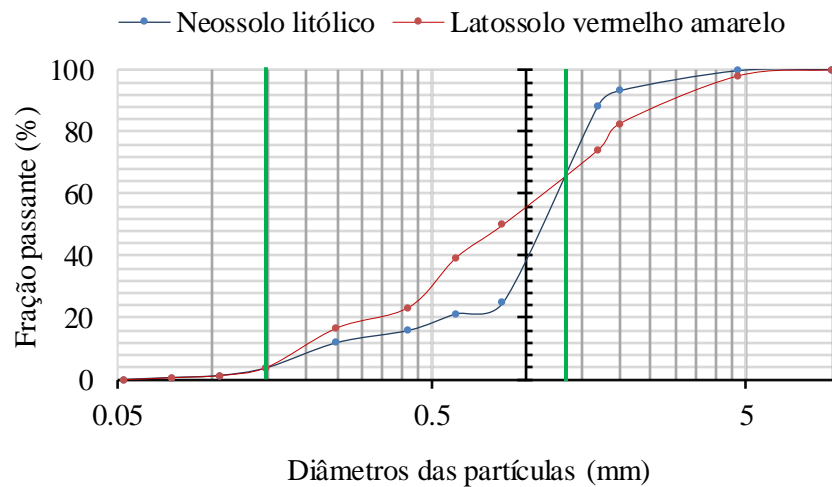


Figura 15. Curva de distribuição granulométrica em amostras de solo

Tabela 14. Parâmetros granulométricos d_{10} , d_{60} , CU e d_p das amostras de solo

Tipo de solo	d_{10} (mm)	d_{60} (mm)	CU (-)	d_p (mm)
LVa	0,189	1,196	6,297	0,131
NR	0,224	1,316	5,875	0,141

6.2. Caracterização físico-química do solo

As propriedades físicas e químicas básicas dos solos testados são apresentadas na Tabela 15 e Tabela 16. Pelo triângulo textural as amostras do LVA foram classificadas como franco argilo-arenosa, sugerindo que o solo possui alto teor de argila e silte, tendo teor de argila de

aproximadamente 20%, classificação similar a encontrada por Holanda (2021) no município de Belo Jardim. O alto teor de argila e de silte no LVA sugere uma provável compactação do solo, conseqüentemente, redução da porosidade. As amostras do NR foram classificadas em franco-arenoso, indicando que esse solo tem maior teor de areia, resultando em alta porosidade. O grau de flocculação em água foi alto no LVA, conseqüentemente, aumento da argila dispersa, maioritariamente constituído por óxidos de Fe, que ocasiona redução na estabilidade dos agregados, mudanças na estrutural e porosidade, ficando as partículas em condições lixiviadas em caso de aumento da infiltração no solo (SOBRAL et al., 2015).

Tabela 15. Propriedades físicas do solo na camada de 0–30 cm

Análises	Tipo de solo	
	LVA	NR
Areia (2 – 0,02 mm)	53,51	80,89
Silte (0,02 – 0,002 mm)	27,11	16,68
Argila (< 0,002 mm)	19,62	2,50
Argila dispersa na água	7,50	3,75
Grau de flocculação	74,44	50
Classe textura	Franco argilo arenoso	Areia franca
ρ_b	1,60	1,78
ρ_s	2,67	2,61
α	0,401	0,313
K_s	$1,31 \cdot 10^{-4}$	$1,14 \cdot 10^{-4}$

Em que: K_s – condutividade hidráulica saturada (cm s^{-1}); ρ_b e ρ_s – densidade do solo e das partículas (g cm^{-3}); α – porosidade do solo (%); areia, silte e argila (%)

Na Tabela 15 pode-se observar que o valor de K_s foi de LVA e NR foram alto e não adequado para a retenção de resíduos industriais no solo, sendo que para o solo apresentar alta retenção, o K_s deve ser $< 1 \cdot 10^{-7} \text{ cm s}^{-1}$ (GÜLER & AVCI, 1993). O valor de K_s foi similar ao encontrado por Kargas et al. (2016), que foi de $1 \cdot 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$ para solos argilosos com ρ_b 1,1–1,4 g cm^{-3} . No entanto, ambos os solos apresentaram altos teores de matéria orgânica, que associado a K_s , melhora a retenção dos metais. Holanda (2021), encontrou para solos coletados em Belo Jardim-PE, condutividade hidráulica saturada média de $6,6 \cdot 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$. Ambos os solos possuem porosidade total na faixa de 0,32 a 0,47 $\text{cm}^3 \text{ cm}^{-3}$, tendo mais a solos arenosos de acordo com Reichardt e Timm (2004). Apesar da porosidade total reduzida, a dinâmica de água no perfil de NR foi moderadamente rápida, devido à predominância de macroporos, que possuem baixa capacidade de retenção de água, alta taxa de infiltração e drenagem excessiva (LIBARDI, 2005).

Na Tabela 16, pode-se verificar que a CTC, em ambos os solos, foi menor que 10 cmolc dm^{-3} , indicando segundo Gustafsson et al. (2007), predominância de caulinita e haloisita na fração argila,

devido à presença de minerais do tipo 1:1 ou óxidos, capazes de formarem pontes de hidrogênio. Dentre as bases trocáveis, a maior concentração foi do Mg e Ca. Esse alto teor do elemento pode estar vinculado a presença da biotita no solo, que é um mineral ferro-magnesiano do grupo das micas (GUERRA & GUERRA, 2008). Já o percentual de matéria orgânica foi considerado alto (> 3) (SOBRAL et al., 2015), pelo fato da área onde foi coletada as amostras de solo sofrer grande influência agrícola. A caracterização do solo está de acordo para o LVa, que normalmente são solos de textura média, profundos e moderadamente a bem drenados, com pH entre 5,0 – 6,5 (SANTOS et al., 2018). Por outro lado, a matéria orgânica do solo é a chave para a adsorção de metais pesados pelos sólidos do solo, melhorando a estabilidade dos agregados do solo, resultando na melhor retenção de água, diminuição da mobilidade dos metais. Também melhora a condutividade hidráulica como resultado do aumento da porcentagem de macroporos.

Tabela 16. Caracterização das propriedades químicas de solo na camada de 0-30 cm

Análises	Unidade	Fertilidade		Extrato da pasta	
		LVa	NR	LVa	NR
CEes	mS m ⁻¹	0,61	1,25	0,61	1,25
PST	%	0,87	0,51	-	-
pH (H ₂ O)	-	6,3	7,1	-	-
PCZ	-	3,75	7,43	-	-
Ca ²⁺	cmolc dm ⁻³	3,60	5,20	0,021	0,011
Mg ²⁺	cmolc dm ⁻³	1,55	1,30	0,146	0,047
Na ²⁺	cmolc dm ⁻³	0,07	0,04	0,167	0,196
K ⁺	cmolc dm ⁻³	0,64	0,75	0,081	0,369
Al ³⁺	cmolc dm ⁻³	0,00	0,00	-	-
H ⁺	cmolc dm ⁻³	2,22	0,57	-	-
SB	cmolc dm ⁻³	5,86	7,29	-	-
CTC a pH	cmolc dm ⁻³	8,08	7,86	-	-
V	%	73,0	93,0	-	-
m	%	0,0	0,0	-	-
Cl ⁻	cmol dm ⁻³	-	-	0,65	0,95
SO ₄ ²⁻	mg dm ⁻³	-	-	14,58	34,77
CO ₃ ²⁻	cmol dm ⁻³	-	-	0,00	0,00
HCO ₃ ⁻	cmol dm ⁻³	-	-	0,1	1,35
RAS	(mmol L ⁻¹) ^{1/2}	-	-	1,827	0,538
Fósforo (P)	mg kg ⁻¹	32	258	9,11	35,80
Matéria orgânica	g kg ⁻¹	20,10	31,51	-	-
Classificação	-	Normal	Normal	-	-

Em que: CTC = capacidade de troca catiônica; SB = soma de bases trocáveis; PST = porcentagem de sódio trocável; PCZ = ponto de carga zero; V = porcentagem de saturação de bases trocáveis; m = saturação por alumínio trocável; RAS = porcentagem de adsorção de sódio.

Como regra geral, é desejável menor ρ_b ($<1,5 \text{ g cm}^{-3}$) para um ótimo movimento de ar e água através do solo (TSAMO et al., 2022), além disso estão associados a maior K_s e teores de água para potenciais matriciais acima de -100 kPa (REICOSKY et al., 1981).

6.3. Curvas de retenção de água no solo e parâmetros hidráulicos

Nas Figuras 16A e 16B, estão representadas as CRAS do LVA e o NR em escala logarítmica no eixo das abscissas. Verificou-se que o LVA apresentou maior capacidade de retenção de água em relação a NR, quando aplicada a mesma pressão matricial, pois o LVA são solos moderadamente drenados (SANTOS et al., 2018). A ligeira superestimação foi possivelmente causada pelo ar aprisionado nos poros do solo (SNEHOTA et al., 2015). No entanto, a θ_r e θ_s apresentaram menor faixa de retenção e valores ótimos dos coeficientes de determinação entre os valores de laboratório e ajustados na CRAS do NR. Holanda (2021) para solos de Belo Jardim, encontrou valores de θ_r e θ_s iguais a 0,057 e 0,41, respectivamente. Silva (2008) pesquisou sobre as características físicas de um luvisolo e constatou valores de θ_r , θ_s e n iguais a 0,070, 0,389 e 1,543, respectivamente, enquanto Ramos et al. (2011) constataram valores de 0,010; 0,408 e 1,200.

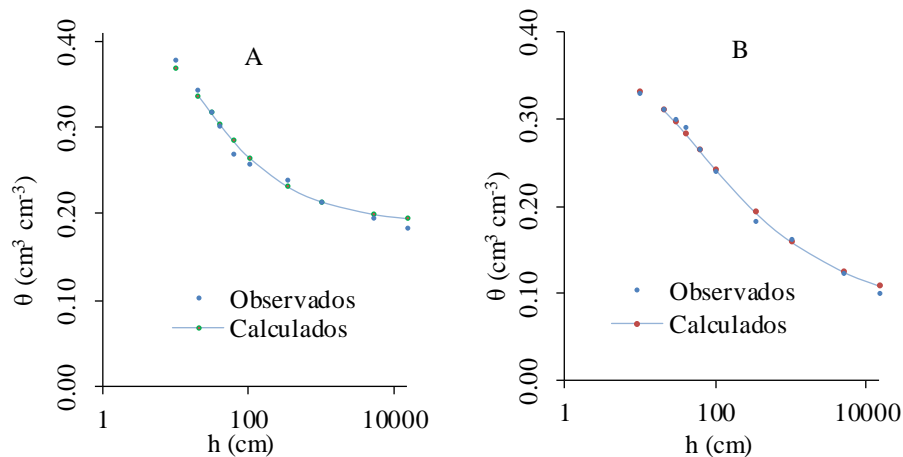


Figura 16. Curvas de retenção de água no solo na camada de 0 - 30 cm: A) LVA; B) NL

À medida que a tensão de água no solo aumenta ao longo da CRAS, há uma redução no teor de água no solo, que ocorreu de forma diferente em h baixas ($< -100 \text{ cm}$) e altas ($> -500 \text{ cm}$). Os poros interagregados influenciam a relação entre o potencial hídrico e a retenção hídrica em potenciais mais baixos; por outro lado, a distribuição das partículas do solo determinaram a capacidade de retenção de água em tensões mais altas (WEIL & BRADY, 2017). Portanto, há uma influência da distribuição do tamanho dos poros do solo na primeira parte da CRAS (Figura 16).

Pelo ajuste dos dados experimentais na CRAS, também foram obtidos os parâmetros hidráulicos n e α . Observando a Tabela 17, os resultados apresentam uma concordância satisfatória

entre os valores ajustados e os medidos conforme indicado pelo R^2 e NSE que foram superiores a 0,90 (NASH & SUTCLIFFE, 1970), indicando bom ajuste; conseqüentemente, foram encontrados baixos valores de RMSE ($< 0,10$). O n denotou a dessaturação de não ocorrer de forma rápida, causando uma transição muito acentuada de θ_s para θ_r no NR, devido a característica eutrófica, não alítico, isto é, saturação por bases, pH, saturação por alumínio e CTC maiores que 2 cmolc dm^{-3} , maior que 5,7; 50% e menor que 4 cmolc dm^{-3} , tendo maior condições de reter nutrientes em comparação com o solo LVa, pois baixo valor de α demonstrou uma alta a capacidade de retenção do solo. Segundo Deo & Neithalath (2010), a estrutura porosa deve ter vazios interligados com dimensões que variam de 0,05 a 1,7 mm dependendo dos agregados e do grau de compactação.

Tabela 17. Parâmetros da CRAS pelo modelo de van Genuchten - Mualem

Tipos de solo	Parâmetros da equação de van Genutchen					R^2	RMSE	NSE
	θ_r	θ_s	α	n	m			
	$\text{cm}^3 \text{ cm}^{-3}$	$\text{cm}^3 \text{ cm}^{-3}$	cm^{-1}	-	-	-	-	-
LVa	0,184	0,413	0,069	1,899	0,473	0,95	0,02	0,95
NR	0,071	0,353	0,036	1,479	0,324	0,98	0,01	0,98

Em que: θ_r , θ_s = umidade volumétrica residual e saturada; α , n = parâmetros que indicam o inverso do potencial de entrada de are e o tamanho da distribuição de poros.

6.4. Efeito da camada filtrante de solo e sementes de Moringa no transporte de metais

Na Tabela 18 observa-se a análise de variância (ANOVA) no esquema fatorial $6 \times 2 + 2$ em DIC com três repetições. Na ANOVA, verificou-se que houve efeito significativa da interação entre os tipos de solo (LVa e NR) e doses de moringa (0, 8, 16, 24, 32 e 40 g) sobre a concentração de chumbo (Pb), níquel (Ni), cobre (Cu), cromo (Cr) e zinco (Zn) na água bruta sintética. Para o Pb e Cr, houve efeito significativo em relação ao tipo de solo, doses de moringa e uso do carvão de fibra de coco, enquanto que a concentração de Ni foi significativamente influenciado pelo tipo de solo, doses de moringa e uso do carvão de fibra de coco, e não significativo ao contraste. A concentração de Cu e Zn foram influenciados pelo tipo de solo e moringa, não sendo significativo quando aplicado o carvão de fibra de coco.

O grau de variabilidade de cada metal foi feita usando o coeficiente de variação (Cv) de Xiao et al. (2015), que classifica $Cv \leq 20\%$ (baixa variabilidade), $21\% < Cv \leq 50\%$ (variabilidade moderada), $50\% < Cv \leq 100\%$ (alta variabilidade) e $Cv > 100\%$ (variabilidade muito alta). As concentrações de Pb, Ni, Cu e Cr no ensaio mostraram a predominância de uma baixa variabilidade, e moderada para Zn. Isso explica que, houve uma homogeneidade no preenchimento das colunas de solo e manutenção de carga hidráulica constante.

O efeito da interação entre os tipos de solo sobre as doses de moringa aplicadas para a retenção da concentração dos metais, pode ser verificado nas Figuras 17A e 17B, respectivamente. Durante o desdobramento das doses de moringa dentro do fator tipo de solo, se evidenciou que no LVA, os coeficientes de determinação da regressão polinomial quadrática foram estatisticamente significativos a $p < 0,05$, e a concentração de Ni e Pb diminuíram a uma taxa de 0,33 e 0,24 a cada aumento da dose de moringa, atingindo dose ótima e concentração crítica mínima de 19,39 g e 215,05 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Ni e de 0,39 g e 349,67 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Pb, respectivamente.

Tabela 18. Análise de variância das concentrações Pb, Ni, Cu, Cr, Zn no efluente em função dos tipos de solo, doses de moringa e com carvão de fibra de coco.

FV	GL	QUADRADO MÉDIO				
		Metais pesados				
		Pb	Ni	Zn	Cu	Cr
Solo (S)	1	4544981,26**	552071,04**	570143,79**	3650003,24**	8756,59**
Moringa (M)	5	62342,30**	74076,64**	318176,26**	222779,14**	4766,47**
S x M	5	323088,54**	44398,78**	309964,14**	137972,29**	4166,58**
Carvão (C)	1	98748,14**	56557,83**	5369,26 ^{ns}	5790,82 ^{ns}	174,4**
C vs S x M	1	97285,06**	334,03 ^{ns}	332562,64**	485767,29**	930,20**
ϵ	28	2792,61	815,47	18512,86	2362,97	8,81
CV	%	9,59	10,24	30,53	15,77	17,54

^{ns} = não-significativo; * = significativo a 5%; ** = significativo a 1%; Vs = contraste; GL = grau de liberdade; FV = fonte de variação; ϵ = resíduos.

Obuseng et al. (2012) obtiveram 95% de remoção de Pb usando apenas farinha de semente moringa em condições de pH 2, dose de coagulante 5 g L^{-1} a 22°C. No caso de Pb, que apresentava maior concentração inicial neste estudo, pode ter apresentado maior adsorção, devido à sua vantagem competitiva em relação aos outros cátions em sistemas multimetálicos (ESFANDIAR et al., 2022). Jagaba et al. (2020) trabalharam com diferentes doses de moringa na remoção de Zn, Fe, Pb, Cu, Cd e Mn no óleo de palma; ao aumentarem a dose de moringa, aumentou a remoção até que se alcançasse a dose ideal, a partir da qual a remoção começou a diminuir com seu incremento. Isso aconteceu porque, segundo Iftikhar et al. (2009), à medida que a quantidade de adsorvente aumenta, o número de partículas adsorventes ao redor do íon metálico aumenta, aumentando a área superficial na qual os íons metálicos se ligam à superfície dos adsorventes.

Para o teor de Zn no NR, houve uma diminuição de 1,23 a cada aumento da dose de moringa, atingindo dose ótima e concentração crítica mínima a 26,06 g e 879,99 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Esses

resultados mostram que, a manutenção de umidade do solo constante na coluna ao longo do dia em decorrência da aplicação da carga hidráulica da lâmina constante e altura da coluna de solo pode ter contribuído na redução da concentração dos metais. Além disso, Goel et al (2005) e Araújo et al. (2010) explicam que isso pode ser devido ao número de sítios ativos por grama de biossorvente aumenta proporcionalmente e aparentemente, aumentando a extensão da eficiência de adsorção. No entanto, quando a quantidade de biossorvente é pequena, os sítios ativos para ligar os íons metálicos na superfície biossorvente são menores, então a eficiência biossorção também baixa.

Miranda et al. (2004) usaram coluna de 20 cm de altura e 5 cm de diâmetro em LVa. Maddodia et al. (2020) usaram coluna de 6 cm de diâmetro interno e 40 cm de altura. Lim e Aris (2014) usaram 4,4 cm de diâmetro e 40 cm de altura suportado por plástico e lã de polietileno colocados na parte inferior para evitar a lixiviação. Landázuri et al. (2019) usaram colunas de borosilicato embaladas com sementes de moringa para remover o Pb e Fe.

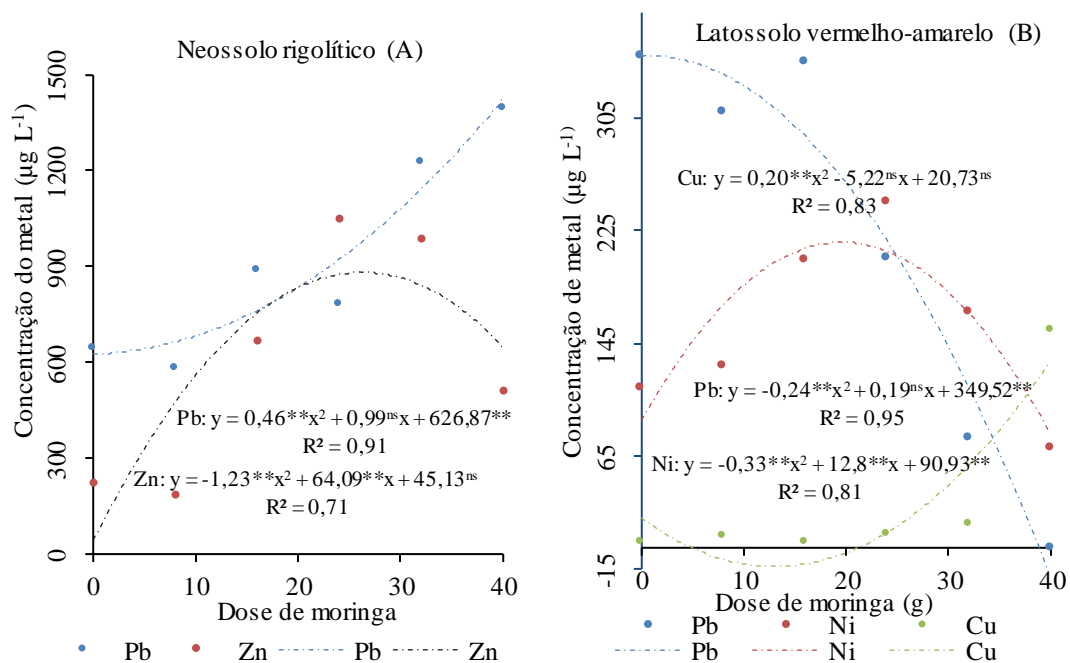


Figura 17. Efeito das interações sobre as concentrações dos metais submetidos a dose de moringa (M) e tipo de solo (S).

Chaudhry et al. (2016) mostraram que a adsorção de Pb^{2+} aumentou de 22,20 para 77,80% e de Zn^{2+} de 24,55 para 87,05% quando o tempo de contato aumentou de 15 para 90 min. Aumentando o tempo de contato até 150 min, a adsorção aumentou, todavia, foi mais lenta. Portanto, 90 min foi considerado o tempo ideal para a remoção dos metais. No entanto, o íon Zn mostrou-se bem adsorvido quando foi utilizado a moringa em grande quantidade, principalmente acima de dose 30 g (Figura

17), que ocasionou abundância de locais intercambiáveis, assemelhando-se aos estudos de El-Ashtoukhy et al. (2008) e Abbar et al. (2017).

Ainda na Figura 17A, pode-se observar que as maiores quantidades de Zn foram detectadas nos lixiviados obtidos no solo arenoso com menor teores de óxidos ferro e menor CTC. Outra possibilidade para a relativa retenção do Zn nos solos é dada por Ladonin e Margolina (1997), que estudando as interações de ácidos húmicos e metais em concentração menor que $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, houve redução na adsorção de Zn. Isso se explica pelo fato do cálcio (Tabela 16), presente neste solo em maior quantidade, ocupar as posições não específicas de troca, em detrimento daqueles metais. Por outro lado, Zn^{2+} é adsorvido em maior extensão em relação aos demais metais, estando de acordo com os resultados de Gomes et al. (2001) na retenção desse em solos brasileiros.

Para o teor de Cu no LVA, solo altamente intemperizado, foi observado que a presença de óxidos de Fe e Al, matéria orgânica (húmus) e argila não afetaram em grande parte a adsorção de Cu, pois segundo Zeng et al. (2015), o húmus pode competir pelos mesmos sítios de adsorção com o Cu, não proporcionando a diminuição das perdas desse íon no solo. Outra razão, tem a ver com o fato do solo poder gerar grandes concentrações de carbono orgânico extraível com a água, para os quais, íons livres podem complexar com ligantes orgânicos.

Ainda na Figura 17, verificou-se que, as concentrações de Pb (NR) e Cu (LVA), tendem em aumentar a uma taxa de 0,46 (Pb) e 0,20 (Cu) a cada acréscimo de doses de moringa, onde a dose ótima e concentração crítica mínima foi de 1,08 g e $628,46 \mu\text{g L}^{-1}$ para Pb e de 13,05 g e $13,33 \mu\text{g L}^{-1}$. A partir deste ponto, observou-se um aumento dos níveis dos metais com o aumento das doses de moringa. À baixa concentração da calcita (CO_3^{2-}) na solução do solo é insuficiente para precipitar o cobre (MARKAROV et al., 2019). Rahman e Islam (2009) e Malouq et al. (2015), observaram que aumento adicional além da dose ótima de adsorvente diminui a porcentagem de remoção, atribuído a possibilidade de existência de sobreposição e superlotação das partículas, resultando em uma redução da área total da superfície adsorvente consequentemente, diminui a porcentagem de remoção.

Na presente pesquisa, constatou-se que o benefício da dose de moringa na diminuição nas formas disponíveis de Pb, Ni e Zn em detrimento do tipo de solo, pode ser justificada pela sua dependência com a carga hidráulica aplicada, preenchimento das colunas de solo e pelos constituintes do solo (presença de argila, matéria orgânica, SO_4^{2-} e Cl^-), elevada presença da matéria orgânica, pH, CTC e fosfato (ZENG et al., 2017), aumento da altura da coluna a cada dose de moringa aplicada, aumentando o tempo de contacto entre o adsorvato e o adsorvente, melhorando a adsorção na remoção de Ni, Pb e Zn (MADDODIA et al., 2020) em ambos os solos. Li et al. (2015) encontraram maiores concentrações de Pb e Zn na camada superior do solo de até 40 cm.

Outra explicação tem a ver com o fato de a semente de moringa não conter apenas proteínas carregadas negativamente, mas uma variedade de compostos químicos à base de carbono que favorecem o aumento da carga orgânica no efluente tratado (VILLASEÑOR-BASULTO et al., 2018). No extrato das sementes de moringa, Beltran-Heredia e Martin (2008) e Prasad (2009), constataram a presença de NO_2^- (3,96 mg L⁻¹), NH_4^+ (0,06 g L⁻¹), PO_4^{2-} (0,05 g L⁻¹), Cl^- (19,2 mg L⁻¹) e SO_4^{2-} (9 mg L⁻¹) a pH (6,8), radicais que adsorvem, neutralizam e desestabilizam os metais. Achak et al. (2009) avaliaram filtro de areia de 50 e 60 cm na remoção de poluentes orgânicos e nutrientes em moagem do óleo de oliva. Os resultados mostraram redução da matéria orgânica (92% de compostos fenólicos, 99% de PO_4^{2-} , 97% de NH_4^+ e 99% de NO_2^-).

6.5. Comparação do uso da fibra de coco pelas doses de moringa e tipos solo

A ANOVA mostrou que houve uma interação significativa entre o fator tipo de solo dentro do fator doses de moringa. Entretanto, ao analisar o desdobramento do fator tipo de solo dentro de cada dose de moringa, observou-se que há diferença significativa na concentração de Pb, Ni e Cu em LVa e a NR no teste Scott-Knott ($p < 0,05$) (Tabela 19). No entanto, para o teor de Zn, não revelou diferença significativa entre os tipos de solo quando aplicado zero grama de dose de moringa. Essa dose possivelmente não conseguiu remover Zn em ambos solos possivelmente devido à saturação rápida dos sítios de ligação com o solo. Mas, isso era esperado no solo arenoso (NR), por apresentarem elevada macroporosidade, baixo teor de matéria orgânica e mineralogia constituída predominantemente por minerais primários (quartzo e feldspatos) e a caulinita que apresentam cargas dependentes de pH para a lixiviação. Zeng et al. (2015) e Abbas et al. (2020) constataram que a presença de biomateriais aumenta concentração da fração carbonatada, fração Fe e Mn, fração ligada à matéria orgânica e fração residual de metal pesado.

As diferenças entre usar a testemunha (carvão de fibra de coco) e doses de moringa nos dois tipos de solo são apresentados na Tabela 19. Observa-se que, no LVa ao ser contaminado com a água residual sintética, não apresentou diferenças estatisticamente significativas para Pb (0, 8, 16 e 24), Zn (16, 24, 32 e 40), Ni (0, 8, 16, 32) e Cu (0, 8, 16, 24 e 32) no teste de Dunnett ($p < 0,05$). Entretanto, diferenças significativas foram observadas na dose 32 e 40 g (Pb); 24 e 40 (Ni); 8 g (Zn) e 40 g (Cu), que pode estar associado a sítios ativos do solo e da moringa ($\text{pH solução} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$), que se ligam aos metais, gerando complexação da esfera interna com a matéria húmica e diferentes grupos funcionais e hidroxila livre de óxidos minerais, permitindo maior floculação dos metais na superfície da moringa (SHINOMOL et al., 2016). Anastopoulos et al. (2019a) confirma que, o uso da moringa a dificulta a mobilidade de metais pesados, retendo-os em sua superfície por meio de grupos funcionais

superficiais presentes com alta razão área de superfície para volume e um grande número de sítios de ligação ativos (por exemplo, grupos –COOH, –NH₂, –OH, –SH).

Tabela 19. Concentração de Pb, Ni, Cu e Zn no lixiviado aplicando doses de moringa e carvão de fibra de coco em coluna de solo preenchida com LVa e NR.

Doses (g)	TIPO DE SOLO							
	Pb		Ni		Zn		Cu	
	LVa	NR	LVa	NR	LVa	NR	LVa	NR
0	350,40B ^{ns}	648,25A ^{ns}	114,86B ^{ns}	364,60A ^{ns}	100,18A ^{ns}	226,67A ^{ns}	5,31B ^{ns}	155,55A ^{ns}
8	310,08B ^{ns}	588,24A ^{ns}	130,47B ^{ns}	211,91A [*]	793,24B [*]	190,12A ^{ns}	9,18B ^{ns}	906,06A [*]
16	345,07B ^{ns}	892,56A [*]	205,45 B ^{ns}	355,64A ^{ns}	127,88B ^{ns}	670,57A [*]	5,37B ^{ns}	546,32A [*]
24	206,57B ^{ns}	789,04A [*]	245,52B [*]	469,00A [*]	531,91B ^{ns}	1055,77A [*]	9,86B ^{ns}	738,55A [*]
32	79,12B [*]	1234,37A [*]	167,67B ^{ns}	744,56A [*]	387,50A ^{ns}	991,12A [*]	17,05B ^{ns}	533,25A [*]
40	0,00B [*]	1402,59A [*]	71,63B [*]	275,92A [*]	195,31B ^{ns}	511,91A ^{ns}	155,55B [*]	1143,58A [*]
Carvão	304,70	561,27	174,62	368,79	197,64	257,47	13,73	75,86

Em que: Médias seguidas de * indicam a diferença significativa em relação à testemunha (carvão de fibra de coco); médias seguidas de ^{ns} indicam que não há diferença significativa em relação à testemunha por teste Dunnet ($p < 0,05$); médias seguidas da mesma letra maiúscula na coluna não diferem significativamente pelo teste Scott-Knott ($p < 0,05$); Pb, Ni, Cu e Zn em $\mu\text{g L}^{-1}$.

Ainda na Tabela 19, pode-se observar que as melhores doses para a remoção de Pb no NR foram 16, 24, 32 e 40 g e para Cu foram 8, 16, 24, 32 e 40 no LVa, quando comparado com a testemunha. No entanto, apesar dessas doses serem as melhores, a quantidade de Pb e Cu no solo tende em aumentar. Essa situação pode ser explicada pelo efeito combinado do uso do solo e da moringa não ser significativo, pois o NR apresentou maior quantidade de partículas maiores (areia), que favorecem a infiltração rápida da água para as camadas inferiores. No entanto, estudos também mostram que o acúmulo de íons metálicos nos locais vagos resulta em uma transferência de massa limitada do adsorvato na superfície externa do adsorvente (GEDAM & DONGRE, 2015).

Na dose 40 g para o Pb no LVa, o filtro de areia mostrou 100% de remoção de Pb devido à adsorção de metais pesados por matéria orgânica (ligantes orgânicos) na camada superior, adsorção simples à matéria orgânica e areia na camada intermediária e adsorção química à superfície da areia na camada mais profunda (MUHAMMAD et al., 2005). Altos valores de Pb no solo podem trazer graves consequências as plantas, pois esse metal tem vários efeitos adversos para as plantas, desde a inibição das atividades enzimática, alterações na permeabilidade da membrana e fotossíntese

prejudicada até a inibição do crescimento, pois ele é insolúvel no solo, complexando-se com fosfatos e carbonatos (YU et al., 2019).

6.6. Parâmetros de transporte de metais

Na Tabela 20 estão apresentados os valores de: velocidade de percolação (v), fluxo de Darcy (q), tempo de aplicação (T_a), volume coletado (V_c) e condutividade hidráulica saturada (K_s). A v foi calculada a partir da q após a coluna estar completamente montada. Os valores de C_v (%) para T_a e V_c no LVa foram 16,99 e 11,50, e para NR foram 23,86 e 20,57, considerados baixos e moderados, segundo Wilding e Drees (1983). Procurou-se manter o q constante nas colunas do mesmo solo, aplicando-se uma lâmina uniforme de 2 cm. Embora um padrão semelhante tenha sido observado, a eluição foi mais lenta em todos os tratamentos, com valores baixos no NR. Isso pode estar relacionado com a diminuição da porosidade do solo, devido à redução de poros maiores e um aumento de poros mais finos, quando o solo e as soluções são ricas em matéria orgânica e infiltração de sais (MÜLLER et al., 2012).

Entretanto, a variação de q (0,53–0,90 cm h⁻¹) e v (1,38–3,83 cm h⁻¹) (Tabela 12), de acordo com Jellali et al. (2010), pode ser explicada pelas diferenças de empacotamento do solo nas colunas entre repetições do mesmo tratamento. Esses efeitos são devido ao efeito borda-parede entre a amostra de solo e a coluna de acrílico, maior ou menor compactação do solo, levando a mudança na porosidade, tamanho das partículas e densidade do solo, causando, provavelmente uma variabilidade espacial e temporal das propriedades da superfície do solo.

Tabela 20. Parâmetros de movimento de água na coluna de solo com doses de moringa

Doses (g)	v (cm h ⁻¹)		q (cm h ⁻¹)		V_c (mL)		T_a (h)		K_s (10 ⁻⁴ cm h ⁻¹)		VP (-)	
	LVa	NR	LVa	NR	LVa	NR	LVa	NR	LVa	NR	LVa	NR
Car	1,68	2,22	0,67	0,71	18,62	18,46	1,95	1,86	1,78	1,86	1,81	2,04
0	1,61	1,66	0,64	0,52	17,56	17,02	2,04	2,51	1,67	1,36	1,71	2,12
8	2,05	1,81	0,82	0,58	21,33	17,91	1,60	2,28	2,14	1,50	2,13	2,13
16	1,33	1,65	0,53	0,53	14,63	18,48	2,47	2,50	1,39	1,67	1,44	2,12
24	1,72	1,98	0,69	0,63	18,71	20,07	1,91	2,09	1,81	1,64	1,74	2,09
32	1,93	1,83	0,68	0,58	19,73	19,85	1,93	2,26	1,78	1,53	1,85	1,99
40	2,25	3,83	0,90	1,22	20,04	29,23	1,46	1,08	2,36	3,19	1,81	2,85
C_v (%)	17,01	36,09	17,21	36,10	11,50	20,57	17,3	36,32	17,18	36,21	11,47	13,50

Sabe-se que, a v leva em consideração o q e a porosidade, assim, os resultados médios foram superiores no NR (2,14) em relação ao LVa (1,80), apresentando-se inferior no tratamento com 16 g de dose de moringa no LVa (1,33) e no tratamento zero grama de dose de moringa no NR (1,65). Todavia, a v pode afetar os demais parâmetros na ADE, sobretudo, o coeficiente dispersivo-difusivo (D), que tem sido bem relatada na literatura (SHUKLA et al., 2003; COSTA & PRUNTY, 2006; BROMLY et al., 2007; LEWIS & SJÖSTROM, 2010). Analisando a Tabela 21, observa-se um bom ajuste experimental da ADE, com coeficiente de determinação (R^2) variando de 0,77 a 0,99, como indicativo de q e v ocorrerem em equilíbrio físico (BRUNEEL et al., 2021).

Os dados experimentais de transporte de Zn, Pb, Ni e Cu nas colunas de LVa e NR foram modelados pelo código CXTFIT (TANG et al., 2010), assumindo equilíbrio físico-químico, coluna saturada, ADE em estado estacionário e sem degradação do soluto. Na Tabela 21 observa-se os parâmetros de transporte tais como número de Peclet (P), fator de retardamento (R), dispersividade (λ), coeficiente de dispersão (D) e coeficiente de partição (Kd) obtidos a partir de dados experimentais em colunas de solo preenchidas individualmente para LVa e NR, acrescidos carvão em pó de fibra de coco (3,35 cm) e pó de sementes de moringa oleífera (0; 1,25; 2,5; 3,75; 5 e 6,25 cm).

No entanto, algumas deficiências de concentrações de efluentes, ou seja, $C/Co < 1$, foram observados provavelmente devido às características do solo e da *Moringa oleífera* causando a rápida adsorção das concentrações iniciais de Pb (40,20 mg L⁻¹), Ni (22,35 mg L⁻¹), Zn (12,60 mg L⁻¹) e Cu (14,82 mg L⁻¹) originado por forças iônica elevadas durante a lixiviação do efluente coletado. No solo NR, foi possível atingir C/Co de 0,11 (Pb); 0,12 (Ni); 0,31 (Zn) e 0,28 (Cu) nas doses de moringa de 40; 32; 24 e 40 g, e de 0,33 (Zn) na dose de moringa de 8 g para LVa. Entretanto, dificuldades similares foram relatadas por Andrade et al. (2014) que as relacionaram à baixa concentração aplicada, acarretando um maior tempo no retardo da lixiviação. Carneiro (2019), encontrou valores de C/Co na faixa de 0,04 a 0,4 na lixiviação de fosforo em colunas de 10 cm de comprimento no NR. Na literatura, a maior parte das simulações para esse tipo de estudo, é feita com concentração metálica acima de 50 mg L⁻¹ (MAINA et al., 2016; LIU et al., 2022; QU et al., 2022).

O número de Peclet (P) é um parâmetro de transporte adimensional que mede a predominância do fluxo advectivo sobre o dispersivo. Valores de $P < 10$, predominância do fluxo difusivo sobre o advectivo, e $P > 10$, predominância do fluxo advectivo (MARTINEZ et al., 2010; ANDRADE et al., 2014). Na Tabela 21, observa-se que os valores de P no LVa para Pb, Ni e Zn em todas as doses de moringa, incluindo o carvão de fibra de coco, foram inferiores a 10, indicando a predominância do fluxo difusivo, com exceção na dose 24 g (Ni); 8 e 40 g (Zn), que foram superiores a 10, sugerindo fluxo advectivo. O facto da dose 24 (Ni), 8 e 40 (Zn) apresentarem alto valor do P,

segundo Andrade et al. (2014) pode estar relacionado com alta velocidade de percolação desses metais no solo (Tabela 20), ocasionado pelo adensamento e variação no raio dos poros na coluna.

Em relação ao NR, o Zn, Pb, Ni e Cu, na maior das doses, predominou fluxo difusivo, exceptuando a dose 40 (Ni), carvão de fibra de coco, 24 e 32 (Cu), onde predominou o fluxo advectivo. O fluxo advectivo ocorreu devido à predominância de macroporos responsáveis pela condução da água no solo durante a infiltração (LIBARDI, 2005), originando maior valor médio de velocidade de percolação ($2,14 \text{ cm h}^{-1}$), conseqüentemente, maior velocidade de soluto, fazendo com que os poros não consigam adsorver os metais. Para as colunas com menor velocidade de percolação, houve maior tempo de contato entre os íons e os colóides do solo, promovendo maior oportunidade de retenção dos solutos (TITO et al., 2012). No LVa para o Pb, o R diminuiu com o aumento da distância percorrida ou da dose de moringa, o que significa que a dispersão hidrodinâmica contribuiu mais para o transporte de partículas, em comparação com a advecção.

O fator de retardamento R expressa indiretamente a capacidade do solo em reter Pb, Zn, Cu e Ni entre a fase líquida e sólida durante a percolação do soluto, e está relacionado com o coeficiente de distribuição de partição dos metais. Quando o R for menor que um, indica que há exclusão iônica, e apenas uma fração da fase líquida está sendo imobilizado para o interior dos agregados, não contribuindo no fluxo advectivo no processo de transporte. Quando o R for igual a um (meio poroso não reativo), é indicativo de que os poros estão saturados, havendo pouca ou inexistência de troca iônica (dispersão longitudinal), já para R maior que um (meio poroso reativo), apenas a fração da fase sólida participa na adsorção do soluto (dispersão transversal) (van GENUCHTEN et al., 2012).

Na Tabela 21, observa-se que os valores de R (-) foram maiores do que um no NR para Pb (22,22), Cu (4,06), Ni (10) em 0 g de moringa, Zn (11,33), 40g de moringa, e em relação ao LVa foram maiores para Pb (31,2), 32 g de moringa, Ni (17,52), 16 g de moringa e Zn (15,54), carvão de fibra de coco. O solo argilo-arenoso (LVa) contém maiores teores de argila e matéria orgânica; ambos os componentes em que a distribuição dos metais pode ser esperada (Tab.15 e 16). Por outro lado, no solo franco-arenoso (NR) a sua composição deve afetar o retardamento dos metais pela maior presença de matéria orgânica. A adsorção dos metais por interações iônicas nas partículas de solo carregadas (principalmente argila) também foi esperada, pois o pH da solução foi maior que o pH_{PZC} , sugerindo que o solo estava carregado negativamente. No entanto, Li e Shuman (1997) também relataram que a adsorção é geralmente mais linear em solos arenosos do que em solos argilosos. Outro fator que contribuiu no aumento do R pode estar relacionado ao maior tempo de contacto do soluto na solução do solo (Tabela 20), provocando maior transferência de massa por difusão para dentro e fora da região com água móvel (SCHULIN et al., 1987).

Os valores médios do R (-) nos solos seguiu a seguinte ordem: Pb (10,08) > Ni (9,33) > Zn (6,14) para LVa e Pb (13,63) > Ni (6,24) > Zn (5,96) > Cu (3,53), mostrando o alto grau de reatividade e adsorção do Pb em ambos solos e nas diferentes doses. As frações de silte e argila combinadas são 46,73% para LVa, 19,18% para NR (Tabela 15). Silte e argila são partículas finas que são mais compactas e podem facilmente fixar o Pb, portanto, baixo transporte e mobilidade. Maior CTC, presença de goethita, hematita, particularmente no LVa (CAMARGO et al., 2008; SANTOS et al., 2013), que também influenciaram na capacidade de retenção.

Tabela 21. Parâmetros de transporte de solutos em coluna com solo e moringa

Metal	Dose	P (-)		R (-)		λ (cm)		D (cm ² h ⁻¹)		R ² (-)		Kd (L kg ⁻³)	
		LVa	NR	LVa	NR	LVa	NR	LVa	NR	LVa	NR	LVa	NR
Pb	Car	8,59	0,31	3,99	21,05	3,92	107,89	6,61	239,93	0,86	0,61	0,74	3,58
	0	3,82	0,30	5,29	22,22	7,85	151,68	12,63	249,96	0,93	0,73	1,08	3,79
	8	3,21	0,91	7,65	11,36	9,75	34,24	19,99	62,12	0,88	0,86	1,66	1,85
	16	2,23	0,31	5,19	14,84	14,21	106,18	18,89	175,67	0,97	0,86	1,05	2,47
	24	1,45	0,86	9,81	10,59	23,13	39,04	39,76	77,26	0,94	0,75	0,48	1,71
	32	0,31	1,16	32,1	7,28	114,3	30,05	194,4	54,99	0,96	0,81	7,79	1,16
	40	-	1,64	-	8,10	-	22,10	-	84,65	-	0,88	1,0	1,27
Ni	Car	1,02	1,51	10,54	10,00	33,06	22,03	55,65	48,99	0,94	0,73	2,39	1,61
	0	1,51	1,53	9,75	9,96	19,92	27,43	32,04	45,20	0,92	0,86	2,19	1,60
	8	3,27	3,40	9,73	6,67	9,56	9,19	19,61	16,67	0,67	0,93	2,19	1,01
	16	0,20	5,97	17,52	4,76	164,7	5,45	218,8	9,01	0,87	0,84	4,14	0,67
	24	10,07	9,79	3,14	3,68	3,35	3,44	5,76	6,82	0,96	0,84	0,54	0,48
	32	2,87	5,41	7,56	3,84	12,19	6,47	20,74	11,84	0,86	0,96	1,64	0,51
	40	3,91	11,88	7,08	4,77	9,28	3,05	20,86	11,69	0,80	0,81	1,52	0,67
Zn	Car	0,25	2,22	15,54	5,92	134,1	12,87	225,7	28,62	0,93	0,77	3,64	0,87
	0	3,21	2,98	5,95	4,42	9,35	10,08	15,04	16,60	0,95	0,97	1,24	0,61
	8	13,31	2,75	2,24	7,70	2,35	11,38	4,82	20,65	0,98	0,96	0,31	1,20
	16	1,07	1,52	8,08	5,93	30,50	21,32	40,53	35,28	0,90	0,92	1,77	0,88
	24	4,36	2,61	3,14	3,17	7,74	12,92	13,29	25,56	0,97	0,97	0,54	0,39
	32	2,18	1,55	4,86	3,24	16,09	22,53	27,36	41,25	0,95	0,97	0,97	0,43
	40	10,76	0,66	3,17	11,33	3,37	58,86	7,57	210,12	0,97	0,90	0,54	1,84
Cu	Car	-	10,97	-	3,96	-	3,08	-	6,84	-	0,93	-	0,53
	0	-	9,22	-	4,06	-	3,25	-	5,36	-	0,96	-	0,55
	8	-	3,09	-	3,72	-	10,12	-	18,37	-	0,98	-	0,49
	16	-	5,87	-	3,65	-	5,53	-	9,15	-	0,99	-	0,47
	24	-	11,13	-	2,76	-	3,03	-	6,00	-	0,95	-	0,32
	32	-	10,47	-	2,86	-	3,34	-	6,12	-	0,98	-	0,33
	40	-	7,59	-	3,68	-	4,78	-	18,29	-	0,99	-	0,48

Ainda na Tabela 21, observa-se que, no NR, os valores de coeficiente de dispersão (D, cm² h⁻¹) foram de 249,36 (Pb), zero grama de moringa; 48,99 (Ni), carvão de fibra de coco; 210,12 (Zn), 40 g de moringa; 18,37 (Cu), 8 g de moringa enquanto que para LVa foram de 194,4 (Pb), 32 g de moringa; 218,8 (Ni), 16 g de moringa; 225,7 (Zn), carvão de fibra de coco. Valores altos de D também

foram encontrados por Vilela et al. (2018), que trabalharam em um LVA para a lixiviação de potássio. Nas demais doses, a menor velocidade de percolação pode ser uma das causas para menores valores de D, à medida em que a frente de molhamento da solução avança no perfil (ENGLER et al. 2008).

Ao comparar os vários parâmetros estimados nas colunas, observou-se que, as médias de D ($\text{cm}^2 \text{h}^{-1}$) seguiram a seguinte ordem de: Ni (53,35) > Zn (47,76) > Pb (45,76) para LVA, e de Pb (134,94) > Zn (54,01) > Ni (21,46) > Cu (10,02) para NR. Esses resultados comprovam a dependência direta entre o coeficiente de dispersão hidrodinâmica (D) e a velocidade de percolação da água nos poros (v), pois um aumento nos valores de v, resultaram em maiores de valores de D (SANTOS & DUMONT, 2007). Conseqüentemente, maiores valores de dispersividade, indicando uma diferença entre a velocidade de percolação nos poros e a velocidade do soluto dentro de poros individuais, tornando a frente de lixiviação mais dispersa no solo. Da mesma forma, estudo de Vanderborcht e Vereecken (2007) revelaram que os valores de dispersividade em solos mais grossos (p. ex.: areia e franco-arenosa) não dependeram da vazão, enquanto os valores de solos mais finos aumentaram à medida que a vazão aumentou na coluna de solo.

O coeficiente de distribuição (K_d) representa a interação entre a matriz sólida e o soluto, dependendo do tipo de solo e soluto (BLANCO RODRÍGUEZ et al., 2018), sendo maior quando maior for a capacidade adsorptiva do solo (SCHMAL, 2017). Os maiores valores de K_d (L kg^{-3}) no NR foram de 3,79 de Pb ($R = 22,22$), zero grama de moringa; 1,61 de Ni ($R = 10$), carvão de fibra de coco e 0,55 de Cu ($R = 4,06$), e para LVA foram 7,79 de Pb ($R = 32,1$), 32 g de moringa; 4,14 de Ni ($R = 17,52$), 16 g de moringa, e 3,64 de Zn ($R = 15,54$), carvão de fibra de coco. Todavia, observou-se que as médias de K_d foram na seguinte ordem de: Ni (2,09) > Pb (1,83) > Zn (1,29) para LVA, e de Pb (2,26) > Ni (0,94) > Zn (0,89) > Cu (0,45) para NR. Maior retenção de Pb no NR devido ao maior teor de matéria orgânica, além disso, ambos solos apresentam alta concentração de íons de Na, Ca, Mg e K (Tabela 16) que compete com os metais pesados presentes em concentrações baixas, o que reduz a adsorção do metal nas partículas do solo, causando uma redução no K_d , ficando mais evidente à medida que a concentração do metal aplicada é reduzida em relação ao outro (MELO et al., 2006).

A dispersividade (λ) é usada como indicador da mobilidade do soluto no solo e depende do comprimento da coluna, teor de água, textura de solo e velocidade de percolação da água nos poros (FASHI, 2015). E varia com a escala do problema, sendo afetados pela uniformidade na distribuição do tamanho dos poros, em que nos solos argilosos, com maior quantidade de microporos, há um aumento da heterogeneidade do meio poroso (RADCLIFFE & ŠIMŮNEK, 2010).

Os valores baixos de λ (cm) no LVA foram de 3,92 (Pb), carvão de fibra de coco; 3,35 (Ni), 24 g de moringa e 2,35 (Zn), 8 g de moringa, e para NR foram de 22 (Pb), 40 g de moringa; 10,08 cm

(Zn), zero grama de moringa; 3,05 (Ni), 40 g de moringa e 3,03 (Cu), 24 g de moringa. Para Jury e Horton (2004), os valores de λ variam de 5-20 cm, com indicativo da dispersão do soluto na coluna de solo. Em alguns casos, os valores de λ foram ligeiramente superiores aos normalmente encontrados para colunas de solo em laboratório, na faixa de 0,5 a 2 cm (JURY et al., 1991). Estando de acordo com preenchimento homogêneo do solo e um curto fluxo no comprimento do caminho (SHAW et al., 2000). Koestel et al. (2012) relataram que esses valores λ podem estar positivamente correlacionadas com a distância percorrida pelo metal, a escala do experimento e o grau de saturação das condições de fluxo. Outros relacionaram λ com a qualidade da solução afluyente (MÜLLER et al., 2012).

Observou-se que as médias de λ (cm) para carvão de fibra de coco (3,75 cm) e doses de moringa (0; 1,25; 2,5; 3,75; 5 e 6,25 cm) foram da seguinte ordem: Pb (70,17) > Zn (21,42) > Ni (11,00) > Cu (4,73) para NR e para LVA foram de Ni (36,01) > Zn (29,07) > Pb (26,77). Os resultados indicam que a presença de uma camada de moringa reduz significativamente a velocidade do fluxo e o coeficiente de dispersão hidrodinâmica, mas aumenta a dispersividade do soluto.

Valores alta de λ , podem estar relacionados ao fluxo preferencial, velocidade de percolação, distribuição não uniforme do raio poroso, tamanho e forma dos agregados interconectados, causado o baixo efeito de troca de massa entre a fase líquida e sólida. Gupte et al. (1996) relataram valor médio de 6,6 cm e um Cv de 41% para 38 colunas intactas de 15 cm de diâmetro interno e 90 cm de altura no franco-arenoso. Vanderborght et al. (2000) relataram valores de λ na faixa de 1,7 a 3,6 cm, e de 3,9 a 16,1 cm em colunas de franco-arenoso intactas.

6.7. Breakthrough curves de Pb, Ni, Zn e Cu em coluna de solo e doses de moringa

Na Figura 18, pode-se observar as BTCs de Pb, Ni, Zn e Cu medidos e simulados para os dois tipos de solo (LVA e NR) aplicando doses de *Moringa oleifera*, modelados pelo CXTFIT. Como anteriormente explicado, as BTCs das colunas de solo não atingiram o pico da concentração de entrada. Entretanto, BTCs maior valor de C/Co foram observados na dose 8 g (Pb), 32 g (Ni), 24 g (Zn) e 40 g (Cu) no NR e para o LVA foram observados na dose 0 g (Pb), 24 g (Ni) e 8 g (Zn), apresentando o coeficiente de determinação (R^2) na faixa de 0,77 a 0,99 (Tabela 20). Os valores médios de R^2 (-) variaram na ordem de: Cu (0,97) > Zn (0,92) > Ni (0,85) > Pb (0,79) para NR e de Zn (0,95) > Pb (0,91) > Ni (0,86) para LVA (Tabela 20), indicando que a ADE descreveu o ajuste da BTC (BRUNEEL et al., 2021), evidenciando o efeito adsorptivo. Os dados do BTC de poucas colunas com avanço inicial e avanço tardio foram descritos pelo R^2 abaixo de 0,65.

Nas BTCs da Figura 18, pode-se observar que, a inclinação das curvas ocorreu de forma gradual e suave, e sem aparecimento de torções e atrasos, significando pouco aprisionamento nos poros. As concentrações de pico de BTCs aconteceram em VP > 1, sugerindo o deslocamento da

curva à direita (van GENUCHTEN et al., 2012). A inclinação das curvas de Cu e Zn ocorreu suavemente, mas tardiamente necessitando de maior quantidade de VP. O deslocamento das curvas a direita foi indicativo de maior interação dos metais com o solo causado pela baixa adsorção profunda ao longo do tempo, e alta velocidade percolação da água nos poros, resultando em curvas de ruptura ascendentes e descendentes mais íngremes.

Ainda na Figura 18, no NR, observa-se as BTCs começaram a ascender por volta de 0,69 VP (Pb); 0,12 VP (Ni); 0,57 VP (Zn) e 0,74 VP (Cu), e no LVA ocorreu a 0,19 VP (Pb); 1,07 VP (Ni) e 1,29 VP (Zn), respectivamente, seguido por um aumento relativamente lento da concentração, tendo ocorrido o avanço inicial mais cedo para Pb e Zn no NR e de Pb e Ni no LVA. Pela Figura 18, percebe-se que o Cu necessitou de maior VP (2,83) no (NR) seguido pelo Zn (2,13) no NR e de 2,09 (Zn) no LVA. Isto sugere que o solo tem maior repulsão pelos Zn e Cu, o que pode estar relacionado com a presença de matéria orgânica no solo e a aplicação da moringa na superfície rica ácido húmico que podem sobrecarregar os sítios de troca, interferindo na movimentação dos íons.

As BTC dos íons de Zn e Cu no NR estão mais deslocadas a direita, relativamente horizontalizada, alargamento da faixa de mistura no perfil do solo, fazendo C/Co baixos, para acréscimos no VP, indicando elevada dispersão-difusão destes íons com o solo. Esse comportamento pode estar associado a maior velocidade de percolação da solução nos perfis de NR comparativamente com LVA. Entretanto, ao comparar o comportamento de Pb, Zn e Ni em ambos os solos, observou-se que no LVA os íons foram mais adsorvidos. Isso pode estar associado a presença de maior quantidade de minerais de argila do LVA em relação ao NR que o tornam mais reativo.

Na Tabela 21 e Figura 18, percebe-se que, possivelmente a migração de metais pesados foi sujeita ao efeito competitivo de íons coexistentes pelos sítios de adsorção limitados do solo. As figuras indicaram que o Pb e Ni foram completamente adsorvidos e retidos devido a sítios de adsorção suficientes na fase inicial dos experimentos em relação a Cu e Zn. Nessa situação, Liu et al., (2022) encontraram como Pb possui um raio iônico hidratado menor, ocupou preferencialmente um grande número de sítios de adsorção, reduzindo os sítios de adsorção disponíveis para Cu e Zn, conseqüentemente, o Cu e Zn migram continuamente e rapidamente na coluna do solo. Na Figura 18, para o Cu e Zn apresentarem C/Co máxima, durante o processo de migração na coluna de solo, estes metais tiveram uma migração secundária elevada, resultando em maior teor na coluna inferior. Uma outra razão que pode explicar esse fenômeno, segundo Haque et al. (2021), o Pb tendeu a se ligar facilmente com ácidos fracos do solo, enquanto os Ni, Cu e Zn preferiram formar ligações trocáveis; o Pb se liga particularmente bem em substâncias contendo fósforo e ácido carbônico no solo (Tabela 17).

O Pb na solução do solo pode precipitar com outros ânions simples ou complexos. De acordo com a Figura 5, a razão de atividade do Pb, a solubilidade dos minerais de Pb na maioria dos solos diminui na seguinte ordem: $\text{PbO} > \text{PbCO}_3 > \text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2 > \text{PbSO}_4 > \text{PbHPO}_4 > \text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH} > \text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ (LINDSAY, 2001). Observando a Tabela 16, ambos os solos apresentam altos teores de P, o que possibilita a precipitação do Pb na forma de hidróxi-piromorfita ($\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$) e cloro-piromorfita ($\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$). A estabilidade desses minerais é diretamente proporcional ao pH do solo (LINDSAY, 2001). Sabe-se que o Zn se apresenta Zn^{2+} em solução em até pH 8,8 (ALBRECHT et al. 2011; LIM et al., 2012). Cu^{2+} é a espécie dominante em valores de pH baixos até pH 5,8. Acima de pH 5,8, o hidróxido de cobre (II), $\text{Cu}(\text{OH})_2$, é a espécie dominante até pH 12,3 (ALBRECHT et al. 2011; TIWARI et al., 2015). A solubilidade do Ni(II) diminui significativamente além de pH 9,0 (ECKENFELDER, 1989). Um estudo mostrou que a coluna de areia foi capaz de remover 71-87% das várias concentrações de Zn (25-100 mg L^{-1}) na solução (ASLAM et al., 2004).

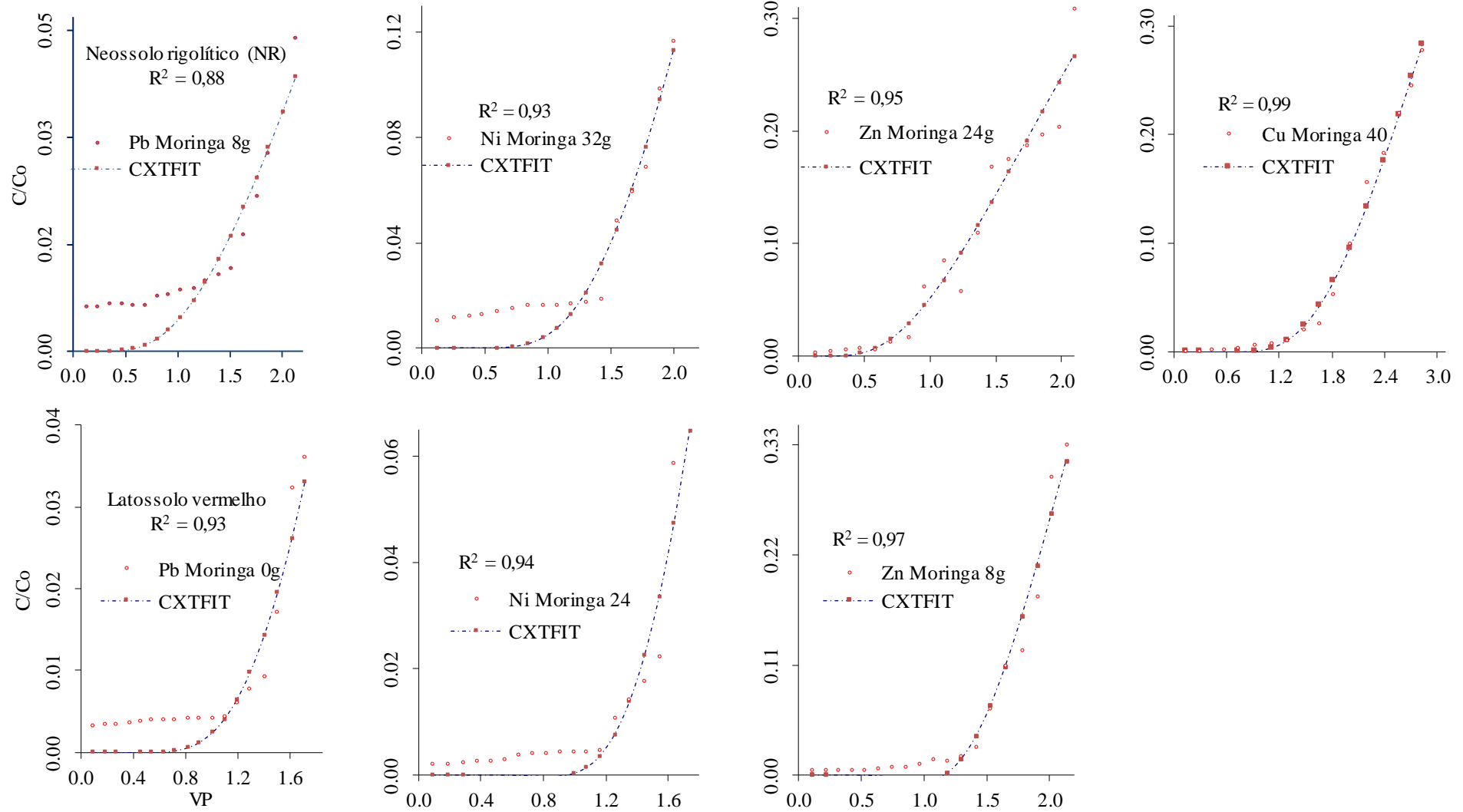


Figura 18. Ajuste das BCTs para Pb, Ni, Zn e Cu em LVA com doses de moringa (C/C_0 = concentração relativa; VP = número de volume de poros) no modelo CXTFIT.

6.8. Efeito do PCZ do solo, *Moringa oleifera* e carvão no transporte de solutos

O pH da solução ou do solo é um fator chave para regular o comportamento de metais pesados (p. ex.: biodisponibilidade, toxicidade, mobilidade e transporte), pois define a extensão das cargas eletrostáticas superficiais do adsorvente com os grupos funcionais (ÇELEKLI, et al., 2019). Valores de pH superior ao pH_{PCZ} , tornando a superfície do adsorvente carregada negativamente (presença de CTA) e vice-versa (CHAUDHRY et al., 2017).

Na Figura 19, observa-se que o valor de pH_{PCZ} do pó das sementes de moringa foi de 3,8, no entanto, pH da solução metálica foi ajustada a 4,5 (Figura 5), uma vez que, os íons de Ni, Pb, Cu e Zn encontram-se maioritariamente livres a pH na faixa de 4 – 6 (KAJEIOU et al. (2020)). Já que o pH da solução $\geq pH_{PCZ}$ da moringa, a superfície do pó das sementes da moringa ficou carregada negativamente, favorecendo a adsorção catiônica. A moringa é lignocelulósica, que consiste de vários grupos funcionais polares tais como proteínas, lipídios e polissacáridos quem contém diferentes grupos efetivos como carboxila, carbonila, amino, hidroxilas, fosfato, sulfonato e sulfidríla (ÇELEKLI et al, 2019), promovendo a interação com a superfície do metal.

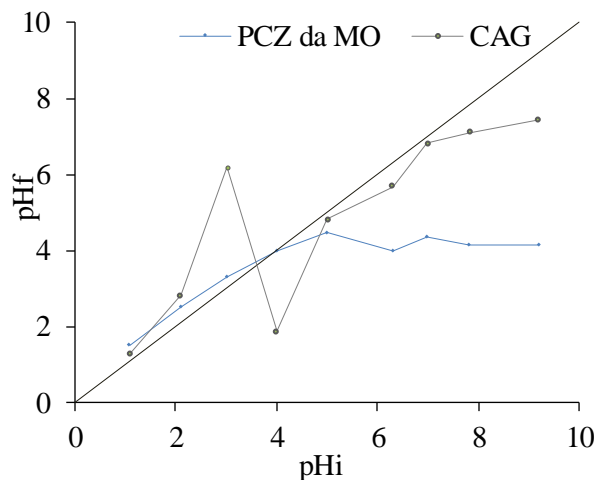


Figura 19. Ponte de carga zero das sementes de *Moringa oleifera* e carvão de fibra de coco.

Observando a Tabela 16, verifica-se que, o NR tem um pH de 7,1 que de acordo com Sherene, (2010), o solo está dentro da faixa de pH neutro a levemente alcalino, apresentando baixa mobilidade do Pb, associado também pela presença da matéria orgânica no solo. Por outro lado, quando o pH do solo $(7,1) < pH_{PCZ} (7,43)$, a superfície do solo estava carregada positivamente (maior quantidade de Ca, Mg, K, H e Na), favorecendo a adsorção aniônica, explicando dessa forma a presença de maior teor de Cu. O LVA tem pH de 6,73, portanto é levemente ácido, dissolvendo os componentes do solo e criando mais espaço que favorece a mobilidade dos metais, particularmente o Zn. Todavia, o pH do solo $(6,3) > pH_{PCZ} (3,75)$ para LVA, sugerindo que superfície do solo estava carregada negativamente,

favorecendo a adsorção catiônica, que foi ocupado majoritariamente pelo Pb dada a sua facilidade em ligar a grupos COOH e óxidos de Fe.

No presente estudo, o pH do solo foi positivamente correlacionado os metais, pelo fato deste flutuar na faixa relativamente estreita (6,3 – 7,43). Estudos anteriores indicaram, que a composição das partículas/coloides do solo tem papel importante no transporte de metais pesados nos solos (CUI et al., 2016). A percentagem de partículas finas (isto é, argila e silte) nos solos estava positivamente relacionada às concentrações de metais pesados (Tabela 19), pois retêm maiores teores de metais pesados devido à maior área superficial (LIU et al., 2016).

Quanto a carga superficial do carvão de fibra de cocos grupos funcionais estão fortemente correlacionadas com o pH da solução. Em solução $\text{pH} < 4,5$ (fibra de coco $\text{pH}_{\text{pzc}} = 4,8$ e $6,8$), indicando que este estava carregada positivamente através de atração eletrostática, apresentando baixa significância de retenção dos metais que o solo (Tabela 19). Entretanto, a fibra de coco sendo um resíduo agrícola e lignocelulósica, contém grandes quantidades de compostos de lignina e celulose (até 90%) (TRAN et al., 2015), que com a função de remover íons metálicos por mecanismos como troca catiônica, complexação, atração eletrostática, reações com peróxido de hidrogênio e persulfato (XIAO et al., 2018).

Achados semelhantes foram encontrados por Basu et al. (2017), ao analisar o PCZ na casca de pepino demonstraram que, a carga superficial da biomassa tornou-se progressivamente mais negativa à medida que o pH da suspensão aumentou, levando à desprotonação de grupos funcionais da biomassa como $\text{H}^+(\text{aq})$ e $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ que são liberados deles. Assim, esses grupos funcionais desprotonados que servem como sítios de ligação, tornando-se facilmente acessíveis aos íons metálicos. Este fato foi bem refletido no experimento (Tabela 21), sendo a maior afinidade com sítios ativos observada principalmente para íons de Pb. Achados semelhantes foram constatados por Park et al. (2016) no uso de carvão de casca de pinus e palha de gergelim, permitindo interação rápida com grupos funcionais.

6.9. Efeito da mineralógica do solo no transporte de solutos

A Figura 20 mostra o difratograma resultante da difração de raios X para o LVa e NR. A composição mineral dos solos mostrou que era composto por minerais de argila com a caulinita, (espaçamento basal $7,10\text{\AA}$), calcita (espaçamento basal $3,03\text{\AA}$), quartzo (espaçamento basal $4,27\text{\AA}$, $3,34\text{\AA}$, $2,46\text{\AA}$ e $1,54\text{\AA}$), hematita (espaçamento basal de $3,67\text{\AA}$), goethita, feldspatos de potássio (apenas no NR) que consistiram principalmente de silicatos e aluminossilicatos de cálcio com óxidos e compostos de óxido de ferro como magnetita (espaçamento basal de $3,04\text{\AA}$), Mg e Al que são grupos funcionais ativos na adsorção de metais através da complexação superficial. É importante

notar que os solos estudados carecem de quantidades detectáveis de minerais carbonáticos, que estão de acordo com os teores nulos de carbonato de cálcio de acordo com o ensaio de calcimetria.

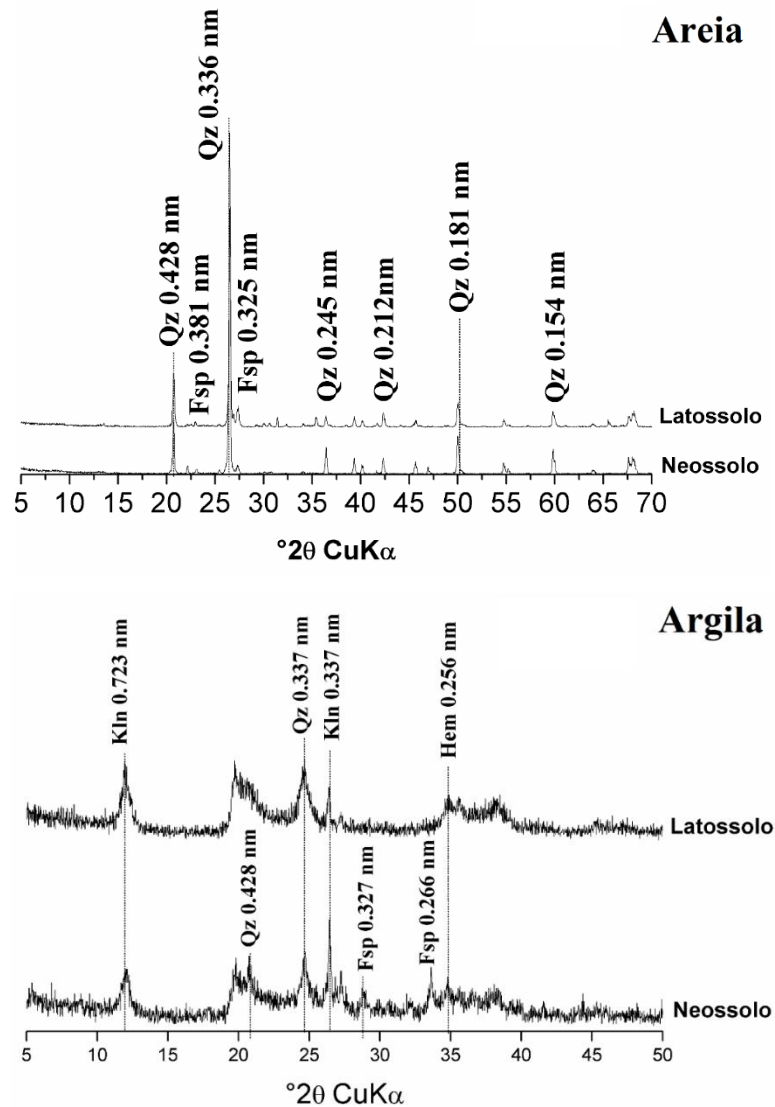


Figura 20. Difratoograma de Raio-X da fração areia e argila do NR e LVA contendo: Kln (caulinita), Qz (quartzo), Fsp (Feldspatos), Hem (Hematita).

Na Figura 20 observa-se que, a fração areia dos dois solos são constituídas por quartzo e feldspatos (plagioclásios e ortoclásios). A presença de feldspatos na fração areia, representa reserva mineral, especialmente para cálcio (anortita) e potássio, porém pode ser também fonte de sódio (albita). O LVA revelou a presença em grandes quantidades de minerais como caulinita, quartzo e feldspatos na sua estrutura do solo. A troca catiônica é a primeira etapa da absorção de íons metálicos na superfície de vários materiais de silicato de cálcio no solo. Os silicatos de cálcio e aluminossilicatos no solo sofrem dissolução parcial e hidrólise, o que resulta em uma troca desigual

de metais adsorvidos ao sólido com cálcio liberado do sólido (NILFOROUSHAN & OTROJ, 2008). A precipitação superficial foi, provavelmente, o outro mecanismo de adsorção de metais, pois a presença de minerais de argila no solo, mostrados no DRX, modificaram as propriedades da camada filtrante solo, devido a existência de goethita (7-32%), hematita (até 4%), bicarbonatos, cloretos, sulfatos, hidrossulfatos e matéria orgânica (Figura 21). Segundo Maximovich (2010), o precipitado resultante, provavelmente, preencheu os espaços porosos do solo, dificultando a lixiviação de metais como Pb e Ni.

No NR, composto maioritariamente por caulinita, quartzo e feldspato, devido o pH do solo a hidrólise dos minerais liberou íons OH, aumentando a complexação dos metais. Segundo Dimitrova e Mehanjiev (2000), esses íons reagem com os silicatos hidrolisados resultando na formação de silicatos metálicos de baixa solubilidade na superfície do solo. Božić et al. (2009) mostraram que metais pesados e prótons foram substituídos pelos metais alcalino-terrosos contidos na estrutura molecular da serragem de árvores de folha caduca, ao investigarem a liberação de íons de Ca, Mg, Na, K e H no adsorvente. Na presença de Ca^{2+} e Mg^{2+} , os metais pesados possuem baixa mobilidade, acumulando-se no solo (RIVERA et al., 2015).

Vale destacar que ao filtrar água ácida, como a usada no ensaio, através da barreira, os poluentes como sulfatos e metais pesados precipitam como hidróxidos e carbonatos. Os sulfatos são convertidos em sulfeto de hidrogênio, em seguida, formam-se sulfetos metálicos, desempenhando um papel importante na redução das concentrações de metais pesados (MARKAROV et al., 2019).

A associação de P com Pb foi encontrada por Batista et al. (2017) usando DRX como principal hospedeiro de Pb nas frações argilosas dos solos do Sul do Brasil, que foi a plumbogumita $[\text{PbAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}]$. Em ambos os solos há maior presença de P, diminuindo a mobilidade do Pb em forma de minerais do tipo piromorfita $[\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{X}]$; X = F, Cl, Br ou OH] (KUMPIENE et al., 2008), explicando, deste modo, as baixas concentrações de Pb no efluente.

O chumbo em algumas partículas está associado a altos teores de Fe e Mn (Figura 20 e Tab.16): LVa: Fe = 55,5 % e Mn = 22 %; NR: Fe = 38,2%, Mn = 33,7%. Devido ao maior raio iônico do Mn^{2+} (0,083 nm) e Fe^{2+} (0,076 nm) em relação ao Al^{3+} (0,050 nm) e Si^{4+} (0,041 nm) (KLEIN & HURLBUT, 1993), é altamente provável que a substituição isomórfica de Pb^{2+} (0,119 nm) ocorra em minerais de Mn e Fe. Bingham et al. (2002) indicaram que os óxidos de ferro têm uma alta capacidade de sorção de oligoelementos, como Cr, Mo, Ni, Pb, Zn, etc. Por outro lado, os altos valores de Fe e Mn podem ser atribuídos ao alto nível de atividade industrial siderúrgica na região. Níveis mais baixos de valores de Pb podem ser atribuídos a níveis mais baixos de OC e valores de pH mais altos (KABATA-PENDIAS, 2001). A afinidade entre o Pb e os minerais Fe e Mn também tem sido destacada em outros estudos (MILLER & GOSAR, 2012; COURTIN-NOMADE et al., 2016).

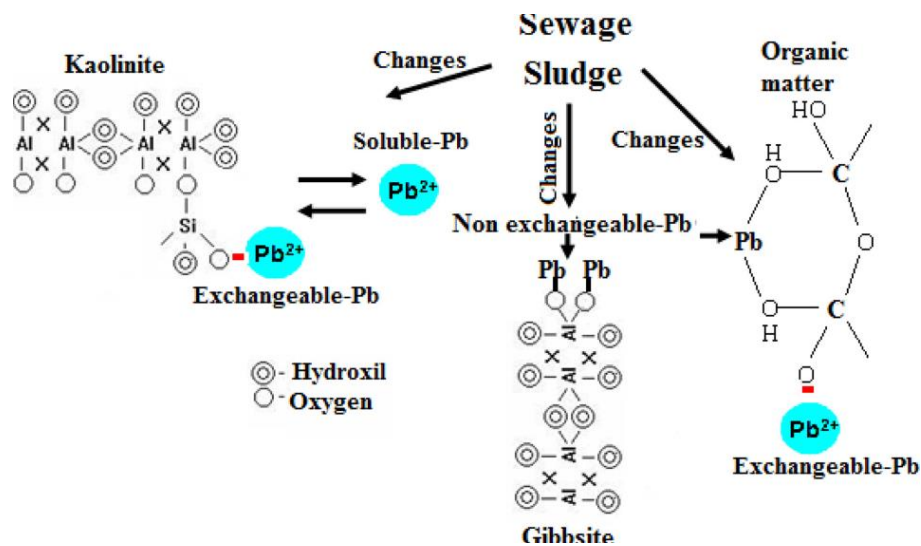


Figura 21. Mineralogia da argila na redução da retenção de chumbo no solo.

Fonte: Poggere et al. (2019)

6.10. Potencialidade de adsorção monometálica dos metais pesados no solo

6.10.1. Isotermas de adsorção

As isotermas permitem uma comparação fácil da afinidade do metal para diferentes solos (ELBANA et al., 2018). As Figura 22A e 22B mostraram uma forma não linear para os solos LVA e NR na adsorção para Pb, Zn, Cu, Ni e Cr, respectivamente. Observando as figuras, verificou-se que as quantidades de adsorção de Pb, Zn, Cu, Ni e Cr aumentaram quase linearmente na faixa de concentração de baixo equilíbrio (virtualmente, Pb, Zn, Cu, Ni e Cr foram quase completamente adsorvidos) e tendem a se estabilizarem altas concentrações de equilíbrio. Nas concentrações iniciais, na faixa de 0,1 a 4 mg L⁻¹, a afinidade de adsorção dos metais aumentou gradativamente em direção máximo de adsorção, o que pode ser explicado pelo fato da saturação do solo estudado ser alcançado em concentração alta. Ambos os solos mostraram a maior afinidade para retenção de metal. Entretanto, maior retenção foi no LVA, pois apresentou os teores de silte e argila, óxidos de ferro, e parte de matéria orgânica.

6.10.2. Aplicação dos modelos de Freundlich e Langmuir

A Tabela 6 mostra os coeficientes de Freundlich (K_F), Langmuir (K_L), de partição (K_d); quantidade máxima adsorvida (Q_{max}) e constante de Freundlich (n). No LVA, o modelo de Freundlich ajustou-se melhor para Pb e Cu, tendo o Pb valores de R^2 e RRMSE estimados em 0,992 e $3 \cdot 10^{-3}$; e de 0,913 e $5,7 \cdot 10^{-2}$ no modelo de Langmuir. Quanto ao Cu, o R^2 e RRMSE foram 0,986 e $8 \cdot 10^{-3}$

(modelo de Freundlich); e 0,948 e $2,3 \cdot 10^{-2}$ (modelo de Langmuir). Segundo Jellali et al. (2016), o comportamento do Pb foi resultado da heterogeneidade dos locais de superfície.

No NR, o R^2 e RRMSE foram 0,973 e $2 \cdot 10^{-2}$ para Pb; e 0,947 e $2 \cdot 10^{-3}$ para Cr^{3+} no modelo de Freundlich. Sabe-se que o K_F está positivamente relacionado com a capacidade de adsorção dos metais no solo (ELBANA et al., 2018; LIN & XU, 2020), sendo de 0,27 e $4,80 \text{ g}^{-1} \text{ mg}^{-1-1/n} \text{ L}^{1/n}$, respectivamente, para Pb e Cr, indicando que o Cr possui maior potencial de retenção neste solo que Pb, Zn (0,73), Cu (0,92) e Ni (0,33). A Q_{max} de Pb e Cr^{3+} foi de 73,64 e 368,00 mg g^{-1} . O modelo de Langmuir ajustou-se melhor no Zn ($R^2 = 0,97$), Cu ($R^2 = 0,862$) e Ni ($R^2 = 0,905$), sugerindo que o solo tem diferentes capacidades de adsorção de metais pesados.

Em ambos os solos, os valores de K_L para Cu, Pb e Cr foram próximos à zero, exceptuando o Zn e Ni. Barros et al. (2021), afirmam que, valores próximos de zero indicam que o modelo não se aplica aos dados experimentais. O comportamento de adsorção analisado não segue a suposição em que se baseia a abordagem de Langmuir (KIURSKI et al., 2011). Os valores de K_L e Q_{max} confirmam numericamente os fatos observados na análise da Figura 21, mostrando que o LVa possui a maior afinidade pelo Pb e Cu e a maior capacidade de adsorção. Valores na mesma ordem de grandeza também foram encontrados por Linhares et al. (2008), que encontrou um valor de $5,3 \cdot 10^{-3} \text{ L mg}^{-1}$.

Achados semelhantes foram encontrados por Amosa et al. (2016) e Potgieter et al. (2018) que também encontraram valores na mesma ordem de grandeza para o modelo de Langmuir. Os valores de K_F variaram de 0,21 a $1,12 \text{ mg g}^{-1} (\text{L g}^{-1})^{1/n}$ (LVa) e de 0,27 a $4,48 \text{ mg g}^{-1} (\text{L g}^{-1})^{1/n}$ (NR). Para Jalali & Moradi (2013) valores mais baixos de K_F indicam que a maior parte do metal permaneceu em solução, estando disponível para ser absorção pelas plantas. A isoterma de adsorção de Cu no LVa e de Pb no NR se ajustou bem ao modelo de Langmuir (21B e Tabela 22), indicando adsorção em monocamada (JIANG et al., 2016).

Os valores de Q_{max} (mg g^{-1}) para todos os metais seguiu a seguinte ordem: Cu (486,57) > Cr (187,28) > Pb (149,22) > Zn (5,63) > Ni (1,02) para LVa e de Cu (380,98) > Cr (368,00) > Pb (73,64) > Zn (3,60) > Ni (2,58) para NR (Figura 21 e Tabela 22). Exceptuando o Pb, a ordem de Cu no NR pode ser explicada pelo fato deste ser um metal bivalente com forte tendência a formar pares de íons hidroxila, e a sua capacidade de adsorção é forte em todos os metais de transição pela matéria orgânica solúvel, sulfetos, óxidos de Fe-Mn e Al, argilas e extensão da CTC (ADRIANO, 2001). Trabalhos realizados envolvendo a adsorção de Cu em outros tipos de solo demonstraram que a adsorção de Cu é preferencialmente relacionada as frações orgânicas do solo, sendo o principal componente capaz de fixar este íon (CERQUEIRA et al., 2011). Enquanto isso, o Cr é um elemento de baixa mobilidade, especialmente sob condições moderadamente oxidantes e redutoras e valores de pH próximo do

neutro (AKBULUT et al., 2013). No geral, a afinidade dos metais nos solos segue a ordem: $Pb > Cu > Zn = Cd > Ni$ (BASTA & TABATABAI, 1992).

A Q_{max} para LVA foi relativamente maior para Cr, Pb e Cu em cerca de 13,23; 2,03 e 1,28 vezes em relação ao NR. Isso pode ser devido ao aumento da área superficial específica e porosidade interna; valor relativamente baixo do pH_{ZPC} do LVA em relação ao NR (Tabela 17), levando a maior eficiência na adsorção de Cr, Pb e Cu pela de precipitado com componentes inorgânica, principalmente para Pb (LU et al., 2012); aumento da quantidade de grupos OH, COOH e R-OH (XUE et al., 2012; WANG et al., 2015); aumento do processo de troca catiônica, especialmente com íons de Fe e argila caraterístico do LVA. Segundo outro estudo, a ordem da quantidade de metal adsorvida na areia foi $Pb > Cr > Cu > Zn$ (AWAN et al., 2003).

A constante de Freundlich (n) indica intensidade de adsorção a concentração da solução e a adsorção. Khan et al. (2018) indicam que, para $n < 0,5$ dificilmente os íons metálicos serão adsorvidos pelo solo. Foo e Hammed (2010) explicam que, $n < 1$ implica dominância de quimissorção, enquanto $n > 1$ indicam fisissorção. No estudo, foram observados valores de $n < 0,5$ para Pb no LVA e Cr no NR, indicando que os íons metálicos são difíceis de serem adsorvidos pelos solos (KHAN et al., 2018). Em ambos os solos, os valores de n para Zn e Ni foram superiores a unidade, indicando uma aproximação a isoterma linear ($n = 1$) (BARROS et al., 2021), mas também, a fixação desses metais ocorre em sítios de maior energia, ativos e heterogênea na superfície dos solos (FAWZY, 2016), originado maior afinidade pelo adsorvato e forte atração intermolecular (DELLE-SITE, 2001).

A intensidade de sorção (R_L), indica se a adsorção foi ou não favorável. É considerada irreversível quando $R_L = 0$, favorável quando, $0 < R_L < 1$, linear quando, $R_L = 1$, e desfavorável quando $R_L > 1$ (SIECZKA & KODA, 2016). Neste estudo, os valores de R_L variaram de 0,24 a 0,99 em ambos os solos, indicando que a adsorção de todos os metais nas duas matrizes sólidas do solo foi favorável, pois o R_L foi inferior a 1 (Tabela 22).

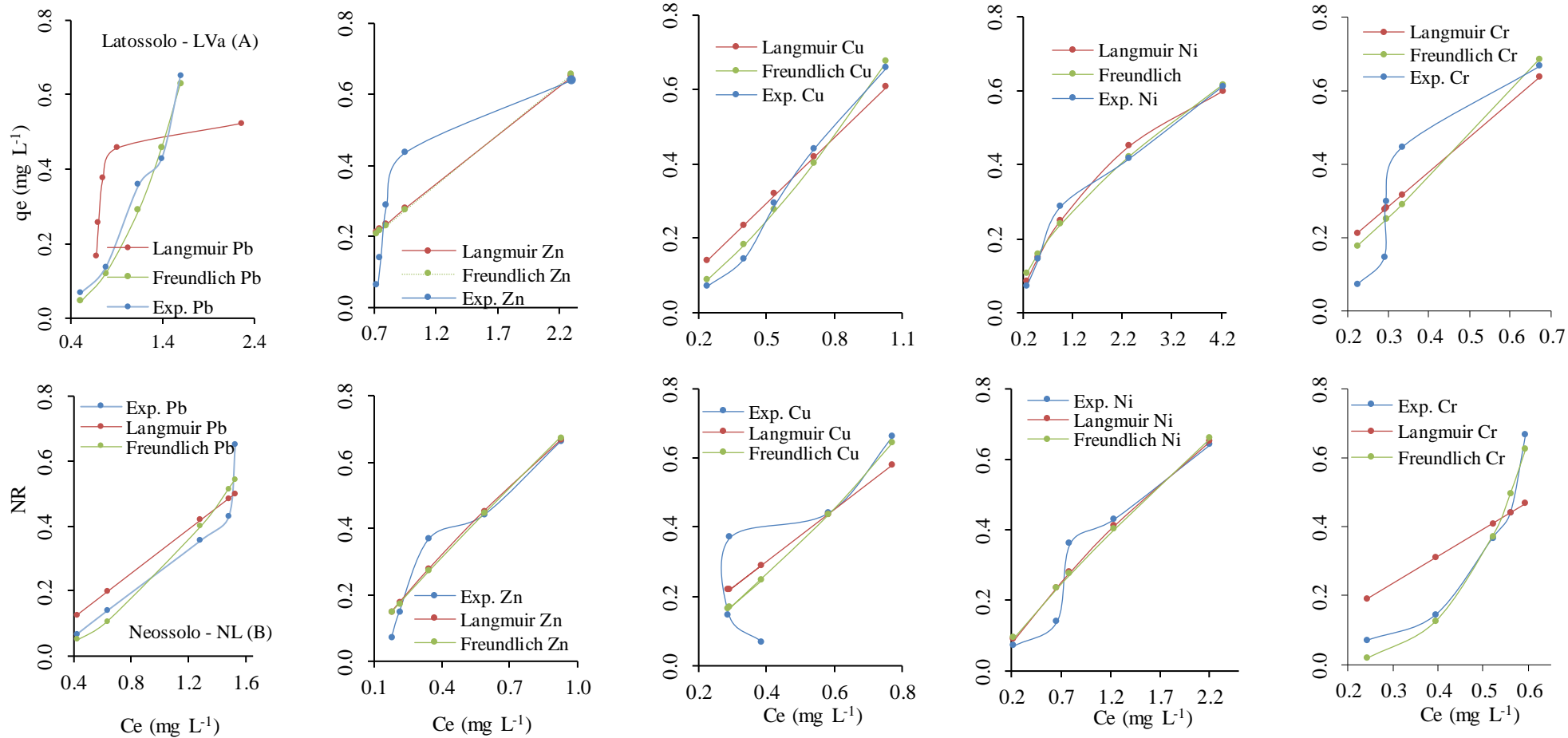


Figura 22. Ajuste de isoterma de adsorção para os modelos de Langmuir e Freundlich no LVa (a) e NR (b) (dosagem de adsorvente = 2 g; pH aquoso inicial = 4,5; temperatura = $25 \pm 2^\circ\text{C}$).

Tabela 22. Constantes de isotermas de adsorção.

Modelo	Parâmetros	Unidades	Latossolo vermelho-amarelo				
			Pb	Zn	Cu	Ni	Cr
Langmuir	Q_{max}	$mg\ g^{-1}$	149,22	5,63	486,57	1,02	187,28
	K_L	$L\ mg^{-1}$	$2,21 \cdot 10^{-3}$	$5,79 \cdot 10^{-2}$	$1,21 \cdot 10^{-3}$	0,340	$1,95 \cdot 10^{-4}$
	K_d	$L\ g^{-1}$	0,33	0,32	0,59	0,35	0,95
	R^2	-	0,91	0,88	0,95	0,98	0,85
	R_L	-	0,33	0,58	0,59	0,12	0,91
	RRMSE	-	$5,71 \cdot 10^{-2}$	$4,78 \cdot 10^{-3}$	$2,32 \cdot 10^{-2}$	$5,82 \cdot 10^{-3}$	$1,36 \cdot 10^{-2}$
Freundlich	K_F	$mg\ mg^{-1}\ (L\ g^{-1})^{1/n}$	0,21	0,30	0,65	0,25	1,12
	n	-	0,43	1,05	0,72	1,56	0,81
	R^2	-	0,992	0,557	0,986	0,961	0,704
	RRMSE	-	$3,20 \cdot 10^{-2}$	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$7,64 \cdot 10^{-3}$	$2,16 \cdot 10^{-2}$	$2,16 \cdot 10^{-2}$
Modelo	Parâmetros	Unidades	Neossolo regolítico				
			Pb	Zn	Cu	Ni	Cr
Langmuir	Q_{max}	$mg\ g^{-1}$	73,64	3,60	380,96	2,57	368,00
	K_L	$L\ mg^{-1}$	$4,64 \cdot 10^{-3}$	0,245	$1,98 \cdot 10^{-3}$	0,153	$2,14 \cdot 10^{-3}$
	K_d	$L\ g^{-1}$	0,34	0,88	0,75	0,39	0,79
	R^2	-	0,975	0,974	0,862	0,905	0,851
	R_L	-	0,80	0,24	0,97	0,23	0,95
	RRMSE	-	$6,81 \cdot 10^{-2}$	$1,92 \cdot 10^{-3}$	$3,65 \cdot 10^{-2}$	$4,30 \cdot 10^{-3}$	$8,89 \cdot 10^{-2}$
Freundlich	K_F	$mg\ g^{-1}\ (L\ g^{-1})^{1/n}$	0,27	0,73	0,92	0,33	4,80
	n	-	0,57	1,09	0,72	1,16	0,26
	R^2	-	0,973	0,880	0,353	0,905	0,947
	RRMSE	-	$1,97 \cdot 10^{-2}$	$4,36 \cdot 10^{-2}$	$9,06 \cdot 10^{-2}$	$3,95 \cdot 10^{-2}$	$2,34 \cdot 10^{-3}$

Em que: Q_{max} = quantidade máxima adsorvida; K_d = coeficiente de partição; K_F = constante experimental de Freundlich; n = constante de Freundlich; R^2 = coeficiente de determinação; R_L = intensidade de sorção

6.10.3. Coeficientes de partição na seletividade dos metais no solo

Neste estudo, os valores de K_d ($L\ mg^{-1}$) monometálico para o LVa foram na ordem de Cr (0,95) > Cu (0,59) > Ni (0,35) > Pb (0,33) > Zn (0,32) e de Zn (0,88) > Cr (0,79) > Cu (0,75) > Ni (0,39) > Pb (0,34) para o NR. O Cr (LVa) e Zn (NR) apresentaram maiores de K_d , indicando que os cátions foram os mais retidos no solo, enquanto os menores valores de K_d foram Zn (LVa) e Pb (NR), sugerindo que Zn e Pb podem ser trocados e substituídos por Ni, Cu e Cr.

A ordem dos metais permanecerem em solução, segundo Wilman et al. (2015), pode ser atribuído as propriedades periódicas dos metais relacionados ao raio iônico, raio hidratado, peso atômico e eletronegatividade. Neste aspecto, percebe-se que a sequência de partição monometálica não seguiu a mesma ordem de eletronegatividades, que vai de Pb (2,33), Ni (1,91), Cu (1,90), Cr (1,66) e Zn (1,65) (MCBRIDE, 1989). Entretanto, apesar do Zn e Cr apresentarem menores valores de eletronegatividade, exceptuando o Pb com maiores valores de eletronegatividade, este exibe maior atração por elétrons (DENG et al., 2019).

Além disso, devido ao raio hidratado do Pb (4,01Å) ser menor que Cu (4,19Å), Cr (4,61Å), Ni (4,04Å) e do Zn (4,30Å), há uma tendência deste em permanecer na solução do solo; ter facilidades

em forma ligações mais fortes com a maior parte dos grupos funcionais da matéria orgânica, que inclui os grupos carboxílicos e fenólicos (PARK et al., 2016).

A primeira constante de hidrólise (pK_h) é o um outro fator mais preditivo para a seletividade de adsorção de metal pelo solo (ABD-ELFALTAH & WADA, 1981), aumentando à medida que o pK_h diminui, indicando que as formas hidrolisadas interagem com uma maior quantidade de sítios (ANTONIADIS & TSADILAS, 2007). Usando esse critério, o Pb (7,71) tem a pK_h mais baixa que Cu (8,0); Zn (9,0); Ni (9,9) e Cr (16), o que garantiu adsorção mais favoravelmente pela complexação da superfície da esfera interna, mas também, pelas diferenças das características físico-químicas e mineralógicas que influenciaram diretamente na capacidade de adsorção e retenção (Tabela 16).

As características de solo afetaram a capacidade de adsorção em diferentes graus, devido à presença matéria orgânica e caulinita nos solos capaz de formar pontes de hidrogênio, favorecendo a adsorção. Considerando altos teor de argila, matéria orgânica, óxidos de Fe e Mn, CTC (Tabela 16), foi possível inferir que, o LVa apresentou condições mais favoráveis baixas mobilidade dos metais em relação a NR. Estudos similares feitos por Elbana et al. (2018) e Ye et. al. (2022) observaram que solos com alta matéria orgânica, CTC e pH apresentaram forte adsorção de Pb, Cu, Zn e Ni, enquanto solos arenosos com baixa CTC apresentaram menor adsorção.

Embora a quantidade total de Zn no NR tenha sido maior que Pb e Cr na maioria das vezes, os valores de K_d diminuíram devido à melhor solubilidade do Zn. Além disso, a competição de complexação por matéria orgânica dissolvida e adsorção/precipitação para a fase sólida também pode explicar a aparente maior adsorção de metais pesados (FRÉMION et al., 2017). Por exemplo, Cu e Ni têm uma afinidade muito alta com a matéria orgânica, além disso têm uma forte afinidade para formar complexos com a matéria orgânica dissolvida (COXON et al., 2016). Como resultado, a sorção de Cu e Ni para a fase sólida foi contrabalançada, resultando em menor K_d . No sistema de ambiente homogêneo, a comparação entre os valores de K_d pode refletir a força de migração de metais pesados (SAUVE et al., 2003).

6.10.4. Cinética de adsorção

As Figuras 22A e 22B mostram a cinética de adsorção dos metais pesados. Observou-se, que as quantidades de adsorção aumentaram nos primeiros 60 min (Cr), 240 min (Pb e Cu) e 1020 min (Zn e Ni) no LVa e de 60 min (Pb e Cu), 240 min (Ni e Cr) e 1020 min (Zn) no NR, representando mais de 90% em média da quantidade total de metais removido. Enquanto, a taxa de adsorção aumentou gradualmente até que o equilíbrio de adsorção fosse obtido. A possível razão para a rápida absorção de íons metálicos foi devido a existência de sítios de ligação suficientes na superfície externa das partículas do solo no período inicial, explicado pela espessura da camada limitante (Figura 22 e

Tabela 23), que estão inicialmente disponíveis para adsorção de íons metálicos (EL-ARABY et al., 2019) e são finalmente usados além do tempo de equilíbrio (WANG et al., 2018).

6.10.5. Parâmetros de cinética de adsorção

A Tabela 23 e as Figuras 23A e 23B, mostram os resultados da cinética da adsorção aplicada aos modelos de pseudo-primeira (PFO) e pseudo-segunda ordem (PSO). Melhor ajuste foi para Pb ($R^2 = 0,992$); Ni ($R^2 = 0,942$) e Zn ($R^2 = 0,818$) no modelo de PFO no LVa e Cr ($R^2 = 0,959$); Ni ($0,999$); Zn ($R^2 = 0,96$) no NR. Esses resultados sugerem a melhor correlação para todos os sistemas cinéticos estudados foi de PSO, e à medida que o tempo progride ocorre o processo de quimissorção (SØBERG et al., 2019; ABDALLAH et al., 2019), envolvendo forças de valência por meio do compartilhamento ou troca de elétrons entre metais pesados. Este mecanismo de retenção pode ser estimulado pela formação de complexos intra-esferas entre os íons metálicos e os óxidos de ferro do solo, e pela formação do precipitado metal-sulfeto. Estudos feitos por Nguyen et al. (2015) e Hasan et al. (2020) observaram a ocorrência de PSO para os metais estudados, descrevendo bem os dados cinéticos de adsorção.

Observando a Tabela 23, verificou-se que os valores de q_e calculados para Cu e Cr no LVa, e de Cu no NR no PFO, não se ajustaram aos valores experimentais ($R^2 < 0,70$), demonstrando que a adsorção desses metais nos solos não seguiu a cinético de PFO. Por outro lado, os parâmetros de PSO mostraram que a adsorção de Pb no equilíbrio foi maior em ambos solos, sugerindo que, quanto maior for a matéria orgânica e o teor de óxidos de Fe e Mn no solo, maior será a quantidade adsorvido de Pb e, conseqüentemente, maior taxa de adsorção.

A seletividade de adsorção, ocasionada pela velocidade de adsorção (Tabela 23) seguiu a seguinte ordem: Cu > Pb > Ni > Zn > Cr para LVa (franco argilo arenoso) e Pb > Zn > Ni > Cr > Cu no NR (areia franca). Isso significa que, a granulometria das partículas não foi o único fator que influenciou a taxa de adsorção inicial, porém, o efeito integrado resultante de várias propriedades físico-químicas dos solos (Tabela 23), e da difusão intra-partícula (DUAN et al., 2016), que respondeu satisfatoriamente aos processos adsorptivos envolvendo a morfologia porosa do solo (NACKE et al., 2017). Já no NR, a cinética de adsorção do Pb incluiu uma rápida reação inicial, seguida de uma lenta acumulação secundária (BETTS et al., 2013), devido aos maiores valor da espessura da camada limite (ci) em ambos os solos (NASCIMENTO et al., 2014). A maior velocidade de adsorção de Cu e Pb nos solos, provavelmente foi ocorreu na fração argilosa (<2 μm) e da matéria orgânica do solo, sendo influenciado pela temperatura, pH, força iônica, concentração inicial do metal, agitação, distribuição do raio poroso e área superficial específica.

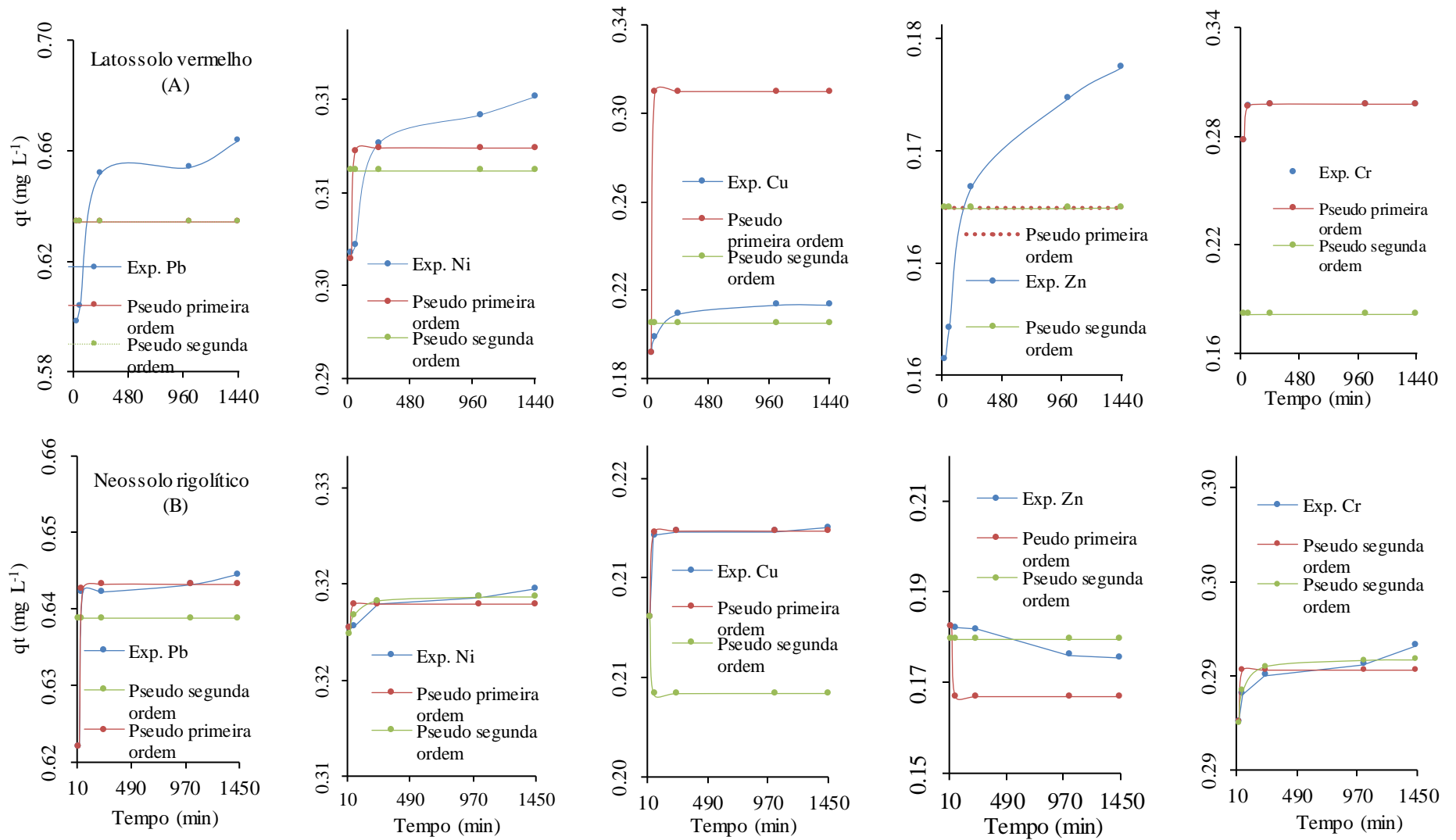


Figura 23. Ajuste de cinéticas de adsorção nos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem no LVa (A) e NR (B)

Tabela 23. Parâmetros do modelo de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem.

Modelo	Parâmetros	Unidades	Latossolo vermelho-amarelo				
			Pb	Zn	Cu	Ni	Cr
PFO	qe	mg g ⁻¹	0,63	0,17	9,99	0,31	0,29
	k ₁	min ⁻¹	1,09	0,93	6,45.10 ⁻⁴	0,12	8,95.10 ⁻²
	RRMSE	-	8,80.10 ⁻³	3,51.10 ⁻³	4,24.10 ⁻²	2,15.10 ⁻³	5,20.10 ⁻⁴
	R ²	-	0,992	0,818	0,670	0,942	0,575
	Te	min	300	1440	1100	700	1000
	Remoção	%	97,00	94,00	95,00	93,40	98,20
PSO	qe	mg g ⁻¹	0,6342	0,1669	0,2050	0,3078	0,1815
	k ₂	g mg ⁻¹ min ⁻¹	58211,79	8456,72	395,29	11657,04	129,91
	RRMSE	-	7,8.10 ⁻³	3,51.10 ⁻³	3,7.10 ⁻³	2,15.10 ⁻³	7,89.10 ⁻⁴
	R ²	-	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99
	v _o	mg g ⁻¹ min ⁻¹	23410,39	235,60	39524,84	1118,79	11,50
Difusão intra- partículas	ki	mg g ⁻¹ min ^{-1/2}	1,87.10 ⁻³	6,24.10 ⁻⁴	5,94.10 ⁻⁴	4,05.10 ⁻⁴	3,51.10 ⁻⁴
	ci	mg g ⁻¹	0,597	0,14	0,19	0,29	0,28
	R ²	-	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99
Modelo	Parâmetros	Unidades	Neossolo regolítico				
			Pb	Zn	Cu	Ni	Cr
PFO	qe	mg g ⁻¹	0,64	0,19	0,21	0,32	0,29
	k ₁	min ⁻¹	0,11	0,09	0,12	0,18	0,17
	RRMSE	-	1,53.10 ⁻³	6,79.10 ⁻³	2,29.10 ⁻⁴	3,47.10 ⁻³	4,34E-2
	R ²	-	0,794	0,960	0,414	1,00	0,959
	Te	min	1000	220	100	250	1440
	Remoção	%	95,10	95,00	96,50	95,50	96,70
PSO	qe	mg g ⁻¹	0,64	0,18	0,23	0,32	0,29
	k ₂	g mg ⁻¹ min ⁻¹	5881,42	756,28	1,99	13,85	15,89
	RRMSE	-	1,53.10 ⁻³	1,16.10 ⁻³	4,46.10 ⁻³	1,96.10 ⁻³	4,35.10 ⁻³
	R ²	-	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99
	v _o	mg g ⁻¹ min ⁻¹	2433,42	28,02	0,09	1,42	1,37
Difusão intra- partículas	ki	mg g ⁻¹ min ^{-1/2}	1,23.10 ⁻⁴	0,00	9,65.10 ⁻⁵	7,25.10 ⁻⁵	5,85.10 ⁻⁵
	ci	mg g ⁻¹	0,63	0,18	0,21	0,32	0,29
	R ²	-	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99

Em que: v_o = taxas de adsorção inicial; Te = tempo de equilíbrio; k₁ e k₂ = constante de velocidade de adsorção do modelo de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem (k₂); ci = espessura da camada limite; ki = coeficiente de difusão intra-partículas.

6.11. Simulação da dinâmica de água e metais no perfil do solo pelo modelo HYDRUS-1D

6.11.1. Frente de molhamento simulado para as condições de campo

A frente de molhamento (FM) foi simulada a pressão matricial de -100 cm (solo insaturado em condições de campo), carga hidráulica constante de 2 cm, profundidade em até 60 cm, tempos discretizados em T1, T2, T3 e T4 em função dos parâmetros hidráulicas do solo obtidos no laboratório e inseridos no HYDRUS-1D.

Na Figura 24, pode-se observar a distância móvel da FM em diferentes tempos. Verifica-se, que a infiltração foi rápida no início e depois desacelerou, registrando-se primeiro após 8,5 (T1) e 17 hrs (T2) a 30 e 45 cm no LVa, e 9 hrs no NR a 40 cm, mantendo-se constante depois de T3 de cada solo. Baseando-se na Eq.15 de Richards (1930), o movimento descendente da FM foi impulsionado pela gravidade e capilaridade na matriz do solo.

Ao fluir em áreas mais profundas do solo, a força capilar diminui, e somente a gravidade fica responsável pelo movimento. Segundo Radcliffe e Simunek (2010), nessas condições, atingiu-se a taxa de infiltração mínima aproximadamente a condutividade hidráulica saturada. Uma frente de molhamento mais uniforme e valores de umidade próximos ao da saturação ocorreriam se houvesse um fluxo maior de solução, devido ao incremento do potencial de pressão, relacionado a uma lâmina de água no potencial total na superfície do solo (PINHO, 2009).

No entanto, as influências desses dois fatores, segundo Han et al. (2022), também são controlados pela microestrutura inicial dos poros. Ou seja, se os poros estiverem mal conectados, estreitos e tortuosos quando ρ for alto, a água intersticial estará sujeita a grande resistência durante a migração, e precisa romper incessantemente o estado de equilíbrio do efeito gargalo para se mover para baixo. Assim, a FM se moveu ligeiramente para dentro durante um tempo, conforme mostrado na Figura 24A1, mantendo-se em 30 e 50 cm entre 8,5 a 25,5 h. Após o início da infiltração, o solo acima da FM muda gradualmente de insaturado à saturado. A solução dos poros é progressivamente diluída, levando a uma diminuição da concentração. Devido a dupla camada difusa, o filme de água aderido à superfície das partículas de argila engrossa e se repele, então os agregados de argila logo se desintegram e ocupam o espaço original dos poros, tornam-se menores e reduzindo a conectividade, diminuindo a FM.

As condições estacionárias foram alcançadas após 20 horas no LVa (Figura 24A1) e 15 horas NR (Figura 24B1), ou seja, os valores de teor de água permaneceram inalterados em qualquer profundidade. O fluxo máximo coletado nas colunas foi de $0,90 \text{ cm h}^{-1}$ (LVa) e $1,22 \text{ cm h}^{-1}$ calculado um dia após o início da drenagem, com fluxo médio no período de medição de $0,70 \text{ cm h}^{-1}$ para LVa e de $0,68 \text{ cm h}^{-1}$ para NR (Tabela 20). A simulação indicou que no HYDRUS-1D desceu a uma taxa de $0,20 \text{ cm h}^{-1}$ (LVa) e de $0,24 \text{ cm h}^{-1}$ (NR). Segundo Han et al. (2020), sob condição de infiltração com carga constante, a condutividade hidráulica do solo dispersivo compactado, muda do insaturado ao saturado, diminuindo gradualmente para um valor relativamente estável, e a formação de saturação dificulta muito a migração descendente da água suplementar que vem da garrafa Mariotte, resultando no movimento da FM mais lento na infiltração.

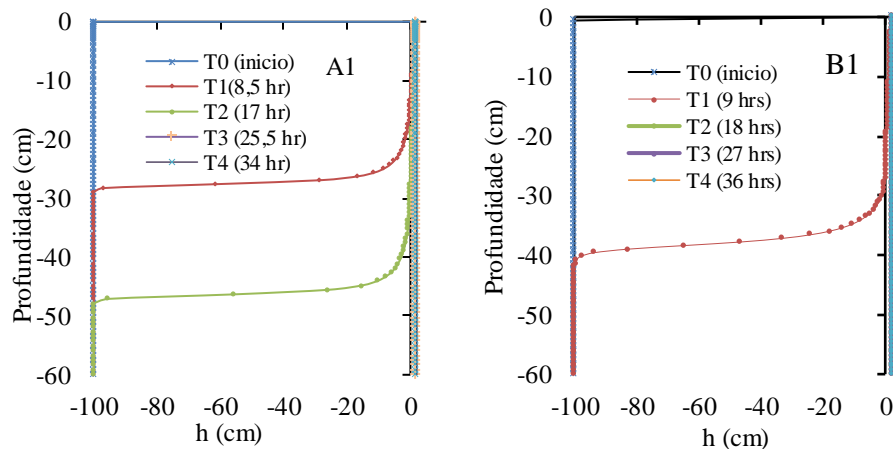


Figura 24. Frente de molhamento para LVa (A1) e NR (B1) para condições de campo de -100 cm de pressão matricial simulados no HYDRUS-1D.

O volume total calculado de água drenada na coluna de solo durante o experimento foi de $672,71 \text{ cm}^3$ (LVa) e $720,67 \text{ cm}^3$ (NR), e quando simulado pelo HYDRUS-1D foi de $103,87 \text{ cm}^3$ no LVa e $106,4 \text{ cm}^3$ no NR. A discrepância verificada nos volumes de água coletadas provavelmente foi causada pelas propriedades hidráulicas do solo durante o preenchimento das colunas, mudando a estrutura do solo, proporcionando maior fluxo na coluna do solo devido a existência de possíveis caminhos preferenciais. Observa-se nos gráficos, que durante as simulações o modelo assumiu que a FM avançou, saturando todos os poros da camada onde se encontra, o que pode não ter ocorrido nas condições experimentais, pois as soluções aplicadas podem avançar ao longo da coluna, mesmo sem ter saturado a camada, em razão da quantidade de macro e microporos existentes no solo. Costa (2019) e Nascimento et al. (2018), ao realizarem a comparação entre a CRAS em laboratório e no método inverso com HYDRUS, notaram que, em todas as situações as curvas em laboratório superestimam o conteúdo volumétrico de água no solo desde a saturação até o potencial matricial de -1500 kPa.

Comparando os resultados da simulação entre NR e LVa, observa-se que a FM mudou ao longo do perfil do solo causado pelas diferenças nas propriedades físicas do solo como estrutura, textura e umidade volumétrica inicial do solo. Pode-se concluir, que no início da infiltração, na profundidade superior do solo franco argilo-arenoso (LVa), reteve mais água a um potencial matricial menor até o aumento de umidade volumétrica. Ademais, partículas finas do solo tendem a se mover para baixo e se acumulam em profundidades próximas às águas subterrâneas, reduzindo a taxa de infiltração da água. Esse comportamento era esperado, pois solos contendo maior percentagem de argila e silte, após a infiltração, ocorre a redistribuição e armazenamento da água no perfil do solo, que, de acordo com Reichardt e Timm (2008), tende a aumentar a umidade nas camadas mais profundas com a perda da água contida nas camadas superficiais, inicialmente umedecidas. He et al. (2020) e Teng et al. (2020), observaram que a permeabilidade do franco argilo-arenoso tende a ser

menor do que a da franca areia, resultando em condutividades hidráulicas e fluxos líquidos muito menores. Entretanto, em certas regiões, mesmo que o solo apresente alto teor de argila, pode apresentar grande permeabilidade em decorrência de sua estrutura, caracterizada pela alta flocculação de argilas, fazendo com que o fluxo no solo saturado e próximo a saturação seja similar aos de solos arenosos (TEIXEIRA, 2001).

6.11.2. Conteúdo de água no solo simulado para as condições de campo

Na Figura 25, observa-se uma evolução descendente dos perfis de umidade no solo simulado pelo HYDRUS-1D nas condições de campo ($h = -100$ cm). No LVa, o θ_s foi de $0,413 \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-3}$ (Figura 24A) e de $0,353 \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-3}$ no NR (Figura 24B), equivalente aos valores da CRAS. No entanto, observa-se que no T0 (LVa) para o T1, o solo começou a perder a umidade até a 22 cm de profundidade, ocorrendo uma variação de umidade ($0,4129$ para $0,2253$ cm) na profundidade de 23 cm a 33 cm, mantendo-se constante. No T2, o solo encontrava-se saturado, ocorrendo o processo de drenagem entre 41 cm ($0,4126 \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-3}$) a 57 cm ($0,2241 \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-3}$). No T3 e T4, o solo encontrava-se completamente saturado ($h = 0$), mantendo θ_s , causado pela lâmina d'água constante na superfície.

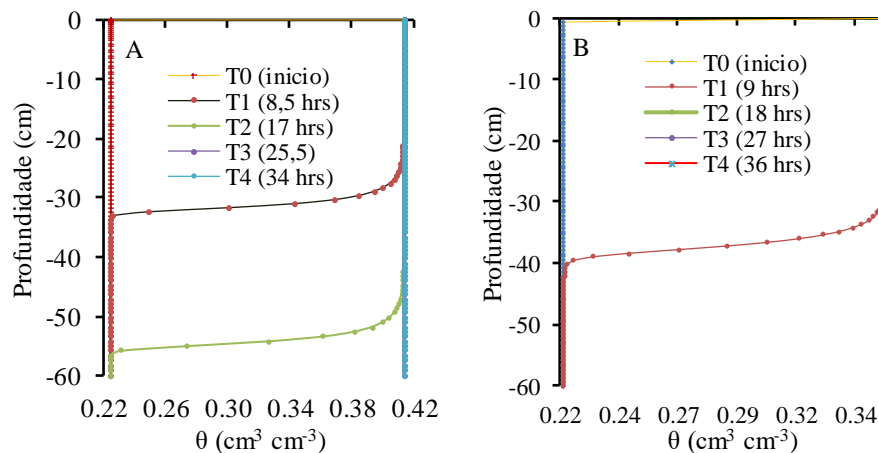


Figura 25. umidade volumétrica no perfil no LVa (A) e NR (B).

No NR (Figura 25B), até 43 cm (T1) identificou-se menor conteúdo de água comparativamente com LVa, devido a existência de macroporos na matriz do solo que permitiram a infiltração e drenagem da água (LIBARDI, 2005). A umidade volumétrica diminuiu acentuadamente na profundidade intermediária de areia, e a água foi mantida na camada superior quando os valores do potencial matricial foram menores aos da camada inferior. Para Cui e Zhu (2018), isso ocorre porque possivelmente a camada superior mais fina limita a água em camadas mais grossas.

No entanto, nos tempos T4 e T5, ambos os solos estão completamente saturado, com todos os poros preenchidos e conduzindo água, apresentando uma condição de condutibilidade máxima. No

T0, os poros encontravam-se preenchidos por ar e água, ocorrendo um decréscimo na condutividade, que vai variando em função da umidade no solo presente nos vazios, atingindo valor máximo de saturação à medida que o tempo passa. A precisão da simulação depende em parte da profundidade, pois, provavelmente há maior variação do conteúdo de água no solo na profundidade de 10 cm do que na profundidade de 30 cm, que pode contribuir no aumento de erros na simulação nesta camada (LIAO et al., 2017).

Na simulação pelo HYDRUS-1D, a tendência decrescente da umidade foi atribuída principalmente a fluxo descendente devido ao potencial matricial do solo, que fez com que a água no solo fluísse das camadas superficiais as mais profundas. Todavia, a textura do solo e a camada do solo influenciam muito nesse movimento (REN & HUANG, 2016). O padrão de conteúdo de água no solo refletiu consistentemente os eventos de carga constante, especialmente na profundidade rasa do solo de 30 cm, após T1 em ambos os solos. A carga constante de água inicia os processos de fluxo de água, fazendo com que a água escoe lateralmente para uma área adjacente ou verticalmente através no perfil em direção ao lençol freático, podendo reposicionar a contaminação por metal.

6.11.3. Transporte de metais pesados

6.11.3.1. Perfil de concentração

Devido às diferenças nos valores observadas nos parâmetros de transportes (K_d e λ) no CXTFIT entre as doses de moringa e tipos de solo, simulou-se no HYDRUS-1D os perfis de concentração para o transporte advectivo-dispersivo na fase líquida. Para efeito comparação, as simulações foram feitas em todas as doses de moringa para cada tipo de solo a uma carga hidráulica de água superficial constante de 2 cm (perfil do solo com $h = 0$ cm). Além disso, o modelo de Van Genuchten-Mualem, conforme listado na Tabela 17, foi usado para calcular as condutividades hidráulicas usando o software de curva de retenção (RSTUDIO), que foram consistentes com as condutividades hidráulicas calculadas pelo HYDRUS-1D.

O comportamento dos perfis de concentração de Pb, Ni, Zn e Cu analisados a 30 cm de profundidade em quatro tempos simulado no HYDRUS-1D nas doses que apresentaram maior C/Co no CXTFIT podem ser observados na Figura 26. No início do período, como os metais no início são baixos, e a mesma distribuição foi observada para todos os tempos. No entanto, a partir do tempo T3, há uma elevação da concentração nos primeiros centímetros. Em T4, grandes quantidades de entrada para os metais são uma profundidade maior, refletindo o processo de lixívia devido ao então de água. Observa-se, que no NR a frente de contaminação de Pb (8g de moringa), Zn (24 g de moringa), Cu (40g de moringa) e Ni (32 g de moringa) no perfil de solo foi de $1,45 \cdot 10^{-2}$; $13,5 \cdot 10^{-2}$; $1,41 \cdot 10^{-2}$ e $1,05 \cdot 10^{-2}$ mmol cm⁻³, respectivamente. E a concentração média coletada na coluna de solo em

laboratório foi de 121,88; 69,63; 72,67 e 43,69 mmol cm⁻³. Pela simulação, verificou-se, que durante a aplicação da solução, para cada tempo de ensaio (T4), há um gradiente de concentração dos metais no ponto de observação do HYDRUS-1D, sendo essa tendência também observada durante a coleta do lixiviado no laboratório, sugerindo que aumentando o tempo de coleta, a frente de contaminação tende a chegar na saída da coluna. Segundo Ucker (2015), pode haver grande transporte no solo, mesmo em baixa quantidade dos atributos mencionados, particularmente em neossolos, com textura arenosa, presença de macroporos favoráveis a uma maior distribuição e velocidades da água.

Observando os perfis de concentração do HYDRUS-1D, verificou-se que grande parte da concentração de Cu, Ni e Pb permaneceram na camada superficial de 30 cm, sugerindo que, o soluto não poderá atingir camadas mais profundidade devido à capacidade de retenção do solo associado a presença de uma camada na superfície de matéria orgânica (moringa) também com alta capacidade adsorção de metais. Todavia, verifica-se que a frente de contaminação para Zn tem a migrar em alguns centímetros, e começa a baixar com o aumento da profundidade, isto é, após os 40 cm, à medida que a água se move pelo solo. À medida que o tempo vai aumentando, verifica-se, que a maior frente de contaminação se encontra na camada superficial, que vai de 0 a 25 cm de profundidade causado pelo fluxo dispersivo-difusivo, e de 30 a 60 cm de profundidade, pelo fluxo advectivo.

A principal razão para essa tendencia tem a ver com o comportamento dos metais pesados depender de fatores intermediários como matéria orgânica, óxidos de ferro ou argilas que são mais altos na camada superficial (RATTAN et al., 2005). A comparação dos achados deste estudo com o estudo de Dao et al. (2014) também indica o importante papel da matéria orgânica do solo no controle da transferência de metais pesados para as subcamadas. As variações temporais da transferência dos metais no limite superior do solo mostram, que embora inicialmente tenha sido observada uma tendência de aumento, a quantidade desse elemento diminuiu ao longo do tempo.

Observando ainda a Figura 26, verifica-se, que ao simular os perfis de concentração no LVA, a frente de contaminação de Pb (0 g de moringa), Zn (8 g de moringa) e Ni (24 g de moringa) a 30 cm de profundidade foi de 7,33.10⁻³; 5,81.10⁻² e 2,12.10⁻² mmol cm⁻³, respectivamente, tendo como concentração média coletada na coluna de solo em laboratório de 72,60; 51,86 e 14,41 mmol cm⁻³. A simulação (Figura 26), indica que a maior parte do soluto permanece nos primeiros 20 cm da camada superficial, causado pelo fluxo dispersivo-difusivo. Isso pode significar que na aplicação da água residual contendo os metais em campo é possível encontrar um acúmulo desse produto na rizosfera.

Zhang et al., 2013 relataram que a concentração de Zn, Pb e Cd na superfície do solo tende a cair acentuadamente a 5 cm de distância. Esses resultados são consistentes aos achados por Jihong et al. (2022), que encontraram a concentração de Pb tende a diminuir em 30 cm e 40 cm, não sendo

aprovado entre 5 cm e 6 cm. Mirzaei et al. (2022) relataram maior acúmulo de Pb, Cu e Ni na camada superficial do solo de 0-15 cm ao simular pelo HYDRUS-1D.

Ao simular o movimento de solutos, é importante discutir o papel do coeficiente de partição (K_d), pois influencia a migração do lixiviado ao longo do perfil do solo. Quanto maior o valor de K_d (Tabela 21), maior adsorção do metal pelo solo, conseqüentemente, menor velocidade do soluto (PARK et al., 2016). Tomando valor padrão de K_d igual a $1 \text{ cm}^3 \text{ mg}^{-1}$ (ANWAR & THIEN, 2015), observou-se que parte dos metais pesados foi adsorvidos pelo solo durante a lixiviação (Tabela 21), indicando que, pequenas concentrações atingem o lençol freático a 100 cm profundidade do perfil, embora existam riscos de poluição das águas subterrâneas que se encontram próximo a superfície. Entretanto, quando o K_d foi próximo a zero, a fração do metal permaneceu em solução, podendo lixiviar diretamente para em águas subterrâneas.

Com relação ao tempo, a frente de contaminação dentro da coluna ou perfil do solo, se espalha gradativamente, principalmente na parte superior da camada superficial, indicando que, a influência dos metais nas águas subterrâneas foi muito lenta, e levaria muito tempo (talvez dias ou anos) para se acumular. Pois o avanço da frente de contaminação diminui consideravelmente, quando o solo captura a maior parte dos poluentes. As simulações consideram também a matéria orgânica como um fator potencial, que na adsorção tende a reduzir as concentrações máximas de poluentes e retardam seu movimento pelos solos, permitindo mais tempo para degradação. Zhang et al. (2019) relataram um fluxo necessário de 500 dias para romper o solo vermelho de 80 cm no transporte de Sb (antimônio). O Cd levou 200 anos para penetrar 20 cm do solo superficial e o Pb levou 150 anos (YIBO & XINLIN, 2018). Fengmin e Xingchang (2016) relataram a necessidade de 110 horas para Mn^{2+} penetrar na areia de 20 cm em área típica de reservatório de rejeitos de ferro.

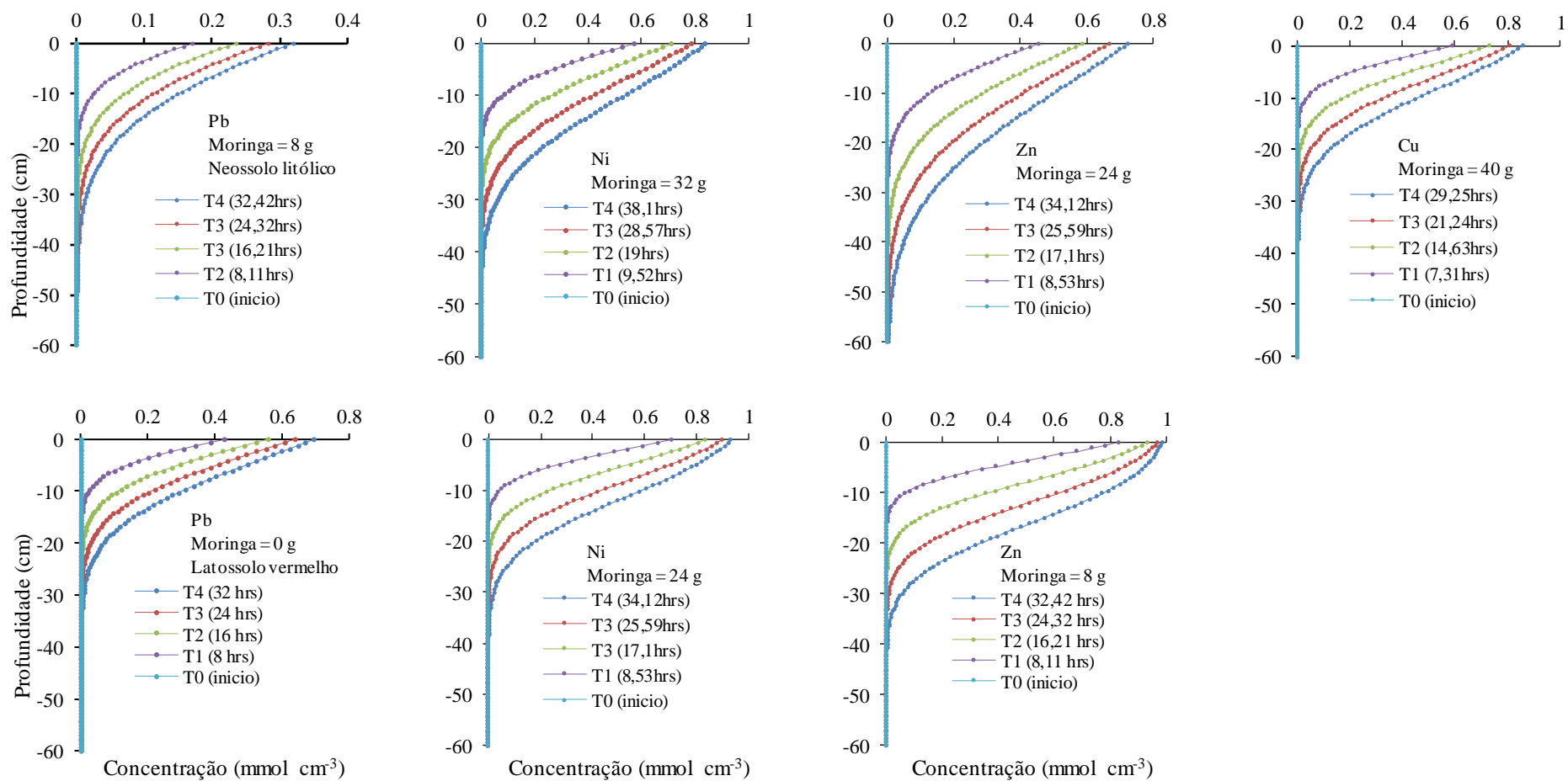


Figura 26. Perfis de concentração dos metais no LVa e NR simulados no HYDRUS-1D em diferentes doses de moringa utilizando o parâmetro K_d ($L\ kg^{-1}$) e λ (cm) do CXTFIT para Pb, Ni, Cu e Zn

6.11.3.2. Validação do modelo HYDRUS-1D

Afim de verificar a aplicabilidade do modelo HYDRUS-1D na validação do experimento, foram usados os parâmetros hidrodinâmicos da Tabela 21. Na Figura 27, pode-se observar os resultados da avaliação de RMSE, MAE, R^2 e NSE. Verifica-se que as simulações das concentrações de Pb, Ni e Zn no LVA e de Zn, Cu e Ni no NR, mostraram valores de NSE menores que zero, exceto o Pb no NR. Para Wang et al. (2018), valores de NSE próximos a zero indicaram que o resultado da simulação do modelo equivaleu à série média dos valores medidos, para NSE maior que zero, a média da série medida foi melhor que a simulação. Os resultados da simulação de mudanças na concentração dos metais no lixiviado ao longo do perfil mostrou que a concordância entre os dados simulados e observados foi baixa para atestar uma simulação precisa. Isso pode estar associado a textura no perfil de solo, que não foi considerado na discretização e níveis de metais, superestimando levemente a concentração em altos níveis e subestimando em ligeiramente a concentração em baixos níveis.

A simulação das concentrações de Pb, Ni, Cu e Zn no perfil do NR apresentou maiores valores de RMSE para Pb, Cu e Zn, e menores para Ni. Situação semelhante de valores maiores de RMSE foi observada no LVA para o Zn e Pb, e valores menores para Ni. O erro do modelo e o afastamento entre os dados foram altos no NR para Pb (0,82); Ni (0,40); Zn (0,59) e Cu (0,65), demonstrando baixa precisão do modelo mediante os parâmetros de transporte obtidos para diferentes doses de moringa. Comportamento similar foi detectado para o LVA no Pb e Zn, com valores de MAE de 0,22 e 0,35, respectivamente, e valores baixos no Ni (0,14). Os valores elevados de RMSE e MAE indicam que o modelo representou parcialmente os dados observados, podendo estar associado altas concentrações de Pb, Cu e Zn no lixiviado, e a aspectos não considerados pelo modelo: retenção de umidade, transporte lateral, vazão do fluxo e caminhos preferenciais. Valores baixos de RMSE e MAE podem ter ocorrido devido as condições iniciais e de contorno do solo, foram bem controladas para estarem próximas da saturação, garantindo um fluxo mais vertical. Ye et al. (2022) relataram valores altos de RMSE ao investigar a distribuição vertical da concentração de Cu e Cd em coluna de solo utilizando o HYDRUS-2D.

Quanto a correlação entre os valores medidos e simulados nas condições de solo descoberto e coberto com doses de moringa (8; 16; 24; 32 e 40g), observou-se que os coeficientes de determinação (R^2) para NR foram 0,75 (Pb), 0,70 (Ni), 0,85 (Zn) e 0,89 (Cu), respectivamente, e 0,90 (Pb), 0,76 (Ni) e 0,84 (Zn) no LVA, indicando que os valores simulados apresentam alguma semelhança aos valores medidos, para os diferentes valores de parâmetros de transporte obtidos em cada dose de moringa. Verificou-se, um pequeno aumento do R^2 de Pb e Ni no NR em relação a LVA desde a coluna de solo descoberta até a coluna de solo com cobertura máxima de moringa. O aumento variou de 0,06 a 6 que pode estar associado a baixa velocidade de percolação no LVA, permitindo maior adsorção dos metais ao longo do perfil devido a maior densidade de cobertura vegetal na

superfície da coluna de solo (40 g de dose de moringa). Os resultados obtidos pelo R^2 estiveram dentro dos intervalos aceites na distribuição de produto químico em movimento de lixiviação no perfil de solo (ZENG et al., 2014). Resultados semelhantes de R^2 em condições de coluna de solo coberta e descoberta foram encontrados por Silva et al. (2015) e Qi et al. (2018), de 0,85 e 0,92, em estudo realizado na região semiárida do Brasil e semiárida do nordeste da China, respectivamente.

A validação dos dados apresentou correlação e índices satisfatórios de RMSE e MAE para Ni comparativamente com Pb, Zn e Cu em ambos os solos, permitindo a utilização do modelo HYDRUS-1D para estimativa da concentração de Ni no solo nas condições de cobertura e sem cobertura com moringa. Quanto as concentrações de Pb, Zn e Cu, a modelagem do lixiviado não foi bem captada pelo modelo, o que implicou uma ligeira superestimação no final, indicando um atraso na estimativa dos metais lixiviado em relação aos valores medidos. No entanto, vale ressaltar que seria desejável ampliar os pontos de cobertura, implicando em maior número de parâmetros de transporte, para avaliar o comportamento do modelo HYDRUS-1D. Ademais, a quantidade de água aplicada, sua frequência e o conteúdo inicial de água no solo desempenham um papel importante no sucesso da aplicação dos metais. A comparação do desempenho deste modelo, realizados por Behbahaninia et al. (2014), demonstraram que ao fornecer informações de entradas necessárias ao modelo, pode-se simular com precisão o transporte dos metais.

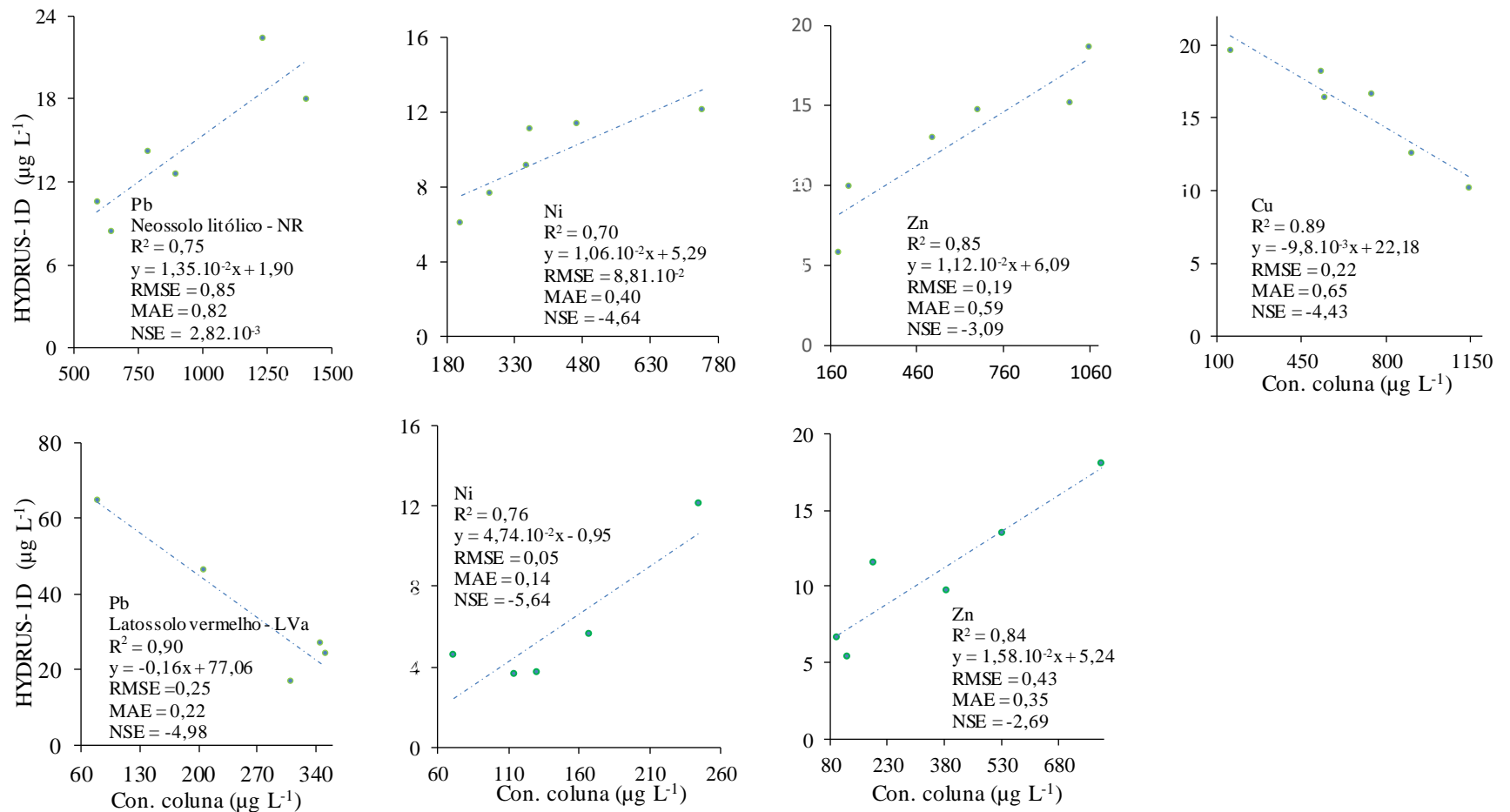


Figura 27. Validação de Pb, Cu, Zn e Ni no HYDRUS-1D em LVa e NR e dose de moringa pela comparação dos valores de RMSE, MAE, R^2 e NSE.

7. CONCLUSÕES

O efeito combinado do solo e *Moringa oleifera* comparado a testemunha (carvão de fibra de coco) proporcionaram melhores reduções nas concentrações de Pb, Ni, Cu e Zn a partir da dose 32 e 40 g (atingindo 100%) (Pb); 24 e 40 (Ni); 8 g (Zn) e 40 g (Cu) no LVa e 20 g (Zn) no NR. Essa redução, pode estar associada a sítios ativos presentes na mineralogia da fração argila do solo, gerando complexação da esfera interna com a matéria húmica e diferentes grupos funcionais e hidroxila livre de óxidos minerais. A fração húmica adicionada em forma de *Moringa oleifera* interagiu fortemente com os óxidos de Fe e Mn, aumentando a estabilidade do Pb no Latossolo.

Embora o Pb tenha alta afinidade por ligantes orgânicos, a simples adição de moringa não garante que o Pb seja estabilizado nos tipos de solo estudados, mas que merece maior investigação futuro, pois pode influenciar a mobilidade catiônica. Nesse sentido, sua aplicação em águas residuais poderia ser utilizada como técnica complementar para recuperação de áreas contaminadas para a fitoestabilização de Pb.

O modelo CXTFIT, mostrou-se eficiente na simulação de Pb, Ni, Cu e Ni em NR e LVa, tendo K_d ($L\ kg^{-3}$) na ordem de: $Ni > Pb > Zn$ no LVa, e de $Pb > Ni > Zn > Cu$ no NR; R (-) na ordem: $Pb > Ni > Zn$ no LVa e $Pb > Ni > Zn > Cu$; D ($cm^2\ h^{-1}$) na ordem de: $Ni > Zn > Pb$ no LVa, e de $Pb > Zn > Ni > Cu$ no NR. O efeito competição pelos sítios de troca aumentou a adsorção de Pb. A turbidez no efluente em ambos os filtros estava abaixo dos padrões potabilidade da WHO.

O experimento monometálico na adsorção de Zn, Pb, Ni e Cu pelo solo também foram controlados por fração trocável do solo. A quantidade máxima adsorvida ($mg\ g^{-1}$) seguiu a seguinte ordem: $Cr > Cu > Pb > Zn > Ni$ no LVa e de $Cu > Cr > Pb > Zn > Ni$ no NR no sistema monometálico. Os valores de K_d ($L\ mg^{-1}$) foram na ordem de $Cr > Cu > Ni > Pb > Zn$ no LVa e de $Zn > Cr > Cu > Ni > Pb$ no NR. O Cr (LVa) e Zn (NR) apresentaram os maiores valores de K_d , indicando que os cátions foram os mais retidos no solo, enquanto os menores valores de Zn (LVa) e Pb (NR), sugerindo que podem ser trocados e substituídos por Ni, Cu e Cr. Comparativamente, o sistema multimetálico contendo doses de *Moringa oleifera*, mostrou-se mais eficiente na adsorção dos metais.

O software HYDRUS-1D, mostrou-se eficiente nas simulações dos perfis de concentração de Pb, Cu, Zn e Ni para o NR e LVA, indicando um maior acúmulo destes em até 20 cm de profundidade. Acúmulo que pode ser causado pela existência de matéria orgânica e minerais de argila (hematita, goethita) na camada superficial sob diferentes áreas funcionais. No futuro, experimentos em campo são necessários para refletir melhor as características de mobilidade de Cu, Pb, Zn e Ni no perfil solo para dar uma maior confiabilidade ao modelo.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABBAR, B.; ALEM, A.; MARCOTTE, S.; PANTET, A.; AHFIR, N.D.; BIZET, L.; DURIATTI, D. Experimental investigation on removal of heavy metals (Cu^{2+} , Pb^{2+} , and Zn^{2+}) from aqueous solution by flax fibres. *Process Safety Environmental Protect.*, v.109, p.639-647, 2017. <https://dx.doi.org/10.1016/j.psep.2017.05.012>
- ABBAS, A.; AZEEM, M.; NAVEED, M.; LATIF, A.; BASHIR, S.; ALI, A.; BILAL, M.; ALI, L. Synergistic use of biocoal and acidified manure to improve corn growth in chromium-contaminated soil. *International Journal of Phytoremediation*, v.22, n.1, p.5ak2 – 61, 2020.
- ABDALLA, H.A.M.; ALI, M.; AMAR, M.H.; CHEN, L.; WANG, Q.F. Characterization of Phytochemical and Nutrient Compounds from the Leaves and Seeds of *Moringa oleifera* and *Moringa peregrina*. *Horticulturae*, v.8, n.11, p.1081, 2022. <https://doi.org/10.3390/horticulturae8111081>
- ABDALLAH, M.M.; AHMAD, M.N.; WALKER, G.; LEAHY, J.J.; KWAPINSKI, W. Batch and continuous systems for Zn, Cu, and Pb metal ions adsorption on spent mushroom compost biochar. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.58, p.7296-7307, 2019. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b00749>
- ABD-ELFALTAH, A.; WADA, K. Adsorption of lead, copper, zinc, cobalt and cadmium by soils that differ in cation exchange materials. *Journal of Soil Science*, v.32, p.271-283, 1981. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.1981.tb01706.x>
- ABDOLALI, A.; HAO, N.H.; GUO, W.; ZHOU, J.L.; ZHANG, J.; LIANG, S.; CHANG, S.W.; DUC NGUYEN, D.; LIU, Y. Application of a breakthrough biosorbent for removing heavy metals from synthetic and real wastewaters in a lab-scale continuous fixed-bed column. *Bioresource Technology*, 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2017.01.016>
- ABDULL, A.F.R.; IBRAHIM, M.D.; KNTAYYA, S.B. Health benefits of *Moringa oleifera*. *Asia Pacific Journal of Cancer Prevention*, v.15, n.20, p.8571-8576, 2014. <https://doi.org/10.7314/apjcp.2014.15.20.8571>.
- ABNT. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 7181: 2018. Solo — Análise granulométrica. Rio de Janeiro: ABNT, 2018, 16 p.
- ACHAK, M.; MANDI, L.; OUAZZANI, N. Removal of organic pollutants and nutrients from olive mill wastewater, *Journal of environmental management*, v.90, p.2771-79, 2009.
- ACHEAMPONG, M.A.; PEREIRA, J.P.C.; MEULEPAS, R.J.W.; LENS, P.N.L. Biosorption of Cu (II) onto agricultural materials from tropical regions. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, v.86, p. 1184-1194, 2011. <http://dx.doi.org/10.1002/jctb.2630>
- ACHOR, M.; OYENIYI, J.; MUSA, M.; GWARZO, M. Physicochemical properties of cassava starch retrograded in alcohol. *Journal of Applied Pharmaceutical Science*, v.5, n.10, p.126-131, 2015. <http://dx.doi.org/10.7324/JAPS.2015.501021>
- ADRIANO, D.C. Trace Elements in the Terrestrial Environment. Springer-Verlag, New York, 2001, 45 p.
- AGBENYEKU, E.E.; MUZENDA, E.; MSIBI, M.I. Diffusion in saturated clayey barrier medium. International conference on sustainable materials processing and manufacturing, SMPM 2017, 23-25 January 2017, Kruger National Park. *Procedia manufacturing*, v.7, p.269-276, 2017.
- AGGELOPOULOS, C.A.; TSAKIROGLOU, C.D.; Quantifying soil heterogeneity from solute dispersion experiments. *Geoderma*, v.146, p.412-424, 2008.

AGILENT. Flame atomic absorption spectrometry – Analytical Methods. Agilent Technologies, 40. Ed, 2017. Available at: <https://www.agilent.com/cs/library/usermanuals/Public/0009.pdf>. Access: Nov. 12, 2018.

AKBULUT, S.; GRIEKEN, R.; KILIC, M.A.; CEVIK, U.; ROTONDO, G.G. Identification of heavy metal sources related to soil chemical and morphological properties using various non-destructive X-ray analytical methods. *Environmental Monitoring and Assessment*, v.185, p.2377–2394, 2013, <https://doi.org/10.1007/s10661-012-2718-6>

AKHTAR, M.; HASANY, S.M.; BHANGER, M.; IQBAL, S. Sorption potential of *Moringa oleifera* pods for the removal of organic pollutants from aqueous solutions. *Journal of Hazard Materials*, v.141, n.3, p.546-556, 2007.

AKIN, I.D.; LIKOS, W.J. Suction stress of clay over a wide range of saturation. *Geotechnical and Geological Engineering*, v.38, p. 283-296, 2020 <https://doi.org/10.1007/s10706-019-01016-7>

AKINDELE, E.O.; OMISAKIN, O.D.; ONI, O.A.; ALIU, O.O.; OMONIYI, G.E.; AKINPELU, O.T. Heavy metal toxicity in the water column and benthic sediments of a degraded tropical stream. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v.190, 110153, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.110153>

ALBRECHT, T.W.J.; ADDAI-MENSAH, J.; FORNASIERO, D. Effect of pH, concentration and temperature on copper and zinc hydroxide formation/precipitation in solution. *Chemeca 2011: Engineering a Better World: Sydney Hilton Hotel*, 2011, 2100 p.

ALEXANDRE, J.I.S. Sorção do corante db22 em solo aluvionar. 2019. 87p. Dissertação de Mestrado - Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil e Ambiental, Núcleo de Tecnologia, Universidade Federal de Pernambuco, Caruaru, 2019.

ALFANTAZI, A.M.; AHMED, T.M.; TROMANS, D. Corrosion behavior of copper alloys in chloride media. *Materials & Design*, v.30, n.7, p.2425–2430, 2009.

AL-GHEETHI, A.A.; MOHAMED, R.M.S.R.; WUROCHEKKE, A.A.; NURULAINEE, N.R.; MAS, M.J.; AMIR, H.M.K. Efficiency of *Moringa oleifera* Seeds for Treatment of Laundry Wastewater. *MATEC Web of Conferences* 103, 2017. <https://doi:10.1051/mateconf/20171030>

ALLOWAY, B.J. *Cadmium*. En: Heavy Metals in Soils. In: Alloway, B.J. 2^a ed. Blackie Academic & Professional. London, 1995b, 122-151 p.

ALLOWAY, B.J. Soil processes and metal behavior. In B.J. Alloway (ed.) Heavy metals in soils. Blackie Academic & Professional, 1995a, 368 p, <https://doi.org/10.1007/978-94-011-1344-1>

AMOS, M.K.; JAML, M.S.; ALKHATIB, M.F.R.; TAJARI, T.; JIMAT, D.N.; OWOLABL, R.U. Turbidity and suspended solids removal from high-strength wastewater using high surface area adsorbent: Mechanistic pathway and statistical analysis. *Cogent Engineering*, v.3, p.1-18, 2016. <https://doi.org/10.1080/23311916.2016.1162384>

AN, H.; NOH, S.J. High-order averaging method of hydraulic conductivity for accurate soil moisture modeling. *Journal of Hydrology*, v.516, n.4, p. 119-130, 2014 <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2013.12.032>

ANASTOPOULOS, I.; PASHALIDIS, I.; HOSSEINI-BANDEGHARAEI, A. et al. (2019). Agricultural biomass/waste as adsorbents for toxic metal decontamination of aqueous solutions. *Journal of Molecular Liquids*, p.111684.

ANDRADE, C.W.L.; MONTENEGRO, S.M.G.L.; MONTENEGRO, A.A. A.; MIRANDA, J. H. Determinação dos parâmetros de transporte do íon sódio utilizando o modelo STANMOD. In: VI Congresso sobre uso e manejo do solo. Recife, 2014, 1-4 p.

ANTONIADIS, V.; TSADILAS, C.D. Sorption of cadmium, nickel, and zinc in mono- and multimetallic systems. *Applied Geochemistry*, v.22, n.11, p.2375–2380, 2007. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2007.06.001>

ANWAR, A.H.M.F.; THIEN, L.C. Investigating Leachate Transport at Landfill Site Using HYDRUS-1D. *International Journal of Environmental Science and Development*, v.6, n.10, 2015, <https://doi.org/10.7763/IJESD.2015.V6.691>

ARAÚJO, C.S.T.; MELO, E.I.; ALVES, V.N.; COELHO, N.M.M. *Moringa oleifera* Lam. seeds as a natural solid adsorbent for removal of AgI in aqueous solutions. *Journal of Brazilian Chemical Society*, v.21, p.1727–1732, 2010.

ASLAM, M.M.; HASSAN, I.; MALIK, M. Sand as adsorbent for removal of zinc from industrial effluents. *Electronic Journal of Environmental, Agricultural and Food Chemistry*, v.3, p.792-798, 2003.

ASTM D2854-96. Standard test method for 24h batch-type measurement of contaminant sorption by soils and sediments. ASTM International, West Conshohocken, PA, USA, 2004, 3 p.

ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Toxicological profile for nickel. Atlanta, GA: US Department of Health and Human Services, 2005, 397p. Disponível em <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp15.pdf>. Acessado em 20 de março de 2021.

ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Toxicological profile for cadmium. Atlanta: US Department of Health and Human Services, 2012, 487p. Disponível em: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp5.pdf>. Acessado a 20 março de 2021.

AWAN, M.A.; QAZI, I.A.; KHALID, I. Removal of heavy metals through adsorption using sand. *Journal of Environmental Science*, v.15, p. 413-416, 2003.

AZEVEDO, F.A.; CHASIN, A.A.M. Metais: gerenciamento da toxicidade. São Paulo: Atheneu, 554 p, 2003, 554 p.

BARROS, V.H.O.; COUTINHO, A.P.; ALVES, A.T.A.; NETO, S.M.S.; ASSIS, F.X.; LIMA, V.F.; LIMA, J.R.S.; ANTONINO, A.C.D. Sorption studies of Cd and Cu on Brazilian alluvial soils. *Revista Ambiental & Água*, v.16 n.4, p.2717, 2021. <https://doi.org/10.4136/ambi-agua.2717>

BASTA, N.T; TABATABAI, M.A. Effect of cropping systems on adsorption of metals by soils: competitive adsorption. *Soil Science*, v.156, p.331-337, 1992.

BASTOS, R.K.X.; BORJA, P.C.; HELLER, L.; LIBÂNIO, M.; SPERLING, E.V. Vigilância e Controle da qualidade da água para consumo humano. Ministério da Saúde do Brasil, Secretaria de vigilância em saúde; Brasília – Brasil, 2006, 212p.

BASU, M.; GUHA, A.K.; RAY, L. Adsorption of Lead on Cucumber Peel. *Journal of Cleaner Production*, v.151, p.603-615, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.03.028>

BATISTA, A.H.; MELO, V.F.; GILKES, R. Scanning and transmission analytical electron microscopy (STEM-EDX) identifies minor minerals and the location of minor elements in the clay fraction of soils. *Applied Clay Science*, v.135, p.447-456, 2017, <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.10.032>

BEHBAHANINIA, A.; FARAHANI, M. Investigation of leaching process heavy metals (Fe, Zn) in the soil under- der sewage sludge application by using hydrus-1D. *Journal of Biodiversity and Environmental Science*, v.5, n.4, p.35–41, 2014.

BELTRAN-HEREDIA, J.; MARTIN, J.S. Azo dye removal by *Moringa oleifera* seed extract coagulation. *Coloration Technology*, v.124, n.5, p.310-317, 2008. <https://doi.org/10.1111/j.1478-4408.2008.00158.x>

- BENEDETTI, M.F.; MILNE, C.J.; KINNIBURGH, D.G.; VAN RIEMSDIJK, W.H.; KOOPAL, L.K. Metal ion binding to humic substances: application of the non-ideal competitive adsorption model. *Environmental Science and Technology*, v. 29, n. 2, p. 446-457, 1995.
- BETTS, A.R.; CHEN, N.; HAMILTON, J.G.; PEAK, D. Rates and mechanisms of Zn²⁺ adsorption on a meat and bonemeal biochar. *Environmental Science Technol.*, v.47, p.14350-14357, 2013. <https://doi.org/10.1021/es4032198>
- BEZERRA, A.M.E.; MOMENT, V.G.; MEDEIROS FILHO, S. Germinação de sementes e desenvolvimento de plântulas de moringa (*Moringa oleifera* Lam.) em função do peso da semente e do tipo de substrato. *Horticultura Brasileira*, v.22, n.2, p.295-299, 2004.
- BHATTI, H.N.; MUMTAZ, B.; HANIF, M.A.; NADEEM, R. Removal of Zn (II) ions from aqueous solution using *Moringa oleifera* Lam, (horseradish tree) biomass. *Process Biochemistry*, v.42, n.4, p.547-553, 2007.
- BINGHAM, S.; HIGASHIJIMA, S.; OKAMATO, H.; CHANDRASEKHAR, A. The zebrafish trilobite gene is essential for tangential migration of branchiomotor neurons. *Developmental Biology*, v.242, p.149–160, 2002.
- BLANCO RODRÍGUEZ, P.; LOZANO, J.C.; VERA TOMÉ, F.; PRIETO, C.; MEDEIROS, A. Influence of soil conditions on the distribution coefficients of ²²⁶Ra in natural soils. *Chemosphere*, v.205, p.188–193, 2018.
- BOŽIĆ, D.; STANKOVIĆ, V.; GORGIEVSKI, M.; BOGDANOVIĆ, G.; KOVAČEVIĆ, R. Adsorption of heavy metal ions by sawdust of deciduous trees. *Journal of Hazardous Materials*, v.171, n.1-3, p. 684-692, 2009.
- BRACCONI, M.; AMBROSETTI, M.; OKAFOR, O.; SANS, V.; ZHANG, X.; OU, X.; DA FONTE, C.P.; FAN, X.; MAESTRI, M.; GROPI, G.; TRONCONI, E. Investigation of pressure drop in 3D replicated open-cell foams: coupling CFD with experimental data on additively manufactured foams. *Chemical Engineering Journal*, v.377, p.120-123, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.10.060>
- BRADL, H.B. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 217, p.1-18, 2004.
- BRASIL, Resolução CONAMA Nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes. Publicação DOU nº 92, de 16 de maio de 2011, 9 p. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm>>
- BRASIL. MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. Conselho Nacional do Meio Ambiente, Resolução no 357 de 17 de março de 2005, Diário Oficial da União, 18 mar, 2005, 23 p. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm>>
- BROMLY, M.; HINZ, C.; AYLMORE, L.A.G. Relation of dispersivity to properties of homogeneous saturated repacked soil columns. *British Society of Soil Science, European Journal of Soil Science*, v. 58, p. 293-301, 2007.
- BROOKS, R.H.; COREY, A.T. Hydraulic Properties of Porous Media, Colorado State University, Fort Collins. *Hydrology Paper*, v.3, p.27, 1964.
- BRUNEEL, Y.; VAN LAER, I.; BRASSINNES, S.; SMOLDERS, E. The sorption of cesium to glauconite sands obeys local equilibrium at environmentally relevant water flow rates. *Applied Geochemistry*, v.133, p.105073, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2021.105073>

- CAMARGO, L.A.; MARQUES JUNIOR, J.; PEREIRA, G.T. et al. Variabilidade espacial de atributos mineralógicos de um Latossolo sob diferentes formas do relevo. I – Mineralogia da fração argila. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.32, p.2269-2277, 2008.
- CAMPBELL, G.S. A simple method for determining unsaturated conductivity from moisture retention data. *Soil Science*, v.117, p.311-314, 1974.
- CAMPOS, I.; BALBONTÍN, C.; GONZÁLEZ-PIQUERAS, J.; GONZÁLEZ-DUGO, M.P.; NEALE, C.M.U.; CALERA, A. Combining a water balance model with evapotranspiration measurements to estimate total available soil water in irrigated and rainfed vineyards. *Agricultural Water Management*, v.165, p.141-152, 2016.
- CARDOSO, S.L.; COSTA, C.S.D.; NISHIKAWA, E.; DA SILVA, M.G.C.; VIEIRA, M.G.A. Biosorption of toxic metals using the alginate extraction residue from the brown algae *Sargassum filipendula* as a natural ion-exchanger. *Journal of Cleaner Production*, v.165, p.491-499, 2017.
- CAREY, G.R.; MCBEAN, E.A.; FEENSTRA, S. Estimating transverse dispersivity based on hydraulic conductivity. *Environmental Technology & Innovation*, v.10, p.36-45, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2018.01.008>
- CARNEIRO, K.A.A. Óxidos de Fe e Al no deslocamento vertical de P em neossolos regolíticos. 2019. 172p. Tese de Doutorado - Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo da Universidade Federal da Paraíba, 2019.
- CAVALCANTE, A.L.B.; ZORNBERG, J.G. Efficient approach to solving transient unsaturated flow problems. I: Analytical solutions. *International Journal of Geomechanics*, v.17, n.7, 2017, [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)GM.1943-5622.0000875](https://doi.org/10.1061/(ASCE)GM.1943-5622.0000875)
- CCME - Canadian Council of Ministers of the Environment. Canadian soil quality guidelines for the protection of environmental and human health: Lead. 1999a, 10 p.
- ÇELEKLI, A.; AL-NUAIMI, A.I.; BOZKURT, H. Adsorption kinetic and isotherms of Reactive Red 120 on *Moringa oleifera* seed as an eco-friendly process. *Journal of Molecular Structure*, v.1195, p.168-178, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.05.106>
- CERQUEIRA, B.; COVELO, E.F.; ANDRADE, L.; VEGA, F.A. The influence of soil properties on the individual and competitive sorption and desorption of Cu and Cd. *Geoderma*, v.162, p.20-26, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2010.08.013>
- CHABRA, R.; BASAVARAJ, M.G. Flow of Fluids Through Granular Beds and Packed Columns. Coulson and Richardson's Chemical Engineering (Sixth Edition), v.2a, p.335-386, 2019. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101098-3.00008-1>
- CHAI, T.; DRAXLER, R. R. Root mean square error (RMSE) or mean absolute error (MAE)? - Arguments against avoiding RMSE in the literature. *Geoscientific Model Development*, v.7, n.3, p.1247-1250, 2014.
- CHANDRA, V.; DAS, S.; PETERS, E.A.J.F.; KUIPERS, J.A.M. Direct numerical simulation of hydrodynamic dispersion in open-cell solid foams. *Chemical Engineering Journal*, v.358, p.1305-1323, 2019, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.10.017>.
- CHANG, W.J.; CHOU, S.H.; HUANG, H.P.; CHAO, C.Y. Development and verification of coupled hydro-mechanical analysis for rainfall-induced shallow landslides. *Engineering Geology*, v.293, p.1-11, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.enggeo.2021.106337>
- CHAUDHRY, S.A.; KHAN, T.A.; ALI, I. Adsorptive removal of Pb (II) and Zn (II) from water onto manganese oxide-coated sand: Isotherm, thermodynamic and kinetic studies. *Egyptian journal of basic and applied sciences*, v.3, p.287-300, 2016a. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ejbas.2016.06.002>

- CHAUDHRY, S.A.; KHAN, T.A.; ALI, I. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of Cr (VI) adsorption from aqueous solution onto manganese oxide coated sand grain. *Journal of Molecular Liquids*, v.236, p.320–330, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.04.029>
- CHAUDHRY, S.A.; AHMED, M.; SIDDIQUI, S.I.; AHMED, S. Fe (III)–Sn (IV) mixed binary oxide-coated sand preparation and its use for the removal of as (III) and as (V) from water: application of isotherm, kinetic and thermodynamics. *Journal of Molecular Liquids*, v.224, p.431-441, 2016b.
- CHEN, G.; YANG, L.; CHEN, J.; MIKI, T.; LI, S.; BAI, H.; NAGASAKA, T. Competitive mechanism and influencing factors for the simultaneous removal of Cr³⁺ and Zn²⁺ in acidic aqueous solutions using steel slag: Batch and column experiments. *Journal of Cleaner Production*, v.230, p.69-79, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.402>
- CHUNG, N.T.; LOGANATHAN, P.; VINH, N.T.; VIGNESWARAN, S.; KANDASAMY, J.; NAIDU, R. Adsorção simultânea de Cd, Cr, Cu, Pb e Zn por um zeólito australiano revestido de ferro em estudos de batelada e coluna fixa. *Chemistry Engineering Journal*, v.270, p.393-404, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.02.047>
- COLDEBELLA, P.F.; FAGUNDES, K.M.R.; NISHI, L.; VALVERDE, K.C.; CAVALCANTI, E.B.; DOS SANTOS, A.; APARECIDA, O.; BERGAMASCO, R. Potential effect of chemical and thermal treatment on the Kinetics, equilibrium, and thermodynamic studies for atrazine biosorption by the *Moringa oleifera* pods. *Canadian Journal Chemical Engineering*, v.95, n.5, p.961–973, 2017.
- COSTA, J.L.; PRUNTY, L. Solute transport in fine sandy loam soil under different flow rates. *Agricultura Water Management*, v.83, p.111-118, 2006.
- COSTA, T.G.A. Estimativa dos parâmetros da equação de van GENUCHTEN com dados de umidade do solo e modelagem inversa com HYDRUS-1D. 2019. 54 p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-graduação em Ciência do Solo, Departamento de Ciência do Solo, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2019.
- COURTIN-NOMADE, A.; WALTZING, T.; EVRARD, C.; SOUBRAND, M.; LENAIN, J.F.; DUCLOUX, E.; GHORBEL, S.; GROSBOIS, C.; BRIL, H. Arsenic and lead mobility: from tailing materials to the aqueous compartment. *Applied Geochemistry*, v.64, p.10-21, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.11.002>
- COXON, T.M.; ODHIAMBO, B.K.; GIANCARLO, L.C. The impact of urban expansion and agricultural legacies on trace metal accumulation in fluvial and lacustrine sediments of the lower Chesapeake Bay basin, USA. *Science of the Total Environment*, v.568, p. 402-414, 2016.
- CPRH. Agência estadual de meio ambiente. Relatórios de monitoramento de bacias hidrográficas do Estado de Pernambuco. Período de 2001 a 2008, Recife, 83p. Disponível em: <<http://www.cprh.pe.gov.br>>, Acesso em: 26 out. 2019.
- CRESWELL, H.P.; GREEN, T.W.; MCKENZIE, N.J. The adequacy of pressure plate apparatus for determining soil water retention. *Soil Science Society of American Journal*, v.72, n.1, p.41-49, 2008.
- CUI, G.; ZHU, J. Prediction of unsaturated flow and backfill of water during infiltration in stratified soils. *Journal Hydrology*, v.557, p.509–521, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2017.12.050>
- CUI, H., et al. Leaching of Cu, Cd, Pb, and phosphorus and their availability in the phosphate-amended contaminated soils under simulated acid rain. *Environmental Science and Pollution Research*, v.24, n.26, p.21128–21137, 2017. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9696-8>
- DAO, C.A.; PHUONG, K.M.; VY, A.P. Application of the Hydrus -1D model to simulate the transport of some selected heavy metals in rice soil in Thanh Tri, Hanoi. *VNU J Sci: Earth and Environ-Mental Sci*, v.3, n.1, p.22–30, 2014.

DARCY, H. Rapport à le maire et au conseil municipal, de Dijon, sur les moyens de fournir l'eau nécessaire à cette ville [Relatório ao prefeito e ao conselho municipal de Dijon sobre os meios de fornecer a água necessária a esta cidade]. Dijon: Douillier, 1834. 120 p.

DAWODU, M.O.; IPEAIYEDA, A.R. Evaluation of groundwater and stream quality characteristics in the vicinity of a battery factory in Ibadan, Nigeria. *African Journal of Biotechnology*, v.7, p.1933-1938, 2008.

DE JONG VAN LIER, Q.; DOURADONETO, D.; METSELAAR, K. Modeling of the reduction of transpiration in van Genuchten-Mualem type of soils. *Water Resources Research*, v.45, n.2, W02422, 2009. <https://doi.org/10.1029/2008WR006938>

DE JONG VAN LIER, Q.; Disponibilidade de água às plantas. In: Quirijn de Jong van Lier. *Física do Solo*. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, v.1, p.283-298, 2010.

DELLE-SITE, A. Factors affecting sorption of organic compounds in natural sor-bent/water systems and sorption coefficients for selected pollutants. A review. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, v.30, p.187-439, 2011.

DENG, Y.; HUANG, S.; LAIRD, D.A.; WANG, X.; MENG, Z. Adsorption behavior and mechanisms of cadmium and nickel on rice straw biochars in single-and binary-metal systems. *Chemosphere*, v.218, p.308-318, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.11.081>

DEO, O.; NEITHALATH, N. Compressive behavior of pervious concretes and a quantification of the influence of random pore structure features. *Material Science and Engineering*, v.528, p.402-412, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2010.09.024>.

DEPA - Danish Environmental Protection Agency. Draft risk assessment. Nickel. EINECS No: 231-111-4. Copenhagen: Danish Environmental Protection Agency. 2005, 503p.

DI BERNARDO, L. Water Supply Problems and Treatment Technologies in Developing Countries in South America. *Journal of water Supply: research and technology*, v.40, n.3, 1993.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A.D.B. Métodos e técnicas de tratamento de água v.1, 2ª ed, São Carlos, RiMa editora, 2005, 792 p.

DIMITROVA, S.V.; MEHANJIEV, D.R. Interaction of blast-furnace slag with heavy metal ions in water solutions. *Water Research*, v.34, p.1957-1961, 2000, [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00328-0](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00328-0)

DU, H.; QU, C.; MA, M.; LEI, M.; TIE, B.; LIU, X.; WEI, X.; YANG, Y. Insights into Pb(II) binding by Fe/Al hydroxide-microbe composite: XAFS spectroscopy and isothermal titration calorimetry study. *Chemical Geology*, v.510, p. 84-90, 2019.

DUAN, S.; LI, J.; LIU, X.; WANG, Y.; ZENG, S.; SHAO, D.; HAYAT, T. HF-free synthesis of nanoscale metal-organic framework NMIL-100 (Fe) as an efficient dye adsorbent. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, v.4, n.6, p.3368-3378, 2016. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b00434>

ECKENFELDER, W.W. *Industrial Water Pollution Control*. McGraw-Hill (1989)

EL SOHAIMY, S.A.; HAMAD, G.M.; MOHAMED, S.E.; AMAR, M.H.; AL-HINDI, R.R. Biochemical and functional properties of *Moringa oleifera* leaves and their potential as a functional food. *Global Advanced Research Journal of Agricultural Science.*, v.4, n., p.188-199, 2016.

ELAIGWU, S.E.; USMAN, L.A.; AWOLOLA, G.V.; ADEBAYO, G.B.; AJAYI, R.M.K. Adsorption of Pb (II) from Aqueous Solution by Activated Carbon Prepared from Cow Dung. *Advanced Natural and Applied Science*, v.3, p.442-446, 2009.

- EL-ARABY, H., AHMED IBRAHIM, A. AND MANGOOD, A. Removal of copper (II) and cadmium (II) ions from aqueous solution by adsorption on modified almond shells. *International Journal of Engineering & Technology*, v.19, n.5, p.1-39, 2019.
- EL-ASHTOUKHY, E.S.; AMIN, N.K.; ABDELWAHAB, O. Removal of lead (II) and copper (II) from aqueous solution using pomegranate peel as a new adsorbent. *Desalination*, v.223, n.1-3, p. 162-173, 2008.
- 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. <http://dx.doi.org/10.1016/j.geoderma.2018.03.019>
- EL-BOUAIDI, W.; LIBRALATO, G.; DOUMA, M.; OUNAS, A.; YAACOUBI, A.; LOFRANO, G.; ALBARANO, L.; GUIDA, M.; LOUDIKI, M. (2022). A review of plant-based coagulants for turbidity and cyanobacteria blooms removal. *Environmental Science and Pollution Research*, v.29, p.42601–42615, 2022.
- EL-BOUAIDI, W.; LIBRALATO, G.; DOUMA, M.; OUNAS, A.; YAACOUBI, A.; LOFRANO, G.; ALBARANO, L.; GUIDA, M.; LOUDIKI, M. (2022). A review of plant-based coagulants for turbidity and cyanobacteria blooms removal. *Environmental Science and Pollution Research*, v.29, p.42601–42615, 2022.
- ENGEL, M.; PACHECO, J.S.L.; NOEL, V.; BOYE, K.; FENDORF, S. Organic compounds alter the preference and rates of heavy metal adsorption on ferrihydrite. *Science of the Total Environment*, v.750, article 14148, 2021.
- ENGLER, M.P.C.; CICHOTA, R.; LIER, Q.J.V.; BLOEM, E.; SPAROVEK, G.; SCHNUG, E. An alternative approach for the determination of soil water mobility. *Pedosphere*, v.18, p.328-334, 2008.
- EPA-WHO. Environmental Protection Agency - World Health Organization. In-depth Studies on Health and Environmental Impacts of Selected Water Pollutants. 2004b. Disponível em: <http://www.epa.gov/>
- EPA-WHO. Environmental Protection Agency - World Health Organization. Cromo en el agua potable. 2004a. Disponível em: < <http://www.epa.gov/>
- ERIKSSON, J.; NILSSON, I.; SIMONSSON M. *Wiklanders Marklära*. 1 ed. Lund: Studentlitteratur, 337 p., 2005.
- ESFANDIAR, N.; SURI, R.; MCKENZIE, E.R. Competitive sorption of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn from stormwater runoff by five low-cost sorbents; Effects of co-contaminants, humic acid, salinity and pH. *Journal of Hazardous Materials*, v. 423, part A, p. 126938, 2022, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126938>.
- EU. European Union. Heavy Metals in Wastes. European Commission on Environment. 2002. <http://ec.europa.eu/environment/waste/studies/pdf/heavymetalsreport.pdf>
- FASHI, F.H. A review of solute transport modeling in soils and hydrodynamic dispersivity. *Agriculture Science and Practice*, v.95, p.134–142, 2015.
- FAWZY, M.A. Phytoremediation and adsorption isotherms of cadmium and copper ions by *Merismopedia tenuissima* and their effect on growth and metabolism. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, v.46, p.116–121, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.etap.2016.07.008>
- FENGMIN, S.; XING CHANG, Z. Research on Migration and Restoration of Heavy Metal in the Typical Iron tailings Region of Shaanxi Province. Northwest A&F University, China, 2016.
- FERNANDES, J.D.; DANTAS, E.R.B.; BARBOSA, J.N.; BARBOSA, E.A. Estudo de impactos ambientais em solos: o caso da reciclagem de baterias automotivas usadas, tipo chumbo-ácido.

Revista brasileira de gestão e desenvolvimento regional, v.7, n.1, 2011, <https://doi.org/10.54399/rbgdr.v7i1.365>

FILIPIAK-SZOK, A.; KURZAWA, M.; SZLYK, E. Determination of toxic metal by ICP-MS in Asiatic and European medicinal plants and dietary supplements. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, v.30, p.54-28, 2015.

FONSECA NETO, F.D. Determinação da difusão efetiva de nitrato e potássio em solo argiloso compactado. 2007. 113 f. Dissertação de Mestrado em Ciência da Tecnologia – Engenharia Civil, Universidade Estadual do Norte Fluminense, Rio de Janeiro, RJ, 2007.

FONTES, V.A. Estudo de adsorvente obtido de terras diatomáceas para remoção de metais pesados em águas produzidas: Processamento, caracterização e dinâmica em leito fixo. 2010. 116 p. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, RN, Brasil, 2010.

FOO, K.Y.; HAMMED, B.H. Insights into modelling of isotherm adsorption systems. *Chemistry Engineering Journal*, v.156, p. 2-10, 2010, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013>

FREDLUND, D.G.; XING, A.; HUANG, S. Predicting the permeability function for unsaturated soils using the soil-water characteristic curve. *Canadian Geotechnical Journal*, v.31, p.533-546, 1994.

FRÉMION, F.; MOURIER, B.; COURTIN-NOMADE, A.; LENAIN, J.F.; ANNOURI, A.; FONDANÈCHE, P.; HAK, T.; BORDAS, F. Key parameters influencing metallic element mobility associated with sediments in a daily-managed reservoir. *Science of the Total Environment*, v.605, p.666-676, 2017.

FREUNDLICH, H. Adsorption in solution. *Physics Chemistry*, v.57, p. 384-410, 1906.

GEDAM, A.H.; DONGRE, R.S. Characterization of Pb (II) ion adsorption in chitosan composite doped with iodate: balance and kinetic studies. *The Royal society of chemistry*, v.5.n.67, p.54188 – 54201, 2015.

GIL, J.A.; KHAN, P.L.; H.A. Arenas de río procesadas como filtros de riegos localizados. *Agronomía Tropical*, v.52, n.4, p.463-483, 2002.

GOEL, J.; KADIRVELU, K.; RAJAGOPAL, C.; KUMAR GARG, V. Removal of lead (II) by adsorption using treated granular activated carbon: Batch and column studies. *Journal of Hazard Material*, v.125, p.211–220, 2005.

GOMES, P.C.; FONTES, M.P.; DE SILVA, A.G.; MENDOCA, E.S.; NETTO, A.R. Selectivity sequence and competitive adsorption of heavy metal by Brazilian soils. *Soil Science Society of America Journal*, v.65, p.1115-1121, 2001. <https://doi.org/10.2136/sssaj2001.6541115x>

GONÇALVES, A.D.M.A. Efeito da temperatura no transporte dos íons potássio e nitrato no solo. 2007. 83 p. Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Piracicaba, 2007.

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

GONZÁLES-GARCIA, P. Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.82, p.1393–1414, 2018.

GUALBERTO, A.F.; FERRARI, G.M.; ABREU, K.M.P.; LIMA PRETO, B.; FERRARI, J.L. Características, propriedades e potencialidades da moringa (*Moringa oleifera*): Aspectos agroecológicos. *Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável*, v.9, p.19-25, 2015.

- GUERRA, A.T., GUERRA, A.J.T. Novo dicionário geológico-geomorfológico. 6ªed. Rio de Janeiro, Bertrand Brasil, 2008.
- GUJRE, N.; RANGAN, L.; MITRA, S. Occurrence, geochemical fraction, ecological and health risk assessment of cadmium, copper and nickel in soils contaminated with municipal solid wastes. *Chemosphere*, v.271, article 129573, 2021.
- GÜLER, E.; AVCI, C. Comparison of Turkish and USA regulations in terms of landfill liner design (in Turkish). In: Proceedings of the Sixth National Clay Symposium. Bogazici University, Istanbul, Turkey, 1993, 181–186 p.
- GUNATILAKE, S. Methods of removing heavy metals from industrial wastewater. *Methods*, v.1, n.1, 2015.
- GUO, Y.; NIU, G.; STARMAN, T.; VOLDER, A.; GU, M. Poinsettia growth and development response to container root substrate with biochar. *Horticulturae*, v.4, p.1–14, 2018. <https://doi.org/10.3390/horticulturae4010001>
- GUPTE, S.; RADCLIFFE, D.; FRANKLIN, D.; WEST, L.; TOLLNER, E.; HENDRIX, P. Transport of anions in a Piedmont Argidel: II. Local scale parameters. *Soil Science Society Journal*, v. 60, p. 762-770, 1996.
- GUSTAFSSON, J. P.; JACKS, G.; SIMONSSON, M.; NILSSON, I. Soil and water chemistry. Royal Institute of Technology (KTH), Department of Water Resources Engineering, Stockholm, 2007.
- HADIA-E-FATIMA; AHMED, A. Heavy metal pollution -A mini review. *Journal of Bacteriology and Mycology*, v.6, n.3, p.179–181, 2018.
- HAN, Y.; WANG, Q.; LIU, J.; LI, X. Seepage characteristics in unsaturated dispersive soil considering soil salinity and density impacts: Experimental and numerical combined study. *Journal of Hydrology*, v.614, Part A, p.128538, 2022, <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2022.128538>
- HAN, Y. *et al.* Experimental study on the hydraulic conductivity of unsaturated dispersive soil with different salinities subjected to freeze-thaw. *Journal of Hydrology*, v.583, p.124297, 2020.
- HAQUE, E.; THORNE, P.S.; NGHIEM, A.A.; YIP, C.S.; BOSTICK, B.C. Lead (Pb) concentrations and speciation in residential soils from an urban community impacted by multiple legacy sources. *Journal of Hazard Material*, v.416, Article 125886, 2021.
- HASAN, M.S.; GEZA, M.; VASQUEZ, R.; CHILKOOR, G.; GADHAMSHETTY, V. Enhanced heavy metal removal from synthetic stormwater using nanoscale zerovalent iron–modified biochar. *Water Air Soil Pollution*, 231, p. 1-15, 2020, <https://doi.org/10.1007/s11270-020-04588-w>
- HASANZADEH, M.; ANSARI, R.; OSTOVAR, F. Synthesis and application of CeO₂/ sawdust nanocomposite for removal of As (III) ions from aqueous solutions using a fixed bed column system. *Global Nest Journal*, v.19, n.1, p.7–16, 2016.
- HAZELTON, P.; MURPHY, B. Interpreting Soil Test Results: What Do All the Numbers Mean? Third edition. CSIRO publishing, 2016.
- HE, Z.; TENG, J.; YANG, Z.; LIANG, L.; LI, H.; ZHANG, S. An analysis of vapour transfer in unsaturated freezing soils. *Cold Region Science and Technology*, v.169, p.102914, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.coldregions.2019.102914>
- HILLEL, D. Fundamentals of soil physics. New York: Academic Press, 1980, 413 p.
- HILLEL, D. Introduction to Environmental soil physics. University of Massachusetts, Amherst, Massachusetts, USA, Academic Press, 1998, 771 p.

HO, Y.S. Review of second-order models for adsorption systems. *Journal of Hazard Materials*, v.136, n.3, p.681-689, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.12.043>

HODNETT, M.G.; TOMASELLA, J. Marked differences between van Genuchten soil water-retention parameters for temperate and tropical soils: a new water-retention pedo-transfer functions developed for tropical soils. *Geoderma*, v.108, n.3-4, p.155-180, 2002. [http://dx.doi.org/10.1016/s0016-7061\(02\)00105-2](http://dx.doi.org/10.1016/s0016-7061(02)00105-2).

HOLANDA, M.A.C.R. Estimativa dos parâmetros hidrodinâmicos através de infiltração da água em colunas de solos pernambucanos. 2021. 112 p. Dissertação (Mestrado - Construção Civil) Universidade de Pernambuco, Escola Politécnica, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, 2021.

HORSFALL, M.; SPIFF, A.I. Effects of temperature on the sorption of Pb²⁺ and Cd²⁺ ions from aqueous solutions by *Caladium bicolor* (Wild Cocoyam) Biomass, *Electron. Journal of Biotechnology*, 2005. <http://dx.doi.org/10.2225/vol8-issue2-fulltext-4>

IBGE. Instituto brasileiro de geografia e estatística. Indicadores de desenvolvimento sustentável. Estudos & Pesquisas, Edição 9, Rio de Janeiro, 2012.

IFTEKHAR, S.; RAMASAMY, D.L.; SRIVASTAVA, V. Understanding the factors affecting the adsorption of Lanthanum using different adsorbents: a critical review. *Chemosphere*, v.204, p.413-430, 2018.

IFTIKHAR, A.R.; BHATTI, H.N.; HANIF, M.A.; NADEEM, R. Kinetic and thermodynamic aspects of Cu (II) and Cr (III) removal from aqueous solutions using rose waste biomass. *Journal of Hazardous Materials*, v.161, n.2-3, p.941-947, 2009.

IPCS, International Programme on Chemical Safety. Environmental Health Criteria 165 for Inorganic Lead. World Health Organization, Geneva, 1995, 206 p.

IQBAL, J.; SALEEM, M.; SHAH, M.H. Spatial distribution, environmental assessment and source identification of metals content in surface sediments of freshwater reservoir, Pakistan. *Chemie Erde*, v.76, p.171-177, 2016.

JAGABA, A.H.; KUTTY, S.R.M; HAYDER, G.; BALOO, L.; GHALEB, A.A.S.; LAWAL, I.M.; ABUBAKAR, S.; AL-DHAWI, B.N.S.; ALMAHBASHI, N.M.Y.; UMARU, I. Degradation of Cd, Cu, Fe, Mn, Pb and Zn by *Moringa-oleifera*, zeolite, ferric-chloride, chitosan and alum in an industrial effluente. *Ain Shams Engineering Journal*, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.asej.2020.06.016>.

JAHN, S.A.A. Using *Moringa oleifera* seeds as coagulants in developing countries. *Journal of the American Water Work Association*, v.80, n.6, p.43-50, 1998.

JALALI, M., MORADI, F. Competitive sorption of Cd, Cu, Mn, Ni, Pb and Zn in polluted and unpolluted calcareous soils. *Environmental Monitoring Assessment*, v.185, p.8831-8846, 2013. <https://doi.org/10.1007/s10661-013-3216-1>

JALALI, M.; LATIFI, Z. Measuring and simulating effect of organic residues on the transport of cadmium, nickel, and zinc in a calcareous soil. *Journal of Geochemical Exploration*, v.184, Part B, p.372-380, 2018, <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2017.05.001>.

JELLALI, S.; DIAMANTOPOULOS, E.; HADDAD, K.; ANANE, M.; DURNER, W.; MLAYAH, A. Lead removal from aqueous solutions by raw sawdust and magnesium pretreated biochar: Experimental investigations and numerical modelling. *Journal of Environmental Management*, v.180, p.439-449, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.05.055>.

JELLALI, S.; DIAMANTOPOULOS, E.; KALLALI, H.; BENNACEUR, S.; ANANE, M.; JEDIDI, N. Dynamic sorption of ammonium by sandy soil in fixed bed columns: Evaluation of equilibrium

and non-equilibrium transport processes. *Journal of Environmental Management*, v.91, n.4, p. 897-905, 2010.

JIANG, H.H.; CAI, L.M.; WEN, H.H.; HU, G.C.; CHEN, L.G.; LUO, J. An integrated approach to quantifying ecological and human health risks from different sources of soil heavy metals. *Science of the Total Environment*, v.701, article 134466, 2020.

JIANG, S.; HUANG, L.; NGUYEN, T.A.; OK, Y.S.; RUDOLPH, V.; YANG, H.; ZHANG, D. Copper and zinc adsorption by softwood and hardwood biochars under elevated sulphate-induced salinity and acidic pH conditions. *Chemosphere*, v.142, p.64-71, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.06.079>

JIHONG, Q.; JUEYAN, J.; YIFENG, Z.; YUEPENG, L.; TIANGANG, Y.; WEI, G.; SHIBAO, L. Soil column experiment and numerical simulation research of Pb migration process in the groundwater fluctuation zone based on HYDRUS. *Frontiers in Environmental Science*, v.10, 2022. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2022.989257>

JONG VAN LIER, Q.DE. Field capacity, a valid upper limit of crop available water? *Agricultural Water Management*, v.193, p.214-220, 2017, <https://doi.org/10.1016/j.agwat.2017.08.017>.

JUNIOR, O. K.; GURGEL, A. L. V.; MELO, J. C. P.; BOTARO, V. R.; SACRAMENTO, T. M. M.; GIL, R. P. F.; FREDERIC GIL, L. Adsorption of heavy metal ion from aqueous single metal solution by chemically modified sugarcane bagasse. *Bioresource Technology*, v. 98, p. 1291-1297, 2007.

JURY, W.A.; GARDNER, W.R.; GARDNER, W.H. *Soil Physics*. (Fifth ed), John Wiley & Sons, New York, 1991, 122-123 p.

JURY, W.A.; HORTON, R. *Soil Physics*. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc., 2004, 370 p.

KABATA-PENDIAS. *Trace elements in soil and plants*. 3rd ed. Boca Raton: CRC Press, 2001, 331p.

KAJEIOU, M.; ALEM, A.; MEZGHICH, S.; AHFIR, N.D.; MIGNOT, M.; DEVOUGE-BOYER, C.; PANTET, A. Competitive and non-competitive zinc, copper and lead biosorption from aqueous solutions onto flax fibers. *Chemosphere*, v.260, p.127505, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127505>

KARGAS, G.; KERKIDES, P.; SOTIRAKOGLU, K.; POULOVASSILIS, A. Temporal variability of surface soil hydraulic properties under various tillage systems. *Soil Tillage Research*, v.158, p. 22-31, 2016, <https://doi.org/10.1016/j.still.2015.11.011>

KELLY, J.; THORNTON, I.; SIMPSON, P.R. Urban geochemistry: a study of influence of anthropogenic activity on heavy metal content of soils in traditionally industrial and non-industrial areas of Britain. *Applied Geochemistry*, v.11, p.363-370, 1996.

KHAN, M.A.; KHAN, S.; DING, X.; KHAN, A.; ALAM, M. The effects of biochar and rice husk on adsorption and desorption of cadmium on to soils with different water conditions (upland and saturated). *Chemosphere*, v.193, p.1120-1126, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.11.110>

KIRKHAM, M.B. *Principles of Soil and Plant Water Relations*. 2nd Ed, Academic Press, 2014, 598 p. <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-420022-7.00014-8>

KIURSKI, J.; ADAMOVIC, S; KRSTIC, J.; OROS, I.; MILORADOV, M.V. Adsorption efficiency of low-cost materials in the removal of Zn (II) ions from printing developer. *Acta Technica Corviniensis – Bulletin of Engineering*, v.4, p.61–66, 2011.

KLEIN, C.; HURLBUT, C.S. *Manual of mineralogy*. 21st ed. New York: John Wiley & Sons, 1993.

- KLEINÜBING, S.J. Remoção de cádmio, chumbo e cobre utilizando Zeólita natural clinoptilolita em coluna de leito fixo. 2006. 103 p. Dissertação de mestrado em Engenharia Química, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo, SP, Brasil, 2006.
- KOESTEL, J.K.; MOEYS, J.; JARVIS, N.J. Meta-analysis of the effects of soil properties, site factors and experimental conditions on solute transport. *Hydrology Earth System Science*, v.16, p.1647-1665, 2012.
- KUMARI, P.; SHARMA, P.; SRIVASTAVA, S.; SRIVASTAVA, M.M. Biosorption studies on shelled *Moringa oleifera* Lamarck seed powder: removal and recovery of arsenic from aqueous system. *International Journal of Mineral Processing*, v.78, p.131-139, 2006. <http://dx.doi.org/10.1016/j.minpro.2005.10.001>
- KUMPIENE, J.; LAGERKVIST, A.; MAURICE, C. Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments—A review. *Waste Management*, v.28, p.215-225, 2008.
- LADONIN, D.V.; MARGOLINA, S.E. Interaction between humic acids and heavy metals. *Eurasian Soil Science*, v.30, p.710-715, 1997.
- LAGERGREN, S.K. About the theory of so-called adsorption of soluble substances, Sven, *Vetenskapsakad. Handlingar*, v.24, p.1-39, 1898.
- LANDÁZURI, A.C.; VILLARREAL, J.S.; ANDRADE, J.C.; SORNOZA, I.; LAGOS, A. Bulk Balance Filtration Model (BBFM) for lead and iron physisorption through *Moringa oleifera* Lam seed husks. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v.7, n.5, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103302>
- LANGA, J. Anualmente, no país: mais de 14 mil mortos por falta de saneamento. *Jornal Notícias; Maputo-Moçambique*, 2014.
- LANGMUIR, I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids. *Journal of the America Chemical Society*, v.38, p.2221-2295, 1916. <https://doi.org/10.1021/ja02268a002>
- LAZHAR, B.; AMMAR, T.; LOTFI, M. Assessment of heavy metals contamination in groundwater: a case study of the south of Setif area, east Algeria, achievements and challenges of integrated river basin management, Dejan Komatina, *IntechOpen*, 2018, 252p, <https://doi.org/10.5772/intechopen.75734>
- LEIJ, F.J.; BRADFORD, S.A. 3DADE: A Computer Program for Evaluating Three-Dimensional Equilibrium Solute Transport in Porous Media. Res. Rep. No. 134. U.S. Salin. Lab. USDA, ARS, Riverside, CA, 1994, 90 p.
- LEIJ, F.J.; TORIDE, N. N3DADE: A Computer Program for Evaluating Nonequilibrium Three-Dimensional Equilibrium Solute Transport in Porous Media. Res. Rep. No. 143. U.S. Salin. Lab. USDA, ARS, Riverside, CA, 1997, 32 p.
- LEWIS, J.; SJÖSTROM, J. (2010). Optimizing the experimental design of soil columns in saturated and unsaturated transport experiments. *Journal of Contaminant Hydrology*, v. 115, p.1-13, 2010.
- Li, P.; Lin, C.; Cheng, H.; Duan, X.; Lei, K. Contamination and health risks of soil heavy metals around a lead/zinc smelter in southwestern China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 113, p.391-399, 2015, <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2014.12.025>.
- LI, Y.H.; GREGORY, S. Diffusion of ions in sea water and in deep-sea sediments, *Geochemica et Cosmochimica Acta*, v.38, p.703-714, 1974.

- LI, Z.; SHUMAN, L.M. Estimation of retardation factor of dissolved organic carbon in sandy soils using batch experiments. *Geoderma*, v.78, p.197-206, 1997, [https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(97\)00048-7](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(97)00048-7)
- LIANG, B.; LEHMANN, J.; SOLOMON, D.; KINYANGI, J.; GROSSMAN, J.; O'NEILL, B.; SKJEMSTAD, J.O.; THIES, J.; LUIZÃO, F.J.; PETERSEN, J.; NEVES, E.G. (2006). Black Carbon Increases Cation Exchange Capacity in Soils. *Soil Science Society of America Journal*, v.70, n.5, p.1719–1730, <https://doi.org/10.2136/sssaj2005.0383>
- LIAO, K.; LAI, X.; ZHOU, Z.; ZHU, Q. Combining the ensemble mean and bias correction approaches to reduce the uncertainty in hillslope-scale soil moisture simulation. *Agricultural Water Management*, v.191, p.29–36, 2017.
- LIBARDI, P.L. *Dinâmica da água no solo*. 2ª ed. Piracicaba: ESALQ/USP, 2012, 497 p.
- LIM, A.P.; ARIS, A.Z. Continuous fixed-bed column study and adsorption modeling: Removal of cadmium (II) and lead (II) ions in aqueous solution by dead calcareous skeletons. *Biochemical Engineering Journal*, v.87, p.50-61, 2014.
- LIM, H.K.; TENG, T.T.; IBRAHIM, M.H.; AHMAD, A.; CHEE, H.T. Adsorption and removal of zinc (II) from aqueous solution using powdered fish bones. *Apccbe Procedia*, v.1, p. 96-102, 2012.
- LIN, Q.; XU, S. Co-transport of heavy metals in layered saturated soil: characteristics and simulation. *Environmental Pollution*, v.261, p.1-9, 202. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114072>
- LINDSAY, W.L. *Chemical equilibria in soils*. 2nd Edition, John Wiley and Sons Ltd, New Jersey, 2001, 449 p.
- LINHARES, L. A.; EGREJA FILHO, F. B.; IANHEZ, R.; SANTOS, E. A. Aplicação dos modelos de Langmuir e Freundlich na adsorção de cádmio e chumbo em diferentes classes de solos brasileiros. *Revista Tecnológica*, v.17, p.49–60, 2008. <https://doi.org/10.4025/revtecnol.v17i1.5274>
- LIU, H.; XIONG, Z.; JIANG, X.; LIU, G.; LIU, W. Heavy metal concentrations in riparian soils along the Han River, China: the importance of soil properties, topography and upland land use. *Ecological Engineering*, v.97, p. 545-552, 2016.
- LIU, J.; LIU, Y.J.; LIU, Y.; LIU, Z.; ZHANG, A.N. Quantitative contributions of the major sources of heavy metals in soils to ecosystem and human health risks: a case study of Yulin, China. *Ecotoxicology Environmental Safety*, v.164, p.261–269, 2018.
- LIU, L.; HU, L.L.; TANG, J.J.; LI, Y.F.; ZHANG, Q.; CHEN, X. Food safety assessment of planting patterns of four vegetable type crops grown in soil contaminated by electronic waste activities. *Journal Environmental Management*, v.93, n.1, p.22–30, 2012.
- LIU, L.; HU, S.Q.; SHEN, G.X.; FAROOQ, U.; ZHANG, W.; LIN, S.; LIN, K.F. Adsorption dynamics and mechanism of aqueous sulfachloropyridazine and analogues using the root powder of recyclable long-root *Eichhornia crassipes*. *Chemosphere*, v.196, p.406-417, 2018.
- LIU, L.; LI, W.; SONG, W.; GUO, M. Remediation techniques for heavy metal-contaminated soils: Principles and applicability. *Science Total Environmental*, v.633, p.206-219, 2018.
- LIU, L.; WANG, S.; GUO, X.; WANG, H. Comparison of the effects of different maturity composts on soil nutrient, plant growth and heavy metal mobility in the contaminated soil. *Journal of Environmental Management*, v.250, 109-525, 2019.
- LIU, L.L.; CHEN, X.; WANG, Z.P.; WANG, X.X.; LIN, S. The removal mechanism and performance of tetrabromobisphenol A with a novel multi-group activated carbon from recycling long-root *Eichhornia crassipes* plants. *The Royal Society of chemical*, v.9, p.24760-24769, 2019.

- LIU, X.; GUO, H.; ZHANG, X.; ZHANG, S.; CAO, X.; LOU, Z.; ZHANG, W.; CHEN, Z. Modeling the transport behavior of Pb(II), Ni(II) and Cd(II) in the complex heavy metal pollution site under the influence of coexisting ions. *Process Safety and Environmental Protection*, v.162, p. 211-218, 2022, <https://doi.org/10.1016/j.psep.2022.04.016>.
- LIU, X.; CHEN, X.; ZHANG, X.; GUO, H.; ZHANG, C.; ZANG, X.; LI, B. Quantifying the influence of soil factors on the migration of chromium (VI). *Process Safety and Environmental Protection*, v.155, p. 32-40, 2021.
- LIU, Y.; HU, L.; TAN, B.; et al. Adsorption behavior of heavy metal ions from aqueous solution onto composite dextran-chitosan macromolecule resin adsorbent. *International Journal of Biological Macromolecules.*, v.141, p.738-746, 2019.
- LIU, Z.; FEI, Y.; SHI, H.; MO, L.; QI, J. Prediction of high-risk areas of soil heavy metal pollution with multiple factors on a large scale in industrial agglomeration areas. *Science of the Total Environment*, v.808, article 151874, 2022.
- LÓPEZ, T. M. Riego localizado: diseño de instalaciones. 2 ed. Vicente J. Montesinos. Valencia. 2007. 255 p.
- LÖV, Å.; CORNELIS, G.; LARSBO, M.; PERSSON, I.; SJÖSTEDT, C.; GUSTAFSSON, J.P.; BOYE, K.; KLEJA, D.B. Particle- and colloid-facilitated Pb transport in four historically contaminated soils - Speciation and effect of irrigation intensity. *Applied Geochemistry*, v.96, p. 327-338, 2018 <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2018.07.012>
- LU, H.; ZHANG, W.; YANG, Y.; HUANG, X.; WANG, S.; QIU, R. Relative distribution of Pb²⁺ sorption mechanisms by sludge-derived biochar. *Water Research.*, v.46, p. 854-862, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.11.058>
- MA, C.; CI, K.; ZHU, J.; SUN, Z.; LIU, Z.; LI, X.; ZHU, Y.; TANG, C.; WANG, P.; LIU, Z. Impacts of exogenous silicon mineral on cadmium migration and transformation in soil-rice system and soil health. *science of the Total Environment*, v.759, p.143-501, 2021.
- MADDODIA, S.A.; ALALWANA, H.A.; ALMINSHIDB, A.H.; ABBAS, M.N. Isotherm and computational fluid dynamics analysis of nickel ion adsorption from aqueous solution using activated carbon. *South African Journal of Chemical Engineering*, v.32, p.5-12, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2020.01.002>
- MAINA, I.W.; OBUSENG, V.; NAREETSILE, F. Use of *Moringa oleifera* (moringa) seed pods and *Sclerocarya birrea* (Morula) nut shells for removal of heavy metals from wastewater and borehole water. *Journal of Chemistry*, p.13, 2016. <http://dx.doi.org/10.1155/2016/9312952>
- MAKAROV D.V.; SVETLOV, A.V.; GORYACHEV, A.A.; KRASAVTSEVA, E.A.; DENISOVA, Y.L.; MASLOBOEV, V.A. Geochemical Barriers for Wastewater Purification and Recovery of Nonferrous Metals. *Institute of North Industrial Ecology Problems*, 53p, 2019, <https://doi.org/10.25702/KSC.978-5-91137-404-4>
- MAKAROV D.V.; SVETLOV, A.V.; GORYACHEV, A.A.; KRASAVTSEVA, E.A.; DENISOVA, Y.L.; MASLOBOEV, V.A. Geochemical Barriers for Wastewater Purification and Recovery of Nonferrous Metals. 2019. 53 p. *Institute of North Industrial Ecology Problems*, 2019, <https://doi.org/10.25702/KSC.978-5-91137-404-4>
- MARQUES, T.I.; ALVES, V.N.; COELHO, L.M.; COELHO, N.M.M. Assessment of the use of *Moringa oleifera* seed for removal of manganese ions from aqueous systems. *Bioresource technology*, v.8, p.2738-2751, 2013.

- MARQUES, F.A.; NASCIMENTO, A.F.do; ARAUJO FILHO, J.C.de; SILVA, A.B. da. Solos do Nordeste. 1. ed. Recife: EMBRAPA, v.1, 2014. 16p.
- MARTINEZ, M.; MIRALLES, N.; HIDALGO, S.; FIOL, N.; VILLAESCUSA, I.; POCH, J. Removal of lead (II) and cadmium (II) from aqueous solutions using grape stalk waste. *Journal of Hazardous Material*, v.133, p.203, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.10.030>
- MARTINEZ, M.A.; SILVA, J.B.G.; PEREIRA, D.R. Modelagem do movimento de sais no solo. In: Hans Raj Gheyi; Nildo da Silva Dias; Claudivan Feitosa de Lacerda. (Org.). Manejo da salinidade na agricultura: estudos básicos e aplicados. 1a ed. Fortaleza. Instituto Nacional de Ciências em tecnologia em salinidade, v.1, p.93-113, 2010.
- MASHKOOR, F.; NASAR, A. Preparation, characterization and adsorption studies of the chemically modified *Luffa aegyptica* peel as a potential adsorbent for the removal of malachite green from aqueous solution. *Journal of Molecular Liquid*, v.274, p.315–327, 2019.
- MATAKA, L.M.; SAJIDU, S.M.I.; MASAMBA, W.R.L.; MWATSETEZA, J.F. Cadmium sorption by *Moringa stenopetala* and *Moringa oleifera* seed powders: batch, time, temperature, pH and adsorption isotherm studies. *International Journal of Water Resources and Environmental Engineering*, v.2, n.3, p.50–59, 2010.
- MATOS, A.T. Fatores de retardamento e coeficientes de dispersão-difusão do zinco, cádmio, cobre e chumbo em solos do município de Viçosa-MG. 1995. 110 p. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Viçosa, 1995.
- MATOUQ, M.; JILDEH, N.; QTAISHAT, M.; HINDIYEH, M.; SYOUF, M.Q. The adsorption kinetics and modeling for heavy metals removal from wastewater by *Moringa* pods. *Journal Of Environmental Chemical Engineering*, v.3, n.2, p.775-784, 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2015.03.027>
- MAXIMOVICH, N.G. Theoretical and applied aspects of using geochemical barriers for the environment protection. *Engineering Geology*. n.9, p.20-28, 2010.
- MCBRIDE, M.B. Reactions Controlling Heavy Metals Solubility in Soils. In: Stewart, B.A. (ed), *Advances in Soil Science*, Springer-Verlag, v.10, p.1-56, 1989.
- MEENA, A. K.; MISHRA, G. K.; RAÍ, P. K.; RAJAGOPAL, C.; NAGAR, P. N. Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using carbon aerogel as an adsorbent. *Journal of hazardous materials*, v.22, p. 161-170, 2005.
- MEKA, V.S.; SING, M.K.G.; PICHKA, M.R.; NALI, S.R.; KOLAPALLI, V.R.M.; KESHARWANI, P. A comprehensive review on polyelectrolyte complexes. *Drug Discovery Today*, v.22, n.11, p.1697-1706, 2017, <https://doi.org/10.1016/j.drudis.2017.06.008>.
- MELO, R.F.; FERREIRA, P.A.; MATOS, A.T.; RUIZ, H.A.; OLIVEIRA, L.B. Deslocamento miscível de cátions básicos provenientes da água residuária de mandioca em colunas de solo. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v.10, p.456–465, 2006.
- MENGISTU, A.; MAVIMBELA, S.S.W.; VAN RENSBURG, L.D. Characterisation of the soil pore system in relation to its hydraulic functions in two South African aeolian soil groups. *South African Journal of Plant and Soil*, v.36, p.1-10, 2018.
- MILER, M.; GOSAR, M. Characteristics and potential environmental influences of mine waste in the area of the closed Mežica Pb-Zn mine. *Journal of Geochemical Exploration*, v.112, p.152-60, 2012, <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2011.08.012>
- MILLINGTON, R.J.; QUIRK, J.M. Permeability of porous solids. *Transactions of the Faraday Society*, v.57, p.1200–1207, 1961. <https://doi.org/10.1039/TF9615701200>

- MIN, S.H. et al. Improvement of cadmium ion removal by base treatment of juniper fiber. *Water Research*, v.38, p.1289–95, 2004.
- MIRANDA, J.H.; DUARTE, S.N.; LIBARDI, P.L. MIDI: Modelo para simulação do deslocamento de solutos em colunas verticais de solo não saturado. V Simpósio Brasileiro de Solos Não Saturados (NSAT2004), ABMS, São Carlos, v.1, p. 155-160, 2004.
- MIRZAEI, F., ABBASI, Y., SOHRABI, T. et al. Investigation of heavy metalloid pollutants in the south of Tehran using kriging method and HYDRUS model. *Geoscience Letters*, v.9, n.27, p.1-12, 2022, <https://doi.org/10.1186/s40562-022-00237-8>.
- MITRA, S.; SARKAR, A.; SEN, S. Removal of chromium from industrial effluents using nanotechnology: a review. *Nanotechnology Environmental Engineering*, v.2, n.1, p.11, 2017.
- MIYAZAKI, T. *Water flow in soils*. 2nd ed. New York: CRC Press, 2005. 418p.
- MOBILIAN, C.; CRAFT, C.B. *Wetland Soils: Physical and Chemical Properties and Biogeochemical Processes*. *Encyclopedia of Inland Waters (Second Edition)*, v.3, p.157-168, 2022, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819166-8.00049-9>.
- MOORE, D.M.; REYNOLDS, R.C. *X-ray diffraction and identification and analysis of clay minerals*. Oxford: Oxford University Press, 1989, 332p.
- MOTA-FILHO, F.O. *Avaliação de contaminantes industriais em elementos bióticos e abióticos no município de Belo Jardim - PE*. 2006. 178 p. Tese (Doutorado) – Centro de Tecnologia e Geociência, Universidade Federal de Pernambuco, 2006.
- MUALEM, Y.A. new model for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated porous media. *Water Resource Research*, v.12, p.513-522, 1976.
- MUHAMMAD, N.; PARR, J.; SMITH, M.D.; WHEATLEY, A.D. Removal of heavy metals from storm and surface water by slow sand filtration: the importance of speciation. *Urban Water Journal*, v.2, p. 33-37, 2005, <https://doi.org/10.1080/15730620500042320>
- MÜLLER, K.; DUWIG, C.; PRADO, B.; SIEBE, C.; HIDALGO, C.; ETCHEVERS, J. Impact of long-term wastewater irrigation on atrazine sorption and transport in Mexican agricultural soils. *Journal of Environmental Science and Health, part B*, v.47, p.30-41, 2012.
- NACKE, H.; JÚNIOR, A.C.G.; COELHO, G.F.; SCHWANTES, D.; CAMPAGNOLO, M.A.; LEISMANN, E.A.V.; JÚNIOR, E.C.; MIOLA, A.J. (2017). Removal of Cd (II) from water using the waste of jatropa fruit (*Jatropha curcas* L.). *Applied Water Science*, v. 7, p. 3207–3222, 2017.
- NASCIMENTO, I.V.; ASSIS JÚNIOR, R.N.; ARAÚJO, J.C.; ALENCAR, T.L.; FREIRE, A.G.; LOBATO, M.G.R.; SILVA, C.P.; MOTA, J.C.A.; NASCIMENTO, C.D.V. Estimation of van Genuchten equation parameters in laboratory and through inverse modeling with Hydrus-1D. *Journal of Agricultural Science*, v.10, p.102-110, 2018.
- NASCIMENTO, R.F.; LIMA, A.C.A.; VIDAL, C.B.; MELO, D.Q.; RAULINO, G.S.C. *Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais*. E-book. Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2014, 309 p.
- NASERNEJAD, B.; ZADEH, T. E.; POUR, B. B.; BYGI, M. E.; ZAMANI, A. Comparison for biosorption modeling of heavy metals (Cr (III), Cu (II), Zn (II)) adsorption from wastewater by carrot residues. *Process Biochemistry*, v. 40, p.1319-1322, 2005.
- NASH, J.E., SUTCLIFFE, J.V. River flow forecasting through conceptual models' part I — a discussion of principles. *Journal of Hydrology*, v.10, n.3, p.282–290, 1970, [https://doi.org/10.1016/0022-1694\(70\)90255-6](https://doi.org/10.1016/0022-1694(70)90255-6).

- NGUYEN, T.C.; LOGANATHAN, P.; NGUYEN, T.V.; VIGNESWARAN, S.; KANDASAMY, J.; NAIDU, R. Simultaneous adsorption of Cd, Cr, Cu, Pb, and Zn by an iron-coated Australian zeolite in batch and fixed-bed column studies. *Chemistry Engineering Journal*, v.270, p. 393-404, 2015, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.02.047>
- NIELSEN, D.R.; BIGGAR, J.W. Miscible displacement: III Theoretical considerations. *Soil Science Society American Journal*, v.26, p.216-211, 1962.
- NIELSEN, D.R.; VAN GENUCHTEN, M.T.; BIGGAR, J.W. Water flow and solute transport process in the unsaturated zone. *Water Resources Research*, v.22, n.9, p.89-108, 1986.
- NILFOROUSHAN, M.R.; OTROJ, S. Adsorption of lead ions by various types of steel slag. *Iranian Journal of Chemistry & Chemical Engineering*, v.27, n.3, 2008.
- NURCHI, V.M.; ILLAESCUSA, I. Agricultural biomasses as sorbents of some trace metals. *Coordination Chemistry Reviews*, v.252, p.1178-1188, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2007.09.023>
- OBUSENG, V.; NAREETSILE, F.; KWAAMBWA, H.M. A study of the removal of heavy metals from aqueous solutions by *Moringa oleifera* seeds and amine-based ligand 1, 4-bis [N, N-bis (2-picolyl) amino] butane. *Analytica Chimica Acta*, v.730, p.87- 92, 2012.
- OKUDA, T.; BAES, A.U.; NISHIJIMA, W.; OKADA, M. Improvement of extraction methods of coagulation active components from *Moringa oleifera* seed. *Water Research*, v.33, n.15. p.3373-3378, 2009. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00046-9](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00046-9)
- OR, D. Drip irrigation in heterogeneous soils: Steady-state field experiments for stochastic model evaluation. *Soil Science Society of America Journal*, v.60, p.1339-1349, 1996.
- ORTIGÃO, J.A.R. Introdução à Mecânica dos Solos dos Estados Críticos. Terratek, 3ªed, 2007, 391p.
- PAIVA, A.C. Dispersão do chumbo em ambientes aquáticos da Região de Belo Jardim – PE. 2005. 85 p. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Geociência em Tecnologia, Engenharia Civil, 2005.
- PANDA, H.; TIADI, N.; MOHANTY, M.; MOHANT, C.R. Studies on adsorption behavior of na industrial waste for removal of chromium from aqueous solution. *South African J. of Chemical Engineering*, v.23, p.132-138, 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.sajce.2017.05.002>
- PANDIT, A.B.; KUMAR, J.K. Clean water for developing countries. *Annual Review Chemical and Biomolecular Engineering*, v.6, p.217-246, 2015.
- PARK, J.H.; OK, Y.S.; KIM, S.H.; CHO, J.S.; HEO, J.S.; DELAUNE, R.D.; SEO, D.C. Competitive adsorption of heavy metals onto sesame straw biochar in aqueous solutions. *Chemosphere*, v.142, p.77-83, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.05.093>
- PATEL, H. Fixed-bed column adsorption study: a comprehensive review. *Applied Water Science*, v.9, n.45, p.1-17, 2019. <https://doi.org/10.1007/s13201-019-0927-7>
- PENHA, J.G. Determinação dos limites de detecção e de quantificação para análise de elementos-traço em amostras ambientais por espectrofotometria de absorção atômica. 2017. 109 p. Dissertação (mestrado profissional) - Universidade Federal de Lavras, 2017.
- PEREIRA, K.T.O.; OLIVEIRA, F.A.; CAVALCANTE, A.L.G.; DANTAS, R.P.; OLIVEIRA, M.K.T.; COSTA, J.P.B.M. Qualidade de mudas de moringa sob diferentes níveis de nutrientes aplicados via fertirrigação. *Pesquisa Florestal Brasileira*, v.36, n.88, p.497-504, 2016.

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

PIETRZAK, D. Modeling migration of organic pollutants in groundwater — review of available software. *Environmental Modeling & Software*, 2021, 144 p.

PINHO, R.E.C. Teores de água e solutos no solo: desempenho e sensibilidade do modelo HYDRUS-1D. 2009. 81 p. Dissertação de mestrado. Universidade de São Paulo, USP, 2009

PLAPPALLY, A.K.; LIENHARD, J.H. Costs for water supply, treatment, end-use and reclamation. *Desalination Water Treatment*, p.1–33, 2012. <https://doi.org/10.1080/19443994.2012.708996>

POEPLAU, C.; ERIKSSON, J.; KÄTTERER, T. Estimating residual water content in air-dried soil from organic carbon and clay content. *Soil Tillage Research*, v.145, p.181-183, 2015.

POGGERE, G.C.; MELO, V.F.; SERRAT, B.M.; MANGRICH, A.S.; FRANÇA, A.A.; CORRÊA, R.S.; BARBOSA, J.Z. Clay mineralogy affects the efficiency of sewage sludge in reducing lead retention of soils. *Journal of Environmental Sciences*, v.80, p.45-57, 2019, <https://doi.org/10.1016/j.jes.2018.07.017>.

POGGERE, G.C.; MELO, V.F.; SERRAT, B.M.; MANGRICH, A.S.; FRANÇA, A.A.; CORRÊA, R.S.; BARBOSA, J.Z. Clay mineralogy affects the efficiency of sewage sludge in reducing lead retention of soils. *Journal of Environmental Sciences*, v.80, p.45-57, 2019, <https://doi.org/10.1016/j.jes.2018.07.017>

PORJAZOSKA-KUJUNDZISKI, A.; MARKOVSKA, L.; MESHKO, V. Adsorption kinetic models of heavy metal ions on granular activated carbon, *Zaštita Materijala*, v.56, n.2, p.179–190, 2015.

POTGIETER, J. H.; PEARSON, S.; PARDESI, C. Kinetic and thermodynamic parameters for the adsorption of methylene blue using fly ash under batch, column, and heap leaching configurations. *Coal Combustion and Gasification Products*, v.3, p.23–33, 2018. <https://doi.org/10.4177/CCGP-D-17-00011.1>

PRABAKARAN, M.; KIM, S.H.; SASIREKA, A.; CHANDRASEKARAN, M.; CHUNG, I.M. Polyphenol composition and antimicrobial activity of various solvent extracts from different plant parts of *Moringa oleifera*. *Food Bioscience*, v.26, p.23–29, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.fbio.2018.09.003>

PRASAD, R.K. Color removal from distillery spent wash through coagulation using *Moringa oleifera* seeds: Use of optimum response surface methodology. *Journal of Hazardous Materials*, v.165, n.1–3, p.804-811, 2009, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.10.068>.

PRASAD, R.K. Color removal from distillery spent wash through coagulation using *Moringa oleifera* seeds: use of optimum response surface methodology. *Journal of Hazardous Materials*, v.165, p.804-811, 2009.

PRIETO, M.J.; ACEVEDO, S.O.A.; PRIETO, G.F. Phytoremediation of soils contaminated with heavy metals. *Biodiversity International Journal*, v.2, n.4, p.362–376, 2018.

QI, Z.; FENG, H.; ZHAO, Y.; ZHANG, T.; YANG, A.; ZHANG, Z. Spatial distribution and simulation of soil moisture and salinity under mulched drip irrigation combined with tillage in an arid saline irrigation district, northwest China. *Agricultural Water Management*, v.201, p.219–231, 2018.

QU, C.; DU, H.; MA, M.; CHEN, W.; CAI, P.; HUANG, Q. Pb sorption on montmorillonite-bacteria composites: a combination study by XAFS, ITC and SCM. *Chemosphere*, v.200, p. 427-436, 2018.

QU, J.; JIANG, J.; ZHANG, Y.; LI, Y.; YAN, T.; GUO, W.; LU, S. Soil column experiment and numerical simulation research of Pb migration process in the groundwater fluctuation zone based on

- HYDRUS. *Frontiers in Environmental Science*, v.10, n.989257, p.1-14, 2022, <https://www.doi.org/10.3389/fenvs.2022.989257>
- R CORE TEAM, R. A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria, 2020.
- RADCLIFFE, D.E.; SIMUNEK, J. *Soil Physics with HYDRUS: Modeling and Applications*. E-book. CRC Press, 2010, 388, <https://doi.org/10.1201/9781315275666>
- RAHMAN, M.S.; ISLAM, M.R. Effects of pH on isotherms modeling for Cu (II) ions adsorption using maple wood sawdust. *Chemical Engineering Journal*, v.149, n.1–3, p.273–280, 2009.
- RAI, R.; AGRAWAL, M.; AGRAWAL, S.B. Impact of heavy metals on physiological processes of plants: with special reference to photosynthetic systems. In: Singh, A., Prasad, S.M., Singh, R.P. (Eds.), *Plant Responses to Xenobiotics*, Springer, Singapore, p.127–140, 2016.
- RAJ, K.R.; KARDAM, A.; ARORA, J.K.; SRIVASTAVA, S.; SRIVASTAVA, M.M. Adsorption behavior of dyes from aqueous solution using agricultural waste: modeling approach. *Clean Technology Environmental Policy*, v.15, p.73-80, 2013. <https://doi.org/10.1007/s10098-012-0480-7>
- RAJESWARI, M.; AGRAWAL, P.; PAVITHRA, S.; PRIYA, G.R.; SANDHYA, G.M. PAVITRA. Continuous cadmium biosorption by *Moringa oleifera* in a packed column. *Biotechnology and Bioengineering*, v.18, p.321-325, 2013. <https://doi.org/10.1007/s12257-012-0424-4>
- RAMOS, T.; GONÇALVES, M.C.; MARTINS, J.C.; PIRES, F.; PEREIRA, L.S. Propriedades hidráulicas do solo para as diferentes classes texturais. *Revista de Ciências Agrárias*, v.34, n.2, p.252-264, 2011.
- RANGEL, M.S. Um purificador natural de água e um complemento alimentar para o Nordeste do Brasil. EMBRAPA: Tabuleiros Costeiros, Aracajú-Sergipe. Disponível em: < <http://www.jardimdeflores.com.br/floresefolhas/a10moringa.htm> > Acesso em: 17 de Janeiro de 2018.
- RAO, M.; PARWATE, A.V.; BHOLE, A.G. Removal of Cr⁶⁺ and Ni²⁺ from aqueous solution using bagasse and fly ash. *Waste management*, v. 22, p. 821-830, 2002.
- RATTAN, R.K.; DATTA, S.P.; CHHONKAR, P.K.; SURIBABU, K.; SINGH, A.K. Long-term impact of sewage effluent irrigation on heavy metal content in soils, crops and groundwater, a case study. *Agriculture, Ecosystem & Environment*, v.109, n.3–4, p.310–322, 2005.
- RAVANI, A.; PRASAD, R.V.; GAJERA, R.R.; JOSHI, D.C. Potentiality of *Moringa oleifera* for food and nutritional security - a review. *Agriculture Review*, v.38, p.228–232, 2017.
- REDDY, D.H.K.; SESHIAH, K.; REDDY, A.V.R.; RAO, M.M.; WANG, M.C. Biosorption of Pb²⁺ from aqueous solutions by *Moringa oleifera* bark: Equilibrium and kinetic Studies. *Journal of Hazardous Materials*, v.174, n.1-3, p.831-838, 2010.
- REDDY, K.R.; ADAMS, J. A. *Sustainable Remediation of Contaminated Sites*. New York: Momentum Press, LLC, 2015, 268 p.
- REICHARDT, K. *Dinâmica da matéria e da energia em ecossistemas*. Piracicaba, SP.: ESALQ/USP. Depto. Física e Meteorologia, 1996, 505p.
- REICHARDT, K.; TIMM, L. C. *Solo, Planta e Atmosfera: Conceitos Processos e Aplicações*. São Paulo: Manole, 2004, 478 p.
- REICHARDT, K.; TIMM, L.C. *Soil, Plant and Atmosphere: concepts, process and application*. 2a Edition, Springer Nature Switzerland, 2020, 456p. https://doi.org/10.1007/978-3-030-19322-5_7

- REICOSKY, D.C.; VOORHEES, W.B.; RADKE, J.K. Unsaturated water flow through a simulated wheel track. *Soil Science Society of America Journal*, v.45, p. 3-8, 1981, <https://doi.org/10.2136/sssaj1981.03615995004500010001>
- REIS, J.M.; SOARES AGUIAR, A.B.; FREITAS, G.; VASSOLER, V.C.; BARROS, G.V.L.; SANTOS, G.E.; RAMIREZ, I.; RODRIGUEZ, R.P. Técnicas de remoção de metais de águas residuárias: uma revisão de literatura. *Research, Society and Development*, v. 11, n.2, e5251126100, 2022. <http://dx.doi.org/10.33448/rsd-v11i2.26100>
- REN, L.; HUANG, M. Fine root distribution and water consumption of alfalfa cultivated in bedded soils with different layer thicknesses. *Soil Research*, v.54, p.730–738, 2016. <https://doi.org/10.1071/SR15126>
- RESLER, E.; MCNEAL, B.L.; CARTER, D.L. Saline and sodic soils. Principles-dynamics-modeling. Berling: Springer-Verlag, 1982. 236p.
- RIBEIRO, K.D.; MENEZES, S.M.; MESQUITA, M.G.B.F.; SAMPAIO, F.M.T. Propriedades físicas do solo, influenciadas pela distribuição de poros, de seis classes de solos da região de Lavras - MG. *Ciência e Agrotecnologia*, v.31, n.4, p.1167-1175, 2007.
- RICHARDS, L.A. Capillary conduction of liquids through porous mediums. *Journal of Applied Physics*. v.1, n.5, p.318-333, 1931.
- RICHTER, C.A. Água - métodos e tecnologia de tratamento. Editora Edgard Blucher Ltda; São Paulo, 2009, 352 p.
- RIVERA, M.B.; FERNÁNDEZ-CALIANI, J.C.; GIRÁLDEZ, M.I. Geoavailability of lithogenic trace elements of environmental concern and supergene enrichment in soils of the Sierra de Arcena Natural Park (SW Spain). *Geoderma*, v.259-260, p.164-173, 2015, <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2015.06.009>
- RUIZ, H.A.; FERREIRA, P.A. ROCHA, G.C.; BORGES JR., J.C. F. Transporte de solutos no solo. In: de JONG van LIER, Q. Física do Solo. 1.ed. Viçosa: SBCS. 2010. 298p.
- SADDIQUE, U.; MUHAMMAD, S.; TARIQ, M.; ZHANG, H.; ARIF, M.; JADOON, I.A.K.; KHATTAK, N.U. Potentially toxic elements in soil of the Khyber Pakhtunkhwa province and tribal areas, Pakistan: evaluation for human and ecological risk assessment, *Environmental Geochemistry and Health*, v.40, p.2177-2190, 2018.
- SANTOS YABE, M.J.; OLIVEIRA, E. Heavy metals removal in industrial effluents by sequential adsorbent treatment. *Advances in Environmental Research*, v.7, p.263-272, 2003. [https://doi.org/10.1016/S1093-0191\(01\)00128-9](https://doi.org/10.1016/S1093-0191(01)00128-9)
- SANTOS, H.G.; JACOMINE, P.K.T.; ANJOS, L.H.C.; OLIVEIRA, V.A.; OLIVEIRA, J.B.; COELHO, M.R.; LUMBRERAS, J.F.; CUNHA, T.J.F. Sistema brasileiro de classificação de solos. 3. ed. Rio de Janeiro: Embrapa Solos; 2013, 353 p.
- SANTOS, H.G.dos; JACOMINE, P.K.T.; ANJOS, L.H.C.dos; OLIVEIRA, V.A. de; LUMBRERAS, J.F.; COELHO, M.R.; ALMEIDA, J.A. de; ARAUJO FILHO, J.C. de; OLIVEIRA, J.B.de; CUNHA, T.J.F. Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. 5ª edição, EMBRAPA, 2018, 355 p.
- SANTOS, J.J.; DUMONT, S.N. Análise de sensibilidade do modelo “midi” aplicado ao deslocamento de nitrato em colunas verticais de solo não saturado. In: ENCONTRO TÉCNICO-CIENTÍFICO DA 7ª ECOLATINA, Anais. Belo Horizonte, 2007.
- SAUVE, S.; MANNA, S.; TURMEL, M.C. Solid-solution partitioning of Cd, Cu, Ni, Pb, and Zn in the organic horizons of a forest soil. *Environmental Science & Technology*, v.37, p. 5191-5196, 2003.

- SCHMAL, M. Cinética e reatores: Aplicação à engenharia química. 3 Edição ed. Rio de Janeiro: Sinergia., 2017, 678 p.
- SCHULIN, R.; VAN GENUCHTEN, M.T.; FLÜHLER, H.; FERLIN, P. An experimental study of solute transport in a stony field soil. *Water Resources Research*, v.23, n.9, p.1785–1794, 1987, <https://doi.org/10.1029/wr023i009p01785>
- SEMANKA, T.; SEIFU, E.; SEKWATI-MONANG, B. Effects of *Moringa oleifera* seeds on the physicochemical properties and microbiological quality of borehole water from Botswana. *Journal of Water, Sanitation and Hygiene for Development*, v.0, n.0, p.1-12, 2022. <https://doi.org/10.2166/washdev.2022.100>
- SENEVIRATNE, S.I.; LÜTHI, D.; LITSCHI, M.; SCHÄR, C. Land–atmosphere coupling and climate change in Europe. *Nature*, v.443, p.205–209, 2006.
- SHABANI, K.S.; ARDEJANI, F.D.; BADI, K.; OLYA, M.E. Preparation and characterization of novel nanomineral for the removal of several heavy metals from aqueous solution: Batch and continuous systems. *Arabian Journal of Chemistry*, v.10, n.2, p.3108-3127, 2017.
- SHAFIQ, M.; ALAZBA.A.; AMIN, M. Removal of heavy metals from wastewater using date palm as a biosorbent: a comparative review. *Sains Malays.*, v.47, n.1, p.35–49, 2018.
- SHAHMOHAMMADI-KALALAGH, S.; BABAZADEH, H.; NAZEMI, A.H.; MANSHOURI, M. Isotherm and kinetic studies on adsorption of Pb, Zn and Cu by kaolinite. *Caspian J. Environ. Sci.*, v.9, p. 243-255, 2011.
- SHAN, T.C.; AL-MATAR, M.; MAKKY, E.A.; Ali, E.N. The use of *Moringa oleifera* seed as a natural coagulation for wastewater treatment and heavy metals removal. *Applied Water Science*, v.7, n.3, p.1369–1376, 2017.
- SHARMA, P.; KUMARI, P.; SRIVASTAVA, M.M.; SRIVASTAVA, S. Removal of cadmium from aqueous system by shelled *Moringa oleifera* Lam. seed powder. *Bioresource Technology*, v.97, p.299–305, 2006.
- SHARMA, P.; KUMARI, P.; SRIVASTAVA, M.M.; SRIVASTAVA, S. Ternary biosorption studies of Cd(II), Cr(III) and Ni(II) on shelled *Moringa oleifera* seeds. *Bioresource Technology*, v.98, p.474-477, 2007. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2005.12.016>
- SHARMA, V.K.; RHUDY, K.B.; CARGILL, J.C.; TACKER, M.E.; VAZQUES, F.G. Cases and solutions: metals and grain size distribution in soil of the middle Rio Grande basin, Texas, USA, *Environmental Geology*, v.6, n.39, p.698-704, 2006.
- SHAW, J.N; WEST, L.T.; RADCLIFFE, D.E.; BOSCH, D.D. Preferential flow and pedotransfer functions for transport properties in sandy Kandicudults. *Soil Science of the Society America Journal*, v.64, p.670-678, 2000.
- SHERENE, T. Mobility and transport of heavy metals in polluted soil environment. *Biological Forum – An International Journal*, v.2, p.113-118, 2010.
- SHI, M.; MIN, X.; KE, Y.; LIN, Z.; YANG, Z.; WANG, S.; PENG, N.; YAN, X.; LUO, S.; WU, J.; WEI, Y. Recent progress in understanding the mechanism of heavy metals retention by iron (oxyhydr)oxides. *Science of the Total Environment*, v.752, article 141930, 2021.
- SHINOMOL, G.K.; BHANU, R.K.; DEEPA, N.; POOJA, S.C.; ASHWINI, T.S.; DAS, S. A study on the potential of moringa leaf and bark extract in bioremediation of heavy metals from water collected from various lakes in Bangalore. *Procedia Environmental. Science*, v.35, p.869-880, 2016.

- SHIRANI, Z.; SANTHOSH, C.; IQBAL, J.; BHATNAGAR, A. Waste *Moringa oleifera* seed pods as green sorbent for efficient removal of toxic aquatic pollutants. *Journal of Environmental and Management*, v.227, p.95–106, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.08.077>
- SHUKLA, M.K.; ELLSWORTH, T.R.; HUDSON, R.J.; NIELSEN, D.R. Effect of water flux on solute velocity and dispersion. *Soil Science Society of America Journal*, v.67, p.449-457, 2003.
- SIECZKA, A.; KODA, E. Kinetic and Equilibrium Studies of Sorption of Ammonium in the Soil-Water Environment in Agricultural Areas of Central Poland. *Applied Science*, v.6, p.269, 2016. <https://doi.org/10.3390/app6100269>
- SILVA, B.M.; SILVA, É.A.; OLIVEIRA, G.C.; FERREIRA, M.M.; SERAFIM, M.E. Plant-available soil water capacity: estimation methods and implications. *Revista Brasileira de Ciências de Solo*, v.38, p.464-475, 2014.
- SILVA, G.L. Qualidade física de um luvisolo cultivado com sistemas agroflorestais e convencional no semi-árido cearense. 2008. 68p. Dissertação (Mestrado em Agronomia, Solos e Nutrição de Plantas) - Centro de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2008.
- SILVA, J.R.L.; MONTENEGRO, A.A.A.; MONTEIRO, A.L.N.; SILVA JUNIOR, V. P. Modelagem da dinâmica de umidade do solo em diferentes condições de cobertura no semiárido pernambucano. *Revista Brasileira de Ciências Agrárias*, v.1, n.10, p.293-303, 2015.
- SILVA, L.P. DA; VAN LIER, Q. DE J.; CORREA, M.M.; MIRANDA, J.H. DE; OLIVEIRA, L.A. DE. Retention and Solute Transport Properties in Disturbed and Undisturbed Soil Samples. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.40, p.1–10, 2016.
- SILVA, L.P.; MIRANDA, J.H.; OLIVEIRA, L.A.; JOSÉ, J.V. Effect of companion ion on nitrate displacement through transport parameters analysis. *Revista de Engenharia Agrícola*, v.35, p.51–62, 2015.
- SILVA, R.F. Geoquímica ambiental no estudo da qualidade da água e solo no município de Belo Jardim, PE. 2012. 103 p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Geociências, Universidade Federal de Pernambuco. 2012.
- SILVA, Y.J.A.B.da; CANTALICE, J.R.B.; NASCIMENTO, C.W.A.; SINGH, V.P.; DA SILVA, Y.J.A.B.; SILVA, C.M.C.A.C.; SILVA, M.O.; GUERA, S.M.S. Bedload as an indicator of heavy metal contamination in a Brazilian anthropized watershed. *Catena*, v.153, p.106-113, 2017.
- SILVEIRA, L.R. (2014). Aspectos geotécnicos e ambientais para a disposição adequada de lodo de esgoto. 2014. 193 p. Tese de Doutorado em Geotecnia. Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, 2014.
- ŠIMŮNEK, J.; ŠEJNA, M.; SAITO, H.; SAKAI, M.; VAN GENUCHTEN M.T. The HYDRUS-1D Software Package for Simulating the One-Dimensional Movement of Water, Heat, and Multiple Solutes in Variably-Saturated Media, v.4.16. Riverside: University of California Riverside, 2013. 305p.
- ŠIMŮNEK, J.; van GENUCHTEN, M.T.; ŠEJNA, M. Development and Applications of the HYDRUS and STANMOD Software Packages and Related Codes. *Vadose Zone Journal*, v.7, 2008b, 587-600 p.
- ŠIMŮNEK, J.; van GENUCHTEN, M.T.; ŠEJNA, M. The HYDRUS-1D Software Package for Simulating the Movement of Water, Heat, and Multiple Solutes in Variably Saturated Media, Version 3.0, HYDRUS Software Series 1. Riverside: Department of Environmental Sciences, University of California Riverside, 2005, 270 p.

SIZIRICI, B.; YILDIZ, I.; ALALI, A.; ALKHEMEIRI, A.; ALKHOORI, A.; BUFALASA, F.; ALAWADI, R. Filtrros de biosand modificados enriquecidos com cascalho revestido com óxido de ferro para remover contaminantes químicos, orgânicos e bacteriológicos. *Journal of Process of water Engineering*, v.27, p.110-119, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.11.015>

SMITH, K.; LI, Z.; CHEN, B.; LIANG, H.; ZHANG, X.; XU, R. Comparison of sand-based water filters for point-of-use arsenic removal in China. *Chemosphere*, v.168, p.155–162, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.10.021>

SNEHOTA, M.; JELINKOVA, V.; SOBOTKOVA, M.; SACHA, J.; VONTOBEL, P.; HOVIND, J. Water and entrapped air redistribution in heterogeneous sand sample: quantitative neutron imaging of the process. *Water Resource Research*, p.1359-1371, 2015.

SØBERG, L.C.; WINSTON, R.; VIKLANDER, M.; BLECKEN, G.T. Dissolved metal adsorption capacities and fractionation in filter materials for use in stormwater bioretention facilities. *Water Research X*, v.4, Article 100032, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.wroa.2019.100032>

SOBRAL, L.F.; BARRETTO, M.C de V.; SILVA, A.J. da.; ANJOS, J.L. dos. Guia prático para interpretação de resultados de análises de solos, Embrapa Tabuleiros Costeiros, Aracaju, SE, Brasil, 2015, 15 p.

SOUSA, F.W. de. Adsorção de metais tóxicos em efluente aquoso usando pó da casca de coco verde tratado. 2007. 105 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil. Saneamento Ambiental) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2007.

SOUSA, F.W.; OLIVEIRA, I.R.N.; OLIVEIRA A.G.; CAVALCANTE, R.M.; NASCIMENTO, R.F. Remoção de metais pesados de efluentes aquoso de processo galvanoplástico usando adsorventes naturais. Resumos do VII curso-Taller Iberoamericano sobre adsorventes para proteção ambiental, Fortaleza, Brasil, 2005.

SOUZA, G.R.; GARCEZ, M.A.P; SANTOS, V.C.G; SILVA, D.B; CAETANO, J; DRAGUNSKI, D. C. Quantificação de metais pesados em peixes de um pesqueiro localizado na cidade de Umarama - Pr. *Arquivos de Ciências Veterinária e Zoologia da UNIPAR*, v.12, n.1, p.61-66, 2009.

SPURLOCK, F.; JOHNSON, B.; TULI, A.; GAO, S.D.; TAO, J.; SARTORI, F.; QIN, R.J.; SULLIVAN, D.; STANGHELLINI, M.; AJWA, H. Simulation of fumigant transport and volatilization from tarped broadcast applications. *Vadose Zone Journal*, v.12, n.3, p.10, 2013a. <https://doi.org/10.2136/vzj2013.03.0056>

SPURLOCK, F.; SIMŮNEK, J.; JOHNSON, B.; TULI, A. Sensitivity analysis of soil fumigant transport and volatilization to the atmosphere. *Vadose Zone Journal*, v.12, n.2, p.12, 2013b. <https://doi.org/10.2136/vzj2012.013>

TAN, X.; LIU, Y.; ZENG, G.; WANG, X.; HU, X.; GU, Y.; YANG, Z. Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions. *Chemosphere*, v.125, p.170–185, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.12.058>

TANG, G.; MELANIE, A.M.; JACK, C.P.; PHILIP, M.J. CXTFIT/Excel—A modular adaptable code for parameter estimation, sensitivity analysis and uncertainty analysis or laboratory or field tracer experiments. *Computer & Geosciences*, v.36, p. 1200-1209, 2010.

TASHARROFI, S.; ROUZITALAB, Z.; MAKLAVANY, D.M. Adsorption of cadmium using modified zeolite-supported nanoscale zero-valent iron composites as a reactive material for PRBs. *Science of the total Environment*, v.736, p.13, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139570>

TAVARES, F.O.; PINTO, L.A.M.; BASSETTI, F.D.J.; VIEIRA, M.F.; BERGAMASCO, R.; VIEIRA, A.M.S. Environmentally friendly biosorbents (husks, pods and seeds) from *Moringa oleifera* for Pb (II) removal from contaminated water. *Environmental Technology*, p.1–11, 2017.

- TEIXEIRA, G.W. Land use effects on soil physical and hydraulic properties of a clayey Ferralsol in the Central Amazon. *Bayreuther Bodenkundliche Berichte*, v.72, p.1–255, 2001.
- TEIXEIRA, P.C.; DONAGEMMA, G.K.; FONTANA, A.; TEIXEIRA, W.G. Manual de métodos de análise de solo. 3ª edição Revista e ampliada. EMBRAPA, Brasília, 2017, 577 p.
- TENG, J.; KOU, J.; YAN, X.; ZHANG, S.; SHENG, D. Parameterization of soil freezing characteristic curve for unsaturated soils. *Cold Regions Science Technology*., v.170, p.102928, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.coldregions.2019.102928>
- TITO, G. A.; CHAVES, L. H. G.; GUERRA, H. O. C. Mobilidade do zinco e do cobre em Argissolo com aplicação de argila bentonita. *Revista brasileira engenharia agrícola e ambiental*, v. 16, n. 9, p.938-945, 2012.
- TIWARI, M.K.; BAJPAI, S.; DEWANGAN, U.K.; TAMRAKAR, R.K. Assessment of heavy metal concentrations in surface water sources in an industrial region of central India. *Karbala International Journal of Modern Science*, v.1, p. 9-14, 2015.
- TORIDE, N.; LEJI, F.J.; VAN GENUCHTEN, M.T. The CXTFIT code for estimating transport parameters from laboratory or field tracer experiments. Version 2.0. Research Report, n.137, U.S. Salinity Laboratory, USDA, ARS, Riverside, CA, 1995, 131 p.
- TRAN, V.S.; NGO, H.H.; GUO, W.; ZHANG, J.; LIANG, S.; TON-THAT, C.; ZHANG, X. Typical low cost biosorbents for adsorptive removal of specific organic pollutants from water. *Bioresource Technology*, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.02.003>
- TRIGO, C.; CASTELLO, M.L.; ORTOLA, M.D.; GARCIA-MARES, F.J.; DESAMPARADOS SORIANO, M. *Moringa oleifera*: An unknown crop in developed countries with great potential for industry and adapted to climate change. *Foods*, v.10, p.31, 2020.
- TSAMO, C.; YERIMA, N.E.; MUA, E.N. Evaluation of the transport and mobility of Co (II) in soils from agricultural, waste dump and an automobile repair shop sites in Bambili-Cameroon. *Environmental Chemistry and Ecotoxicology*, v.4, p.29-36, 2022, <https://doi.org/10.1016/j.enceco.2021.12.001>
- UCKER, F.E. Movimentação hídrica do íon potássio em neossolo quartzarênico sob cana-de-açúcar e vegetação de cerrado. 2015. 86 f. Tese (Doutorado em Agronomia) - Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2015.
- UMPIERRES, C.S.; THUE, P.S.; LIMA, E.C.; DOS REIS, G.S.; DEBRUM, I.A.S.; DE ALENCAR, W.S.; DIAS, S.L.P.; DOTTO, G.L. Microwave-activated carbons from tucumã (*Astrocaryum aculeatum*) seed for efficient removal of 2-nitrophenol from aqueous solutions, *Environment & Technology*, v.39, p.1173–1187, 2018. <https://doi.org/10.1080/09593330.2017.1323957>
- USDA. United States Department of Agriculture. National soil survey handbook. Natural Resources Conservation Service (NRCS), USA, 2005, <http://soils.usda.gov/technical/handbook/>
- US-EPA. United States Environmental Protection Agency. National Primary Drinking Water Regulations. United States Environmental Protection Agency, Washington, DC, 2019.
- van GENUCHTEN, M.T. Convective-dispersive transport of solutes involved in sequential first-order decay reactions. *Computer & Geosciences*, v.11, p.129–147, 1985.
- van GENUCHTEN, M.T. Determining Transport Parameters from Solute Displacement Experiments. Research Report n. 118. U. S. Salinity Laboratory, USDA, ARS, Riverside, CA, 1980.
- van GENUCHTEN, M.T. Non-equilibrium Transport Parameters from Miscible Displacement Experiments. Res. Rep. n. 119. U.S. Salin. Lab. USDA, ARS, Riverside, CA., 1981.

- van GENUCHTEN, M.T.; SIMUNEK, J.; LEIJ, F.J.; TORIDE, N.; SEJNA, M. STANMOD: model use, calibration, and validation. American Society of Agricultural and Biological Engineers, v.55, n.4, p.1353–1366, 2012.
- van GENUCHTEN, M.T.; WIERENGA, P.J. Solute dispersion coefficients and retardation factors. In: KLUTE, A. (Ed.). Methods of soil analysis: Madison: Soil Science Society of America, pt, 1: Physical and mineralogical methods, p.1025-1054, 1985.
- VANDERBORGHT, J.; VEREECKEN, H. Review of dispersivities for transport modeling in soils. Vadose Zone Journal, v.6, n.1, p.29–52, 2007.
- VANDERBORGHT, J.; TIMMERMAN, A.; FEYEN, J. Solute transport for steady-state and transient flow in soils with and without macropores. Soil Science of the Society America Journal, v.64, p.1305-1317, 2000.
- VARKEY, A.J. Purification of river water using *Moringa oleifera* seed and copper for point-of-use household application. Scientific African, v.8, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.sciaf.2020.e00364>
- VERGARA-JIMENEZ, M.; ALMATRAFI, M.M.; FERNANDEZ, M.L. Bioactive components in *Moringa oleifera* leaves protect against chronic disease. Antioxidants, v.6, p.1–13, 2017.
- VILELA, N.M.S.; THEBALDI, M.S.; LEAL, B.P.; SILVA, A.V.; MARTINS, I.P. Transport parameters of potassium from different sources in soil columns. Journal of the Brazilian Association of Agricultural Engineering, v.38, n.1, p.135-141, 2018. <http://dx.doi.org/10.1590/1809-4430-Eng.Agric.v38n1p135-141/2018>
- VILLASENOR-BASULTO, D.L.; ASTUDILLO-S´ANCHEZ, P.D.; DEL REAL-OLVERA, J.; BANDALA, E.R. Wastewater treatment using *Moringa oleifera* lam seeds: a review, Journal of Water Process Engineering, v.23, p.151–164, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.03.017>
- VILLASEÑOR-BASULTO, D.L.; ASTUDILLO-SÁNCHEZ, P.D.; REAL-OLVERA, J.del.; BANDALA, E.R. Wastewater treatment using *Moringa oleifera* Lam seeds: A review. Journal of Water Process Engineering, v.23, p.151-164, 2018, <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.03.017>.
- VITALIS, K.T.; CHRISTIAN, T.O.; ELIJAH, K.B.; JOHN, P.O. Review of soil water retention characteristic (SWRC) models between saturation and oven dryness. Journal of Modern Hydrology, v.4, p.173-182, 2014, <https://doi.org/10.4236/ojmh.2014.44017>
- WANG, B.; XIA, D.; YU, Y.; CHEN, H.; JIA, J. Source apportionment of soil-contamination in Baotou City (North China) based on a combined magnetic and geochemical approach. Science of Total Environment, v.642, n.15, p.95-104, 2018a. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.050>
- WANG, C.; LIU, S.; SHI, X.; CUI, G.; WANG, H.; JIN, X.; FAN, K.; HU, S. Numerical modeling of contaminant advection impact on hydrodynamic diffusion in a deformable medium. Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering, v.14, v.3, p.994-1004, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jrmge.2021.09.009>
- WANG, C.; WANG, H.; GU, G. Ultrasound-assisted xanthation of cellulose from lignocellulosic biomass optimized by response surface methodology for Pb (II) sorption. Carbohydrate polymers, v.182, p.21-28, 2018.
- WANG, X.; HENRY, Y.; CHAU, W.; TANG, D.; CHEN, J.; BAYAD, M. Reduced root water uptake of summer maize grown in water-repellent soils simulated by HYDRUS-1D. Soil and Tillage Research, v.209, p.104925, <https://doi.org/10.1016/j.still.2020.104925>.
- WANG, X.; LI, Y.; SI, B.; REN, X.; CHEN, J. Simulation of Water Movement in Layered Water-Repellent Soils using HYDRUS-1D. Soil science society of America journal, v.82, n.5, p.1-12, 2018, <https://doi.org/10.2136/sssaj2018.01.0056>

- WANG, Z.; LIU, G.; ZHENG, H.; LI, F.; NGO, H.H.; GUO, W.; LIU, C.; CHEN, L.; XING, B. Investigating the mechanisms of biochar's removal of lead from solution. *Bioresource & Technology*, v.177, p. 308-317, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.11.077>
- WARD, A.D.; TRIMBLE, S.W. *Environmental Hydrology*. Lewis, Boca Raton, 2003, 475 p.
- WEBER, W.J.J.; MORRIS, J.C. Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division*, v.89, p.31-59, 1963. <https://doi.org/10.1061/JSEDAI.0000430>
- WEIL, R.R.; BRADY, N.C. *The nature and properties of soils*. Fifteenth edition. Columbus: Pearson, 2017. 1071p. <http://lccn.loc.gov/2016008568>.
- WHO. World Health Organization. "Guidelines for drinking-water quality: first addendum to the fourth edition," 2017.
- WHO. World Health Organization. Geneva, Switzerland, Drinking-water. Fact sheet Updated July 2017. Disponível em < <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs391/en/> > (acessada de 30 Dezembro de 2017).
- WHO. World Health Organization. Results of round I: of the WHO International Scheme to Evaluate Household Water Treatment Technologies. Geneva: World Health Organization, 2016. Disponível em <http://www.who.int/household_water/scheme/household-water-treatment-report-round-1/en/> acessado a 10 de março de 2019.
- WHO. World Human Organization. Guidelines for Drinking-Water Quality: Fourth Edition Incorporating the First Addendum. World Health Organization, Geneva, 2017a, 104 p.
- WHO. World Human Organization. In: Progress on Drinking Water, Sanitation and Hygiene: 2017 Update and SDG Baselines. (UNICEF). United Nations Children's Fund, 2017b.
- WHO. World Human Organization. International lead poisoning prevention week of action. PAN LEAD PAINT. Disponível em: < <https://www.who.int/ipcs/saicm/roadmap/en/> >. acessado a 13 setembro de 2018.
- WILDING, L.P., DREES, L.R. Spatial variability and pedology. In: Wilding, L.P., Smeck, N.E., Hall, G.F. (Eds.), *Pedogenesis and Soil Taxonomy: The Soil Orders*. Elsevier, Netherlands, 1983, 83-116p.
- WILMAN, A.C.L.; FÉLIX, R.R.; ARTURO, J.H.M. Single and multi-component adsorption of salicylic acid, clofibric acid, carbamazepine and caffeine from water onto transition metal modified and partially calcined inorganic-organic pillared clay fixed beds. *Journal of Hazardous Materials*, v.282, p.174-182, 2015.
- XIAO, R.; ZHANG, M.X.; YAO, X.Y.; MA, Z.W.; YU, F.H.; BAI, J.H. Heavy metal distribution in different soil aggregate size classes from restored brackish marsh, oil exploitation zone, and tidal mud flat of the Yellow River Delta. *Journal of Soils and Sediments*, v.16, n.3, p. 821-830, 2016. <https://doi.org/10.1007/s11368-015-1274-4>
- XIAO, X.; CHEN, B.; CHEN, Z.; ZHU, L.; SCHNOOR, J.L. Insight into Multiple and Multi-level Structures of Biochars and Their Potential Environmental Applications: a Critical Review. *Environmental Science Technology*, v.52, n.9, p.5027-5047, 2018. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b06487>
- XIAO, Q.; ZONG, Y.; LU, S. Assessment of heavy metal pollution and human health risk in urban soils of steel industrial city (Anshan), Liaoning, Northeast China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v.120, p.377-385, 2015.
- XU, Z.; LU, Z.; ZHANG, L.; FAN, H.; WANG, Y.; LI, J.; LIN, Y.; LIU, H.; GUO, S.; XU, M.; Wang, J. Red mud based passivator reduced Cd accumulation in edible amaranth by influencing

root organic matter metabolism and soil aggregate distribution. *Environmental Pollution*, v.275, Article 116543, 2021.

XUE, Y.; GAO, B.; YAO, Y.; INYANG, M.; ZHANG, M.; ZIMMERMAN, A.R.; RO, K.S. Hydrogen peroxide modification enhances the ability of biochar (hydrochar) produced from hydrothermal carbonization of peanut hull to remove aqueous heavy metals: batch and column tests. *Chemistry Engineering Journal*, v.200, p. 673-680, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.06.116>

YANLONG, L.; GAOWEI, H.; CHANGLING, L.; NENGYOU, W.; QIANG, C.; LELE, L.; CHENGFENG, L. Gravel sizing method for sand control packing in hydrate production test wells. *Petroleum Exploration and Development*, v.44, n.6, p.1016-1021, 2017. [https://doi.org/10.1016/S1876-3804\(17\)30114-3](https://doi.org/10.1016/S1876-3804(17)30114-3)

YE, Y.; LI, Y.; CAO, Z.; LIU, S.; ZHAO, Y. (2022). Experimental and numerical study on Cu and Cd migration in different functional-area soils under simulated rainfall conditions. *Environmental Research*, v.208, p.112239. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.112239>

YEUNG, A. T. Contaminant Extractability by Electrokinetics. *Environmental Engineering Science*, v. 23 n. 1, p. 202-224, 2006.

YIBO, J.; XINLIN, R. Numerical Simulation of Vertical Transport of Heavy Metal Cd and Pb in Soil. Henan University, 2018.

YU, H.; ZOU, W.; CHEN, J.; CHEN, H.; YU, Z.; HUANG, J.; TANG, H.; WEI, X.; GAO, B. Biochar amendment improves crop production in problem soils: A review. *Journal of Environmental Management*, v.232, p.8-21, 2019, <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.10.117>

ZAKI, A.A.; AHMAD, M.I.; ABD EL-RAHMAN, K.M. Sorption Characteristics of a landfill clay soil as a retardation barrier of some heavy metals. *Applied clay Science*, v.135, p.150-167, 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2016.09.016>

ZENG, G.; WAN, J.; HUANG, D.; HU, L.; HUANG, C.; CHENG, M.; XUE, W.; GONG, X.; WANG, R.; JIANG, D. Precipitation, adsorption and rhizosphere effect: the mechanisms for phosphate-induced Pb immobilization in soils—a review. *Journal of Hazardous Materials*, v.339, p.354–367, 2017.

ZENG, G.; WU, H.; LIANG, J.; GUO, S.; HUANG, L.P.; XU, Y.; LIU, Y.; YUAN, X. HE, Y. HE. Efficiency of biochar and compost (or composting) combined amendments for reducing Cd, Cu, Zn and Pb bioavailability, mobility and ecological risk in wetland soil. *The Royal Society of Chemistry*, v.5, p.34541-34548, 2015.

ZENG, W, XU, C., WEI, J. HUANG, J. Leaching of soil slats under different irrigation regimes: hydrus 1D modeling and analysis. *Journal of the Arid Land*, v.6, p.44-58, 2014.

ZHANG, H.; LU, T.; SHANG, Z.; LI, Y.; HE, J.; LIU, S.; LI, D.; ZHOU, Y.; QI, Z. Transport of Cd through saturated porous media: insight into the effects of low-molecular-weight organic acids. *Water Research*, v.168, article 115182, 2020b.

ZHANG, H.; ZHANG, R.; LU, T.; QI, W.; ZHU, Y.; LU, M.; QI, Z.; CHEN, W. Enhanced transport of heavy metal ions by low-molecular-weight organic acids in saturated porous media: link complex stability constants to heavy metal mobility. *Chemosphere*, v.290, article 133339, 2022.

ZHANG, H.; ZHANG, Y.; WANG, Z.; DING, M. Heavy metal enrichment in the soil along the Delhi-Ulan section of the Qinghai-Tibet railway in China. *Environmental Monitoring and Assessment*, v.185, p. 5435-5447, 2013, <https://doi.org/10.1007/s10661-012-2957-6>

- ZHANG, J.; LI, H.; ZHOU, Y.; DOU, L.; CAI, L.; MO, L.; YOU, J. Bioavailability and soil-to-crop transfer of heavy metals in farmland soils: a case study in the Pearl River Delta, South China. *Environmental Pollution*, v.235, p. 710-719, 2018.
- ZHANG, Q.; ZOU, D.; ZENG, X.; LI, L.; WANG, A.; LIU, F.; WANG, H.; ZENG, Q.; XIAO, Z. Effect of the direct use of biomass in agricultural soil on heavy metals - activation or immobilization? *Environmental Pollution*, v.272, article 115989, 2021.
- ZHANG, Y.; REN, B.; HURSTHOUSE, A.S.; DENG, R.; HOU, B. Study on the migration rules of Sb in antimony ore soil based on HYDRUS-1D. *Polish Journal of Environmental Studies*, v.28, p. 965-972, 2019, <https://doi.org/10.15244/pjoes/85268>
- ZHAO, X.; ARSHAD, M.; LI, N.; ZARE, E.; TRIANTAFILIS, J. Determination of the optimal mathematical model, sample size, digital data and transect spacing to map CEC (Cation exchange capacity) in a sugarcane field. *Computers and Electronics in Agriculture*, v.173, p.105436, 2020, <https://doi.org/10.1016/j.compag.2020.105436>
- ZHENG, S.; ZHANG, M. Effect of moisture regime on the redistribution of heavy metals in paddy soil. *Journal of Environmental Sciences*, v.23, n.3, p.434-443, 2011, [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(10\)60428-7](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(10)60428-7).
- ZHONG, W.S; REN, T.; ZHAO, L.J. Determination of Pb (Lead), Cd (Cadmium), Cr (Chromium), Cu (Copper), and Ni (Nickel) in Chinese tea with high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Journal of Food and Drug Analysis*, v.24, n.1, p.46-55, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jfda.2015.04.010>
- ZHOU, W.; REN, L.; ZHU, L. Reducement of cadmium adsorption on clay minerals by the presence of dissolved organic matter from animal manure. *Environmental Pollution*, v.223, p. 247-254, 2017.
- ZHU, J.; FU, Q.; QIU, G.; LIU, Y.; HU, H.; HUANG, Q.; VIOLANTE, A. Influence of low molecular weight anionic ligands on the sorption of heavy metals by soil constituents: a review. *Environmental Chemistry Letters*, v.17, p. 1271-1280, 2019.