



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO ACADÊMICO DO AGRESTE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL

ALANNA MARIA DO NASCIMENTO BEZERRA

**EFEITO DA APLICAÇÃO DE BIOCHAR NA RETENÇÃO E MOBILIDADE DO
CORANTE DIRECT BLACK 22 NUM SOLO ALUVIONAR DO ALTO CAPIBARIBE**

Caruaru

2021

ALANNA MARIA DO NASCIMENTO BEZERRA

**EFEITO DA APLICAÇÃO DE BIOCHAR NA RETENÇÃO E MOBILIDADE DO
CORANTE DIRECT BLACK 22 NUM SOLO ALUVIONAR DO ALTO CAPIBARIBE**

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

Área de concentração: Tecnologia Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Artur Paiva Coutinho.

Coorientadora: Prof.^a. Dr.^a. Elizabeth Amaral Pastich Gonçalves

Coorientador: Prof. Dr. José Romualdo de Sousa Lima

Caruaru

2021

Catálogo na fonte:
Bibliotecária – Paula Silva - CRB/4 - 1223

B574e Bezerra, Alanna Maria do Nascimento.
Efeito da aplicação de biochar na retenção e mobilidade do corante Direct Black 22 num solo aluvionar do Alto Capibaribe. / Alanna Maria do Nascimento Bezerra. – 2021.
90 f.; il.: 30 cm.

Orientador: Artur Paiva Coutinho
Coorientadora: Elizabeth Amaral Pastich Gonçalves
Coorientador: José Romualdo de Sousa Lima
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco, CAA, Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental, 2021.
Inclui Referências.

1. Clima de regiões áridas - Pernambuco. 2. Poluentes - Pernambuco. 3. Biomassa - Pernambuco. 4. Adsorção. 5. Solos – Análise. 6. Modelos matemáticos. I. Coutinho, Artur Paiva (Orientador). II. Gonçalves, Elizabeth Amaral Pastich (Coorientadora). III. Lima, José Romualdo de Souza (Coorientador). IV. Título.

CDD 620 (23. ed.)

UFPE (CAA 2021-030)

ALANNA MARIA DO NASCIMENTO BEZERRA

**EFEITO DA APLICAÇÃO DE BIOCHAR NA RETENÇÃO E MOBILIDADE DO
CORANTE DIRECT BLACK 22 NUM SOLO ALUVIONAR DO ALTO CAPIBARIBE**

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

Aprovada em: 16/04/2021.

BANCA EXAMINADORA

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

Prof.^a Dr.^a Erika Pinto Marinho (Examinadora Interna)
Universidade Federal de Pernambuco

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

Prof. Dr. Antonio Celso Dantas Antonino (Examinador Externo)
Universidade Federal de Pernambuco

AGRADECIMENTOS

Agradeço imensamente à minha mãe, Maria Rosane, por me ensinar tudo o que é preciso para viver e enfrentar a vida. Minha mãe nunca deixou de ter fé em mim, e suas orações são o que me mantêm erguida.

Às minhas irmãs, Alinne Bezerra e Amanda Bezerra, pelos incentivos diários e pelas conversas motivadoras.

Ao meu pai, José Adeilson, pelo apoio incondicional e por acreditar no caminho que eu escolhi trilhar.

Ao meu tio, José Mecias, pelos dias de leveza, pelos momentos de diversão e todos aqueles que pude ficar ao seu lado.

Ao meu amor, Djalma Dionizio, por sempre estar ao meu lado, por nunca ter me deixado sucumbir perante todos os desafios de um ano angustiante.

Aos meus sogros, Ducicleide e Djalma, por me acolherem em seu lar em um momento que precisei de forças para continuar a minha pesquisa.

À minha querida amiga, Raiane Silva, pelo cuidado e por todas as conversas sobre todos os assuntos possíveis.

Ao meu amigo, Emerson Silva, pelo companheirismo em laboratório e por toda a ajuda em um momento de necessidade.

À professora Erika Marinho pelo acolhimento e pela imensa ajuda em um momento muito delicado da minha pesquisa. Certamente essa pesquisa não teria se desenvolvido mais sem a sua força.

Ao técnico Henrique pela ajuda em laboratório, por ter se disposto a me acompanhar mesmo que ainda houvesse riscos.

À professora Roberta Dias pela imensa ajuda na discussão dos resultados deste trabalho e por ser tão generosa com suas palavras.

Ao professor Artur Coutinho pela concessão da bolsa e por ter acreditado no meu trabalho em sustentar essa pesquisa.

À Fundação de Amparo à Ciência e Tecnologia do Estado de Pernambuco (FACEPE) por financiar esse trabalho, por incentivar tantas outras pesquisas importantes para a ciência no nosso país e por acreditar nos pesquisadores, permitindo que tantos possam construir uma carreira digna e próspera.

RESUMO

No presente trabalho, foi avaliada a eficiência de aplicação de biochar, realizada em porcentagens pré-estabelecidas (0,25%; 0,50%; 0,75% e 1,00% da massa de solo), em uma camada de solo aluvionar para retenção e mobilidade do corante têxtil tetra-azo *Direct Black 22* através de ensaios, em triplicata, de cinética e isoterma de adsorção. Para o ensaio de cinética de adsorção, variando o tempo de contato (10; 20; 30; 60; 120; 240; 360; 1080; 1440 e 2880 minutos) entre a solução de corante e as amostras, foram aplicados modelos matemáticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e o modelo Weber-Morris. Para o ensaio de isoterma de adsorção, variando as concentrações da solução de corante (1; 5; 10; 15; 20; 25 e 32,5 mg/L), foram aplicados os modelos de Langmuir e Freundlich. Os resultados obtidos demonstraram que, para cinética, o melhor modelo aplicável é o de pseudo-segunda ordem e, para a isoterma, o melhor modelo que descreve o processo é o de Freundlich. A aplicação de 0,25% de BC demonstrou melhor capacidade de adsorção (47 mg/kg), sendo que a aplicação de 1,00% BC obteve desempenho mais baixo (16 mg/kg) do que a CM2 (21,7 mg/kg). Neste caso, o BC proporcionou interação eletrostática entre adsorvente e adsorvato, tornando a carga superficial do solo mais negativa, dificultando a adsorção do corante aniônico DB22.

Palavras-chave: Semiárido. Poluente emergente. Biochar. Adsorção.

ABSTRACT

In the present work, the efficiency of biochar application was evaluated, carried out in pre-established percentages (0.25%; 0.50%; 0.75% and 1.00% of the soil mass), in an alluvial soil for retention and mobility of the tetra-azo textile dye Direct Black 22 through tests, in triplicate, of kinetics and adsorption isotherm. For the adsorption kinetics, varying the contact time (10; 20; 30; 60; 120; 240; 360; 1080; 1440 and 2880 minutes), mathematical models of pseudo-first order, pseudo-second order and the Weber-Morris model were applied. For the adsorption isotherm test, varying the concentrations of the dye solution (1; 5; 10; 15; 20; 25 and 32.5 mg/L), the Langmuir and Freundlich models were applied. The results obtained demonstrated that, for kinetics, the best applicable model is the pseudo-second order and, for the isotherm, the best model that describes the process is the Freundlich model. The application of 0.25% BC showed better adsorption capacity (47 mg/kg), and the application of 1.00% BC obtained a lower performance (16 mg/kg) than CM2 (21.7 mg/kg). In this case, the BC provided an electrostatic interaction between adsorbent and adsorbate, making the surface charge of the soil more negative, which hindered the adsorption of the anionic dye DB22.

Keywords: Semiarid. Emerging pollutant. Biochar. Adsorption.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 -	Divisão político administrativa do Semiárido Brasileiro	17
Figura 2 -	Localização e zoneamento hidrológico da Bacia Hidrográfica do Capibaribe	19
Quadro 1 -	Etapas comumente utilizadas para um processo produtivo têxtil e os resíduos gerados	22
Quadro 2 -	Níveis estimados de fixação e perda para diferentes combinações de corante/fibra	24
Figura 3 -	Exemplo de corante ácido (<i>Acid Red 103</i>)	25
Figura 4 -	Exemplo de corante reativo (<i>Reactive Orange 7</i>)	25
Figura 5 -	Exemplo de corante direto (<i>Direct Red 28</i>)	25
Figura 6 -	Exemplo de corante básico (<i>Basic Yellow 3</i>)	26
Figura 7 -	Exemplo de corante mordente (<i>Mordant Violet 54</i>)	26
Figura 8 -	Exemplo de corante dispersivo (<i>Disperse Yellow 1</i>)	27
Figura 9 -	Triângulo textural mostrando as porcentagens de argila, silte e areia nas 12 classes básicas de textura	29
Figura 10 -	Etapas da cinética de adsorção	35
Figura 11 -	Tipos de isotermas de adsorção	37
Figura 12 -	Estrutura molecular do biochar	38
Figura 13 -	Localização geográfica da área de estudo	48
Gráfico 1 -	Histórico pluviométrico mensal do município de Santa Cruz do Capibaribe no ano de 2019	49
Figura 14 -	Escavação da trincheira	50
Figura 15 -	Perfil da camada de solo aluvionar utilizada (Camada 2 – CM2)	50
Figura 16 -	Biochar produzido a partir da borra de café	54
Figura 17 -	Biochar após maceração para mistura em solo	55
Figura 18 -	Estrutura química do corante DB22	57
Figura 19 -	Pesagem do corante DB22	58
Figura 20 -	Processo de hidrólise para a solução de corante DB22	58
Gráfico 2 -	Espectros de FTIR dos grupos funcionais das amostras (faixa de 4000 a 2000 cm^{-1})	64

Gráfico 3 -	Espectros de FTIR dos grupos funcionais das amostras (faixa de 2000 a 400 cm^{-1})	65
Gráfico 4 -	Resultados obtidos para o pH do Ponto de Carga Zero: a) CM2; b) CM2+0,25%BC; c) CM2+0,50%BC; d) CM2+0,75%BC; e) CM2+1,00%BC	67
Gráfico 5 -	Ajustes para os modelos de cinética: a) CM2; b) CM2+0,25%BC; c) CM2+0,50%BC; d) CM2+0,75%BC; e) CM2+1,00%BC	69
Gráfico 6 -	Ajuste ao modelo de pseudo-segunda ordem para as amostras de adsorventes	71
Gráfico 7 -	Ajustes para os modelos de isoterma: a) CM2; b) CM2+0,25%BC	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Distribuição das partículas e classificação da CM2 de solo aluvionar	51
Tabela 2 -	Determinação do pH em água e KCl da CM2 de solo aluvionar	51
Tabela 3 -	Composição orgânica da CM2 de solo aluvionar	52
Tabela 4 -	Capacidade de Troca Catiônica da CM2 de solo aluvionar	52
Tabela 5 -	Valores de óxidos a nível de 95% de confiança dos elementos químicos analisados por EDXRF da CM2 de solo aluvionar	53
Tabela 6 -	Caracterização do biochar	54
Tabela 7 -	Determinação do pH em Água e em KCl para as amostras de adsorventes	66
Tabela 8 -	Parâmetros para cinética de adsorção dos ajustes Pseudo-primeira ordem, Pseudo-segunda ordem e Difusão intra-partícula	70
Tabela 9 -	Parâmetros para isoterma de adsorção dos ajustes Linear, Freundlich e Langmuir	72

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVOS	16
2.1	OBJETIVO GERAL	16
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	17
3.1	SEMIÁRIDO BRASILEIRO	17
3.1.1	Região do Alto Capibaribe	19
3.1.2	Aluviões	20
3.2	O POLO DE CONFECÇÃO TÊXTIL DO AGRESTE	21
3.2.1	Composição do Efluente Têxtil e Problemas Associados	21
3.2.2	Corantes Têxteis	23
3.2.2.1	Classificação	24
3.2.2.2	Corantes Têxteis como Poluentes Emergentes	27
3.3	O SOLO	28
3.3.1	Características e Atributos Principais do Solo	29
3.4	TRANSPORTE DE SOLUTOS NO SOLO	30
3.4.1	Difusão Molecular	31
3.4.2	Convecção/Advecção	31
3.4.3	Dispersão Hidrodinâmica	32
3.4.4	Sorção	32
3.5	O PROCESSO DE ADSORÇÃO	32
3.5.1	Fatores Intervenientes no Processo de Adsorção	33
3.5.2	Cinética de Adsorção	34
3.5.2.1	Modelos de Pseudo-primeira e Pseudo-segunda Ordem	35
3.5.2.2	Modelo de Difusão Intra-partícula (Modelo Weber-Morris)	35
3.5.3	Isoterma de Adsorção	36
3.5.3.1	Isoterma de Freundlich	37
3.5.3.2	Isoterma de Langmuir	37
3.6	BIOCHAR	38
3.6.1	Propriedades Predominantes do Biochar	39
3.6.1.1	Área Superficial e Porosidade	39

3.6.1.2	pH e Carga Superficial	40
3.6.1.3	Grupos Funcionais	40
3.6.1.4	Capacidade de Troca Catiônica	40
3.6.2	Interações do Biochar com o Solo	40
4	REVISÃO DE LITERATURA	42
4.1	ESTUDOS DE CORANTES EM SOLO	42
4.2	FATORES INTERVENIENTES NO TRANSPORTE DE CORANTES EM SOLO	44
4.3	ESTUDOS DE SOLOS COM INCORPORAÇÃO DE BIOCHAR	46
5	METODOLOGIA	48
5.1	CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO	48
5.2	COLETA DO SOLO	49
5.3	CARACTERIZAÇÃO DA CAMADA DE SOLO ALUVIONAR	51
5.3.1	Análise Granulométrica	51
5.3.2	pH em Água e em KCl	51
5.3.3	Composição Orgânica	52
5.3.4	Capacidade de Troca Catiônica	52
5.3.5	Análise pelo EDXRF	53
5.4	PRODUÇÃO DO BIOCHAR	53
5.5	CARACTERIZAÇÃO DO BIOCHAR	54
5.6	PROCESSO DE MISTURA E HOMOGENEIZAÇÃO DO BIOCHAR NO SOLO	54
5.7	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE ADSORVENTE	55
5.7.1	Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	55
5.7.2	pH	56
5.8	PONTO DE CARGA ZERO (p_{cz})	56
5.9	PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO DE CORANTE	57
5.10	CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS PARA OS ENSAIOS DE ADSORÇÃO	59
5.10.1	Cinética de Adsorção	60
5.10.2	Isoterma de Adsorção	60
5.11	MODELAGEM PARA OS ENSAIOS DE ADSORÇÃO	61

5.11.1	Cinética de Adsorção	61
5.11.2	Isoterma de Adsorção	62
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	64
6.1	ANÁLISE DE FTIR DAS AMOSTRAS	64
6.2	pH DAS AMOSTRAS	66
6.3	pH DO PONTO DE CARGA ZERO DAS AMOSTRAS	66
6.4	ESTUDO DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO	68
6.5	ESTUDO DA ISOTERMA DE ADSORÇÃO	71
7	CONCLUSÃO	75
8	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	76
	REFERÊNCIAS	77

1 INTRODUÇÃO

O Nordeste brasileiro é marcado pela escassez hídrica. De toda a água doce disponível no mundo, apenas 3% está nessa região, com uma disponibilidade hídrica crítica menor que 1500 m³/hab/ano (ANA, 2012). Além disso, o Nordeste é caracterizado por participar, em sua maioria, do Semiárido brasileiro: uma região com variabilidade interanual, baixos valores totais anuais de chuva, precipitação inferior a 750 mm e elevadas temperaturas, contribuindo para os eventos de seca (ROCHA; SOARES, 2015). Esses fatores contribuem para a dificuldade do acúmulo de águas superficiais, pois os rios e riachos da região são intermitentes, como o rio Capibaribe (BRAGA *et al.*, 2015). A intervenção antrópica, o déficit hídrico e os fatores naturais da região contribuem para a intensificação da seca e o desenvolvimento da desertificação (RAMALHO; GUERRA, 2017).

Para enfrentar os eventos de seca e evitar as consequências da falta de chuvas regulares no Semiárido, a população busca explorar os reservatórios subterrâneos através de poços na porção cristalina do solo. Diante disso, as aluviões surgem como principal meio de reserva hídrica subterrânea na região do Alto Capibaribe, tornando-se fontes prioritárias para o desenvolvimento de atividades agrícolas de pequena escala (ALBUQUERQUE *et al.*, 2015).

As aluviões possuem configuração heterogênea de sua composição granulométrica, possibilitando boa capacidade de acúmulo de água e a fácil exploração dos seus recursos hídricos subterrâneos, o que impõe aspecto vulnerável ao lençol freático (GALVÃO *et al.*, 2013). Como são reservas características da região do Alto Capibaribe, esses depósitos também estão sujeitos à contaminação por poluentes emergentes, já que há grande representatividade de indústrias de confecção têxtil na região.

O município de Santa Cruz do Capibaribe detém a primeira posição de maior concentração de unidades produtivas têxteis da região do Agreste Pernambucano (SEBRAE, 2013). O segmento têxtil para o município representa o desenvolvimento econômico da região e é relevante quanto a termos de emprego e produção, sendo verificadas aglomerações desse tipo de indústria em municípios vizinhos, como Caruaru e Toritama. No entanto, o setor contribui significativamente para a poluição do meio ambiente, com descarga de seus efluentes que são altamente contaminadas nos corpos hídricos e no meio terrestre.

O processo têxtil implica em alto consumo de água e, na mesma proporção, gera efluentes contaminados com produtos químicos advindos das etapas de produção (IGNACHEWSKI *et al.*, 2010). A depender da etapa, os efluentes têxteis podem possuir alta carga de corantes do tipo azo, alta concentração de demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO), elevados teores de sal, fosfatos e nitratos, podendo conter vestígios de metais pesados, como cromo e zinco (HOLKAR *et al.*, 2016; FAZAL *et al.*, 2018).

O tingimento é um dos principais processos para a indústria têxtil, devido à grande demanda de produtos com diversificação de cor, o que justifica a ampla diversidade de corantes disponíveis e utilizados (CARNEIRO; NOGUEIRA; ZANONI, 2007). Aproximadamente 60% de todos os corantes utilizados pela indústria têxtil são corantes do tipo azo, caracterizados pela presença do grupo -N=N- ligado a compostos aromáticos (AMORIM *et al.*, 2013). Os compostos azo possuem um grupo eletrofílico capaz de formar ligações covalentes com grupos hidroxila a partir de fibras de celulose; com grupos amino, hidroxila e tiol de fibras proteicas; e com grupos amino de poliamidas (KUNZ *et al.*, 2002).

Muitas pesquisas denotam a presença de corantes têxteis no solo (IMRAN *et al.*, 2015; TOPAÇ *et al.*, 2009; ZHOU; XU; CHENG, 2004), sendo que os principais processos representativos do acúmulo de corantes em solo são biodegradação, partição, sorção e imobilização (TOPAÇ *et al.*, 2009). No meio terrestre, esse tipo de poluente torna o solo inadequado para fins de cultivo (KAUR *et al.*, 2010), afetando suas propriedades físico-químicas (AHMAD; SUSHIL; KRISHNA, 2012) e reduzindo sua atividade microbiana (ROOHI *et al.*, 2016).

Diante disso, é imprescindível estudar formas de retenção, mobilidade e adsorção de corantes têxteis na natureza de forma que seus efeitos não perdurem no meio ambiente. Dessa forma, o biochar surge como material principal para mitigação dos impactos ambientais causados pelos corantes.

O biochar é um material carbonáceo altamente poroso produzido pela pirólise lenta de biomassa em baixas temperaturas sem a presença de oxigênio. (ANAWAR *et al.*, 2015). Com isso, esse material torna-se altamente sustentável e com um custo benefício excelente, além de contar com abundância de matérias-primas e promissoras habilidades de sorção (KEARNS *et al.*, 2014).

O biochar é misturado a solos numa espécie de alteração das propriedades dos dois materiais. Assim, os minerais do solo entram em contato com a estrutura porosa

do biochar e se prendem, o que incrementa as propriedades do solo e essa mistura é facilmente utilizada para avaliação da retenção de poluentes no meio (REN *et al.*, 2018).

Diante do exposto, a presente pesquisa busca avaliar o comportamento do corante tetra azo *Direct Black 22* em um sistema composto por biochar e solos aluvionares, através das análises de adsorção.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a capacidade de retenção e mobilidade de um poluente emergente, o corante têxtil *Direct Black 22*, em um sistema composto por solo aluvionar característico do Alto Capibaribe incorporado em biochar.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

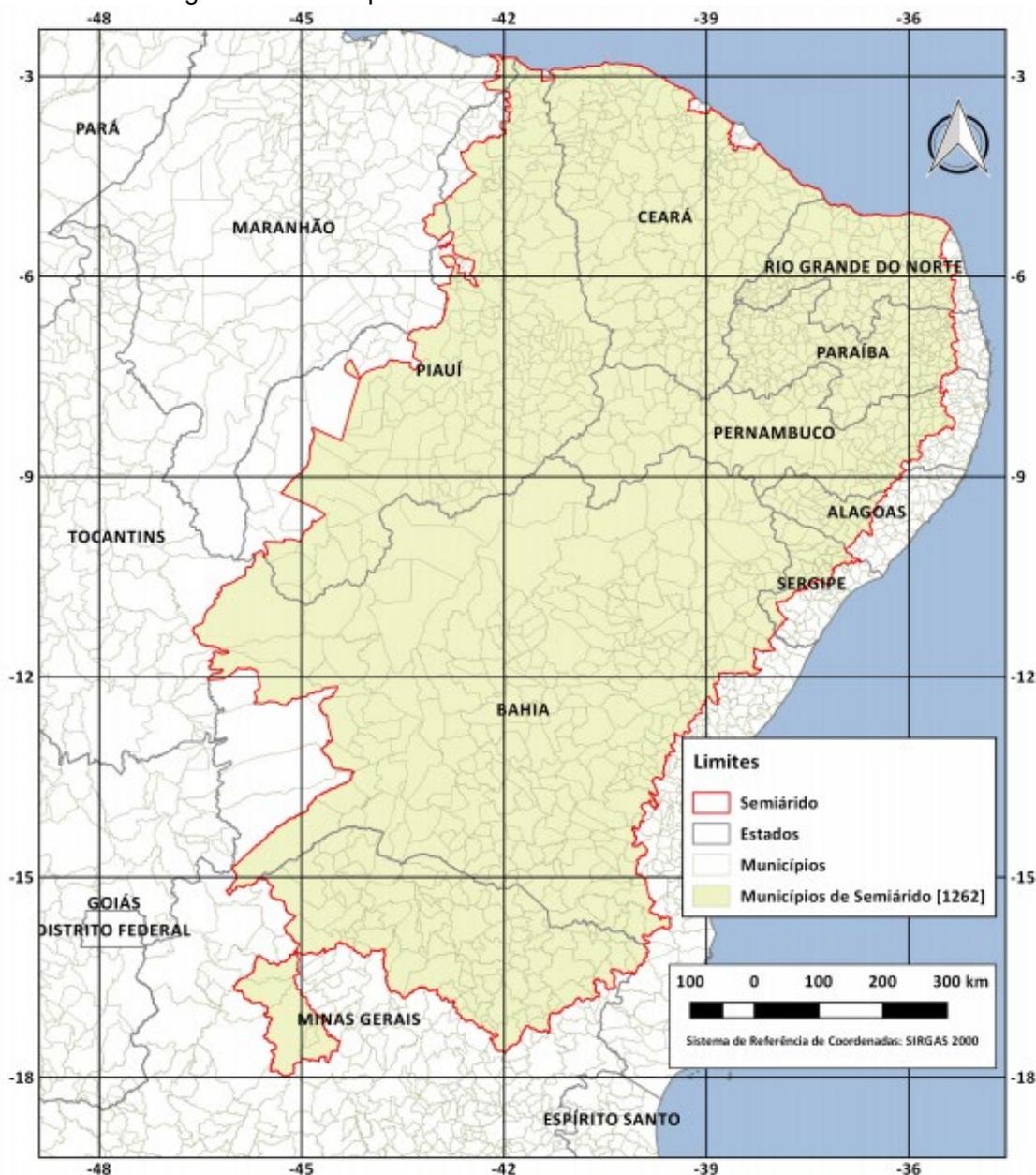
- i. Avaliar qual modelo matemático melhor se ajusta aos dados experimentais da cinética de sorção e da isoterma de sorção para o corante DB22 em uma camada de solo aluvionar incorporada em diferentes porcentagens de biochar;
- ii. Determinar o tempo de equilíbrio da sorção do corante DB22 em uma camada de solo aluvionar incorporada em diferentes porcentagens de biochar;
- iii. Avaliar a dinâmica de sorção do corante DB22 de uma camada de solo aluvionar incorporada em biochar através de ensaios de cinética e isoterma em batelada.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 SEMIÁRIDO BRASILEIRO

O Semiárido brasileiro abrange nove Estados da região Nordeste (Alagoas, Bahia, Ceará, Maranhão, Paraíba, Pernambuco, Piauí, Rio Grande do Norte e Sergipe) e a porção Norte de Minas Gerais (Figura 1). De acordo com a Resolução nº 115, de 23 de novembro de 2017 (SUDENE, 2017a), o semiárido, atualmente, conta com 1.262 municípios, distribuído em uma área total de 982.563,3 km².

Figura 1 - Divisão político administrativa do Semiárido Brasileiro.



Fonte: INSA (2017).

A Resolução nº 107, de 27 de julho de 2017 (SUDENE, 2017b), estabelece os seguintes critérios técnicos e científicos para delimitação do semiárido: i) precipitação pluviométrica média anual igual ou inferior a 800 mm; ii) índice de aridez de Thornthwaite igual ou inferior a 0,50; iii) percentual diário de déficit hídrico igual ou superior a 60%, considerando todos os dias do ano.

A precipitação pluviométrica dessa região é marcada pela variabilidade interanual. Associado a esse fator estão os baixos valores totais anuais de chuva, contribuindo para a ocorrência dos eventos de “seca”. A região é a mais seca do Brasil, com precipitação média ligeiramente inferior a 750 mm, correspondendo a menos da metade da média do restante do país (cerca de 1700 mm), como afirma Rocha e Soares (2015). O clima é marcado pela sazonalidade com maior ocorrência de períodos de estiagem. A amplitude térmica anual é pequena, com temperaturas mais altas durante os dias (CIRILO *et al.*, 2007). A irregularidade de chuvas somada ao intenso calor resulta em altas taxas de evapotranspiração, as quais reduzem a umidade do solo e a quantidade de água armazenada nos reservatórios (SILVA *et al.*, 2010). Esses fatores durante o ano resultam em um balanço hídrico negativo para o semiárido brasileiro.

Os riscos da seca são intensificados nas áreas do semiárido brasileiro, pois se juntam intervenção antrópica e déficit hídrico nas estiagens com os fatores naturais da região, sendo relevo, solos e cobertura vegetal (RAMALHO; GUERRA, 2017). A formação dos solos da região semiárida é rasa por formar-se acima de um embasamento cristalino, provocando baixa infiltração e escoamento rápido das águas (BRAGA, 2016). O resultado é a dificuldade de armazenamento hídrico subterrâneo significativo pela quase ausência de recarga e uma rede hidrográfica composta de rios intermitentes em decorrência do rápido escoamento superficial das águas.

A maior consequência dos fatores irregulares da região semiárida é a desertificação. No Brasil, as Áreas Susceptíveis à Desertificação (ASD) estão incluídas no Polígono das Secas e cobrem a maior parte do Nordeste brasileiro e uma pequena porção do Sudeste, com vegetação tipicamente de caatinga (ALVES; SOUZA; NASCIMENTO, 2009). Esse processo de degradação envolve o clima seco da área com a exploração antrópica exacerbada dos recursos naturais e as práticas agrícolas sem controle e conservação do solo, sendo agravada pelo cenário de mudanças climáticas os quais alteram os padrões pluviométricos do território representados pela seca severa que afeta o semiárido brasileiro desde 2011 (COSTA

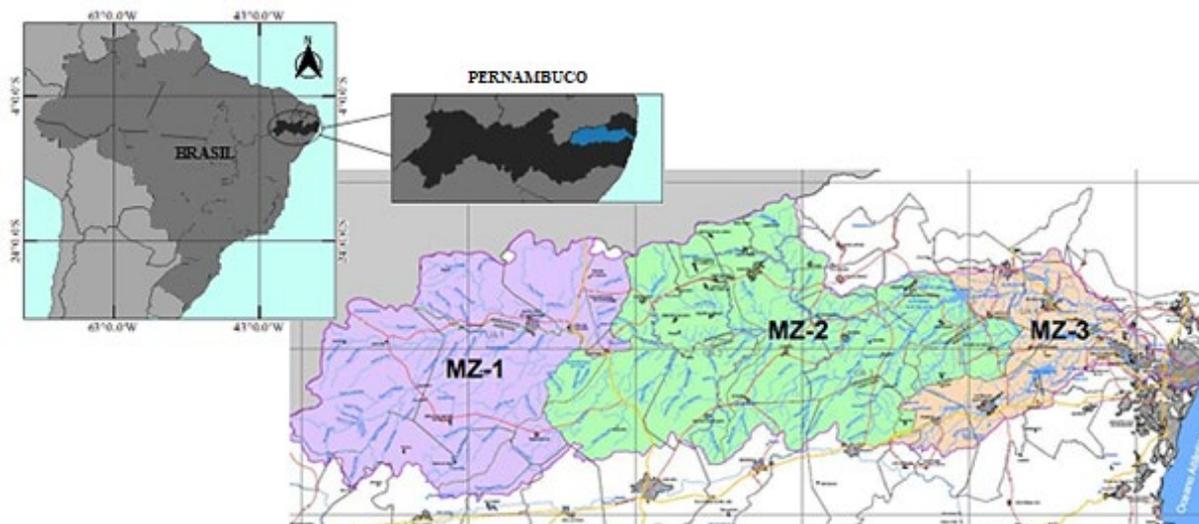
et al., 2016; TOMASELLA *et al.*, 2018). Para driblar um dos efeitos negativos da desertificação, a população dessas áreas secas busca armazenar água em pequenos reservatórios altamente susceptíveis às estiagens, perfuração de poços na porção cristalina do solo ou transporte de água por carros-pipa. No entanto, essas medidas tornam-se equivocadas quando não há conformidade com políticas públicas adequadas, fortalecendo a manutenção do quadro crítico da seca (CIRILO, 2008).

3.1.1 Região do Alto Capibaribe

A Bacia Hidrográfica do Capibaribe possui área equivalente a 7.588 km² dividida em três Macrozonas (Figura 2) pelo zoneamento hídrico em função das demandas, dos sistemas de fornecimento de água e da tipologia do modelo, sendo: Alto Capibaribe (Macrozona 1 - MZ-1), Médio Capibaribe (Macrozona 2 - MZ-2) e Baixo Capibaribe (Macrozona 3 - MZ-3) (PERNAMBUCO, 2010).

A Macrozona 1 (MZ1), ou Região do Alto Capibaribe, abrange 11 municípios: Sanharó, Tacaimbó, Brejo da Madre de Deus, São Caetano, Toritama, Santa Cruz do Capibaribe, Taquaritinga do Norte, Jataúba, Belo Jardim, Pesqueira e Poção.

Figura 2 - Localização e zoneamento hidrológico da Bacia Hidrográfica do Capibaribe.



Fonte: A Autora (2021).

Nota: Adaptado de PERNAMBUCO (2010).

O Alto Capibaribe está inserido no Agreste Pernambucano e é caracterizado pelo solo pedregoso e raso, pluviosidade baixa e nascentes temporárias (BRAGA *et al.*, 2015). Essa região, localizada no trecho superior do Rio Capibaribe, sofre com o longo período de seca num quadro preocupante de escassez de água na região, o que reflete diretamente nas vazões dos cursos de água. Assim, a forma de

abastecimento e sobrevivência da população ribeirinha é a extração de água de poços (cacimbões e cacimbas escavadas) produzidos artesanalmente na calha do Rio Capibaribe (GUSMÃO, 2016). No entanto, como apresentado por Paiva *et al.* (2014), esses poços apresentam problemas de qualidade da água devido à falta de proteção sanitária, comprometendo ainda mais o abastecimento da população.

3.1.2 Aluviões

Os depósitos aluvionares são formados por sedimentos clásticos, ou seja, cascalhos, areias e finos, o que inclui partículas pequenas e grandes pois os sedimentos foram transportados e depositados por processos fluviais (WESTON, 2001), sendo de grande importância para o Nordeste brasileiro pela sua expressiva capacidade de reserva hídrica subterrânea (COELHO *et al.*, 2017). Dessa forma, as manchas aluvionares presentes nas zonas de domínio do cristalino são consideradas como fontes prioritárias para o desenvolvimento agrícola de pequena escala da região, pois formam uma reserva de fácil exploração (ALBUQUERQUE *et al.*, 2015).

Os sedimentos aluvionares também são considerados como aquíferos granulares, pois a composição do solo apresenta porosidade intergranular, permitindo a passagem da água entre os grãos do solo através do vazio entre os poros, o que os tornam excelentes produtores e armazenadores de águas subterrâneas (BARISON, 2015).

O topo e a base das aluviões são dominados por sedimentos sílticos-argilosos e a porção intermediária por sedimentos arenosos, com espessura média de 10 m (DEMÉTRIO *et al.*, 2013). As aluviões, portanto, são caracterizadas pela variedade de materiais em suas camadas, com solo e sedimentos soltos, não consolidados, devido à erosão, e remodelados pela água, provocando uma considerável heterogeneidade vertical e lateral (ZAPPA *et al.*, 2006; PARK *et al.*, 2015).

A heterogeneidade das aluviões envolve uma grande variedade de grãos minerais ou rochas com elevado grau de arredondamento devido ao intenso atrito gerado em fluxo aquoso. Essa configuração torna os sedimentos aluvionares muito fofos, estando sujeitos à fácil exploração através da escavação de poços rasos. Além disso, por possuir o nível freático muito próximo à superfície, os depósitos aluvionares são mais susceptíveis e vulneráveis aos agentes contaminantes (BARISON, 2015).

3.2 O POLO DE CONFECÇÃO TÊXTIL DO AGRESTE

No Brasil, a importância da indústria têxtil para a economia dá-se através da geração de 1,5 milhão de empregos diretos em sua cadeia produtiva com mais de 8 milhões de empregos indiretos (OLIVEIRA NETO *et al.*, 2019). No ano de 2018, o faturamento da cadeia têxtil e de confecção brasileira rendeu US \$51,58 bilhões por 1,3 milhão de toneladas fabricadas e 8,9 bilhões de peças de vestuário, o que torna a indústria têxtil no país conhecida internacionalmente como a segunda maior empregadora, a quarta maior produtora e consumidora de denim e a quarta maior produtora de malhas (ABIT, 2018).

A região do Agreste pernambucano possui uma das maiores concentrações de unidades produtivas do país, formando o Arranjo Produtivo Local de Confecções. Os municípios de Santa Cruz do Capibaribe, Caruaru e Toritama são responsáveis por reunir um total de 14.517 unidades produtivas de confecção têxtil, sendo 38%, 24% e 15% do total das unidades de produção têxtil, respectivamente (SEBRAE, 2013).

Apesar da vasta representatividade econômica e social do setor têxtil para a região do Agreste, os processos produtivos desta rede industrial acabam gerando resíduos altamente contaminados pelos produtos químicos utilizados durante as etapas de confecção. No Alto Capibaribe, as cidades detentoras das maiores porções de unidades produtivas têxteis sustentam uma imensa rede de confecção de roupas, demandando expressivas quantidades de água e, ao mesmo tempo, despejando os efluentes não tratados adequadamente nos rios (BRAGA *et al.*, 2015). Como o Agreste está inserido em uma área sujeita à semiaridez e ao déficit hídrico, são comuns os conflitos envolvendo os grupos sociais afetados pelos efeitos negativos dessas ações, assim como é habitual a falta de gerenciamento ambiental acerca dos impactos que a indústria têxtil causa.

3.2.1 Composição do Efluente Têxtil e Problemas Associados

Os processos têxteis envolvem elevado consumo de água, cerca de 200 a 400 litros por quilo de tecido (DASGUPTA *et al.*, 2015), motivando a geração de efluentes altamente contaminados com diferentes resíduos tóxicos.

As etapas mais comumente utilizadas para o processamento em uma indústria têxtil são exemplificadas no Quadro 1. A composição do efluente têxtil depende do tipo de processo utilizado e dos produtos químicos adicionados nessas etapas que são geralmente poluentes orgânicos e, em sua maioria, geradores de coloração

representados pelos inúmeros tipos de corantes utilizados (WIJETUNGA; LI; JIAN, 2010).

Quadro 1 - Etapas comumente utilizadas para um processo produtivo têxtil e os resíduos gerados.

Etapas	Aplicabilidade	Resíduos
Engomagem	Primeira etapa de preparação; agentes de engomagem são adicionados para proporcionar resistência às fibras e minimizar a quebra.	Amido, álcool polivinílico e carboximetilcelulose.
Desengomagem	Remoção do excesso de agentes químicos da engomagem.	Enzimas, ceras e amônia.
Desemulsificação	Remoção das impurezas das fibras usando solução alcalina para decompor óleos naturais, gorduras, ceras e surfactantes, além de emulsificar e suspender as impurezas no banho de limpeza.	Hidróxido de sódio, surfactantes, sabão, óleos e solventes.
Branqueamento	Remoção das cores indesejadas das fibras usando produtos químicos.	Hipoclorito de sódio e peróxido de hidrogênio.
Mercerização	Processo químico contínuo usado para aumentar a capacidade de corante, brilho e aparência das fibras. Uma solução alcalina concentrada é aplicada e uma solução ácida lava as fibras antes do tingimento.	Hidróxido de sódio e outros sais
Tingimento	Adição de cor às fibras, consumindo grandes volumes de água no banho de corante e durante a etapa de enxágue.	Corantes, metais, sal, surfactantes, sulfetos, formaldeídos.
Estonagem	Desgaste das peças têxteis pelo contato entre as peças, materiais abrasivos ou entre as paredes das máquinas.	Argila expandida ou polímeros.
Amaciamento	Suavizar a rigidez dos tecidos com adição de amaciante.	Tensoativos catiônicos, espessantes.

Fonte: A Autora (2021).

Nota: Adaptado de Santos (2005).

As descargas de efluentes têxteis em corpos hídricos afetam severamente a qualidade da água e as comunidades biológicas no local do despejo por se tratar de

um evento de poluição crônica a qual afeta múltiplos níveis tróficos (COLIN *et al.*, 2016). A ocorrência de um estado poluidor está, em parte, associada ao total de sólidos em suspensão de efluentes têxteis que podem originar depósitos de lodo e provocar condição anaeróbica quando as águas residuárias não tratadas são descarregadas no ambiente aquático (HOSSAIN; SARKER; KHAN, 2018).

As águas residuárias advindas do processo de tingimento merecem especial atenção devido à presença de muitos tipos de produtos químicos orgânicos em sua composição, como aminas, álcoois, fenóis, ácidos, fixadores, emulsificantes, conferindo uma certa quantidade de toxicidade ao efluente mesmo após aplicação de algum tipo de tratamento (LIANG *et al.*, 2018).

O impacto dos agentes poluidores nos efluentes têxteis não afeta somente o ambiente aquático, mas já é conhecido que corantes têxteis no solo causam mudanças de composição na comunidade microbiana, implicando que esse tipo de poluente é tóxico para a vida do sistema biológico existente no meio terrestre e pode persistir no solo por muitos dias a semanas (IMRAN *et al.*, 2015).

3.2.2 Corantes Têxteis

Todos os compostos aromáticos absorvem energia eletromagnética, no entanto apenas os que absorvem luz com comprimentos de onda na faixa visível (~350-700 nm) são coloridos (VAN DER ZEE, 2002). Portanto, corantes são constituídos por átomos responsáveis pela cor, os chamados cromóforos do tipo azo (-N=N-), carbonila (-C=O), metino (-CH=) e nitro (-NO₂), e por substituintes doadores ou de retirada de elétrons que causam ou intensificam a cor dos cromóforos, os auxocromos, que são do tipo amina (-NH₃), carboxila (-COOH), sulfonato (-SO₃H) e hidroxila (-OH) (SARAYU; SANDHYA, 2012).

Os corantes são introduzidos no meio ambiente a partir das águas residuárias têxteis as quais são descartadas sem tratamento para remoção adequada desses poluentes. Van der Zee (2002) declara que para julgar a participação relativa das diferentes classes de corantes nos efluentes das indústrias de processamento têxtil, é necessário considerar os dados de consumo de corantes juntamente ao grau de fixação das diferentes classes existentes. Como pode ser observado no Quadro 2, os tipos de corantes listados apresentam grau de perda para o efluente no processo de lavagem das peças, significando que, sem tratamento adequado, as águas residuárias ainda possuirão taxas de corantes suficientes para causar desequilíbrio no meio.

Quadro 2 - Níveis estimados de fixação e perda para diferentes combinações de corante/fibra.

Classe de corante	Fibra	Nível de fixação (%)	Perda para o efluente (%)
Ácido	Poliamida	80-95	5-20
Básico	Acrílico	95-100	0-5
Direto	Celulose	70-95	7-30
Dispersivo	Poliéster	90-100	0-10
Complexo-metálicos	Lã	90-98	2-10
Reativo	Celulose	50-90	10-50
De enxofre	Celulose	60-90	10-40
À tina	Celulose	80-95	5-20

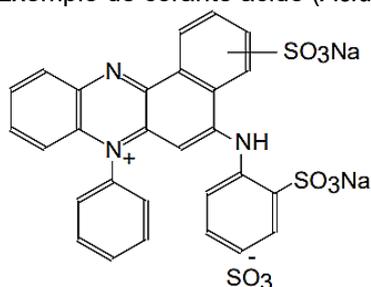
Fonte: Easton (1995).

Estima-se que quase toda a carga orgânica de corantes presentes no meio ambiente dá-se através dos efluentes industriais têxteis (REVANKAR; LELE, 2007). Mesmo com toda revolução industrial e desenvolvimento de tecnologias para tratamento desse tipo de água residuária, Abreu *et al.* (2008) destacam que a maioria das empresas têxteis investem em tratamentos básicos dos seus efluentes para driblar multas aplicadas, deixando de lado a preocupação ambiental.

3.2.2.1 Classificação

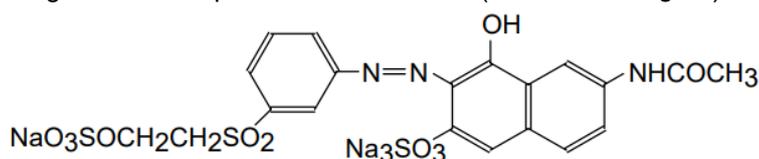
Os corantes são classificados de acordo com a estrutura química ou de acordo com o método utilizado para fixação à fibra têxtil. A seguir são apresentados os principais grupos de corantes (GUARATINI; ZANONI, 2000; VAN DER ZEE, 2002):

- a) Corantes ácidos:** são corantes aniônicos possuidores de um a três grupos sulfônicos o que os tornam solúveis em água. Este tipo é caracterizado pela estrutura química baseada em compostos azo, antraquinona, triarilmetano, azina, nitro e nitroso (Figura 3). O nome refere-se ao pH nos banhos de corantes ácidos. São usados principalmente para tingimento de lã, seda e poliamida sintética.

Figura 3 - Exemplo de corante ácido (*Acid Red 103*).

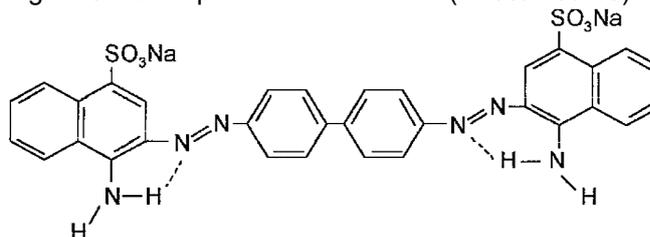
Fonte: Van der Zee (2002).

- b) Corantes reativos:** estes corantes possuem um grupo eletrofílico (reativo) que forma ligação covalente com grupos hidroxila, amino e tióis presentes nas fibras de algodão, lã, seda e *nylon*. Os principais corantes reativos contêm os grupos azo e antraquinona como cromóforos e os grupos clortriazinila e sulfatoestilsulfonila como reativos (Figura 4).

Figura 4 - Exemplo de corante reativo (*Reactive Orange 7*).

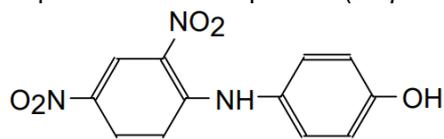
Fonte: Van der Zee (2002).

- c) Corantes pré-metalizados:** são caracterizados pela presença de um grupo hidroxila ou carboxila na posição ortho em relação ao cromóforo azo, formando complexos com íons metálicos (geralmente cromo, cobre, cobalto ou níquel).
- d) Corantes diretos:** são solúveis em água e utilizados para tingir fibras de celulose através de interações de Van der Waals, além de serem considerados corantes aniônicos. Esta classe é caracterizada pela presença de mais de um grupo azo (diazo, triazo, tetrazo etc.) ou pré-transformados em complexos metálicos (Figura 5).

Figura 5 - Exemplo de corante direto (*Direct Red 28*).

Fonte: Guaratini; Zanoni (2000).

Figura 8 - Exemplo de corante dispersivo (*Disperse Yellow 1*).



Fonte: Van der Zee (2002).

- h) **Corantes à cuba:** importante classe de corantes baseada nos índigos, tioíndigoides e antraquinoides, são insolúveis em água e particularmente utilizados para tingimento de fibras celulósicas.
- i) **Corantes de enxofre:** caracterizam-se por compostos macromoleculares com pontes de polissulfetos altamente insolúveis em água. São utilizados para tingimento de fibras celulósicas, com boa fixação, nas cores preto, verde oliva, azul marinho e marrom, apresentando resíduos altamente tóxicos.

3.2.2.2 Corantes Têxteis como Poluentes Emergentes

Os corantes têxteis, atualmente, enquadram-se na categoria de poluentes emergentes pois não foram incluídos em programas de monitoramento, nem em legislação relacionada à qualidade ambiental e a comunidade científica ainda não possui conhecimentos suficientes acerca dos seus reais impactos à natureza e à vida humana, entretanto estão sendo introduzidos constantemente no meio ambiente através das atividades antrópicas (SRINIVASAN; VIRARAGHAVAN, 2010; HORVAT *et al.*, 2012).

A presença de corantes em ambientes aquáticos impede a penetração de luz solar nas camadas mais profundas, o que altera a atividade fotossintética do meio, reduzindo o nível de oxigênio dissolvido, e resulta em efeitos tóxicos sobre a fauna e flora aquática (LALNUNHLIMI; KRISHNASWAMY, 2016). Devida à sua forte persistência, os corantes têxteis são considerados tóxicos, cancerígenos e mutagênicos (CHENG *et al.*, 2018). Corantes como *Disperse Orange 37*, *Disperse Blue 373* e *Disperse Violet 93* foram detectados em rios de regiões brasileiras contribuindo para a mutagenicidade de organismos vivos (CARNEIRO *et al.*, 2010) e corantes como *Disperse Red 60*, *Disperse Red 73* e *Disperse Red 78* induziram alterações em embriões de um tipo de peixe (MEIRELES *et al.*, 2018).

No solo, a principal fonte de corantes é a irrigação de terrenos utilizando efluentes têxteis indevidamente tratados, afetando as propriedades físico-químicas

deste meio (AHMAD; SUSHIL; KRISHNA, 2012). Estudos alertaram que a presença de metais pesados no solo, como níquel, cádmio e cobre, pode estar ligada ao uso excessivo de corantes sintéticos, assim como a grande quantidade de cloretos ofertada pela utilização de elevadas taxas de corantes, causando degradação do solo (KAUR; SHARMA, 2012; MAHAWAR; AKHTAR, 2015).

3.3 O SOLO

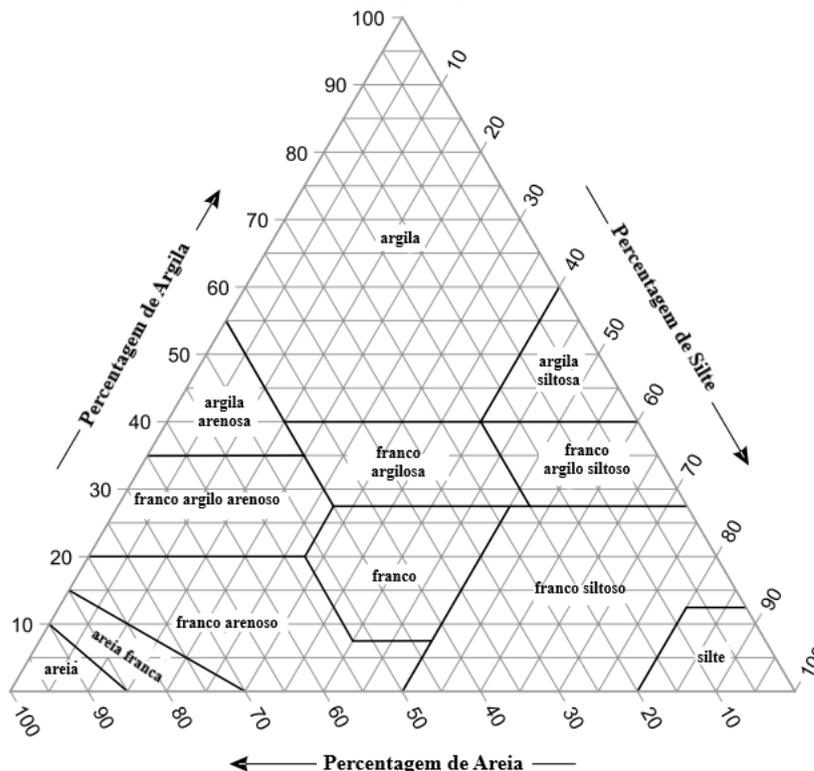
A formação do solo é resultado do intemperismo ou meteorização das rochas, seja por desintegração mecânica, através da ação da água, temperatura, vegetação e vento, ou decomposição química, por meio de oxidação, hidratação, carbonatação e efeitos químicos da vegetação (CAPUTO, 1988). A evolução das características do solo deve ser entendida como uma adaptação ao equilíbrio da camada superficial da litosfera quanto esta é posta em contato com agentes modeladores, produzindo o perfil do solo através da interação com atmosfera, hidrosfera e biosfera (BARISON; ALVARENGA; PONS, 2015).

Segundo Lal e Shukla (2004), a formação do solo inclui três fases principais: sólida, líquida e gasosa. Da fase sólida, os componentes inorgânicos são produtos do intemperismo, como quartzo, feldspato, magnetita, silicatos e minerais secundários; já a matéria orgânica é representada pelos restos de plantas e animais ou até organismos vivos. A fase líquida tem por composição uma solução aquosa de íons, como por exemplo sódio, potássio, magnésio ou cálcio. A fase gasosa é responsável pela presença de ar no meio, com gases como oxigênio, nitrogênio, metano e até ácido sulfídrico.

O solo é, principalmente, um meio poroso, atuando como um filtro bio-físico-químico por meio da degradação, fixação e transformação de substâncias que percolam por este meio, o que permite o avanço até às águas subterrâneas (SOUZA, 2006). Os poros são formados pelo arranjo das partículas sólidas quando estas deixam espaços vazios de diversos tamanhos na matriz do solo, sendo capazes de armazenar líquidos e gases (PREVEDELLO, 1996). Os líquidos, por sua vez, podem apresentar-se na fase móvel, participando do escoamento, ou na fase imóvel, quando não há participação no escoamento, prendendo o líquido nas partículas de solo pelas forças de adsorção molecular, nas bolhas de ar, nos poros bloqueados ou nas armadilhas capilares do solo (CARMO, 2012).

Os solos também são reconhecidos de acordo com o tamanho dos grãos, ou seja, a distribuição da granulometria das partículas. O estudo granulométrico de um solo permite distinguir, em proporções, as partículas de argila, silte e areia, admitindo que o solo seja classificado utilizando o triângulo textural proposto pela Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (USDA, 2017), como apresentado na Figura 9.

Figura 9 - Triângulo textural mostrando as porcentagens de argila, silte e areia nas 12 classes básicas de textura.



Fonte: A Autora (2021).

Nota: Adaptado de USDA (2017).

As características físico-químicas do solo influenciam a solubilidade e disponibilidade de poluentes no meio, contribuindo para a retenção destes. No entanto, apesar da capacidade de imobilidade de agentes poluidores no solo, é possível que esses materiais atinjam a cadeia alimentar dos seres vivos ou sejam lixiviados para corpos hídricos subterrâneos ou superficiais (SOUZA, 2012; GONDIM, 2014).

3.3.1 Características e Atributos Principais do Solo

A seguir, estão listados os principais atributos dos solos utilizados para classificação, recomendações e restrições de uso (CAPUTO, 1988).

- a) **Densidade de partícula:** representa a relação entre massa e volume dos sólidos, dependendo da composição sólida do solo. Torna-se importante para o cálculo da porosidade total.
- b) **Densidade do solo:** é a relação entre a massa de sólidos e o volume total que a massa ocupa, representando o volume do solo com o espaço ocupado por ar e água. Este parâmetro reflete nas características de porosidade do meio que, por sua vez, refletirão nos valores de densidade do solo, geralmente entre 0,9 a 1,5 g/cm³. Baixos valores de densidade do solo favorecem a retenção de água, desenvolvimento de raízes, trocas gasosas e vida microbiana devido ao maior espaço vazio entre as partículas.
- c) **Porosidade total:** esse parâmetro influencia diretamente na velocidade de infiltração da água e outros meios de interação no solo. O arranjo entre as partículas ocorre principalmente em função das manifestações de ações como excessiva mecanização ou uso de máquinas.
- d) **Permeabilidade:** é função da distribuição de poros por tamanho, com variação diretamente proporcional a distribuição dos macroporos. Reflete a facilidade com que gases, líquidos ou outras substâncias podem atravessar o meio.
- e) **Teor de umidade:** é a razão entre o peso da água num certo volume de solo e o peso da parte sólida contida neste mesmo volume.

3.4 TRANSPORTE DE SOLUTOS NO SOLO

O processo de transferência de solutos no solo é regido pelo movimento da água ou pelo fluxo de massa, podendo haver adsorção, absorção pelas plantas ou precipitação quando a concentração excede a solubilidade (HILLEL, 1998). No entanto, os solutos também se dispersam na água, não apenas se movendo com esta, em resposta aos gradientes de concentração, reagem entre si e interagem com a matriz sólida em ciclos de processos físicos e químicos inter-relacionados, podendo sofrer interferências a partir de fatores como acidez, temperatura, composição e concentração da solução do solo (COSTA; ANTONINO; NETTO, 2006).

Dependendo da estabilidade e reatividade química, os solutos podem ser classificados em: i) solutos conservadores, os quais permanecem inalterados física e quimicamente, sem sofrer reações irreversíveis, como cloreto e brometo; e ii) solutos não conservadores, aqueles que sofrem reações irreversíveis, com alteração na sua fase física ou química (LAL; SHUKLA, 2004).

O transporte de contaminantes no solo pode ser descrito de acordo com processos físicos ou químicos a nível microscópico. Os físicos relacionam-se a três formas: i) difusão molecular; ii) convecção/advecção; e iii) dispersão hidrodinâmica. Os processos químicos envolvem diversos fatores e, nesta pesquisa, será abordado apenas o conceito de sorção.

3.4.1 Difusão Molecular

A difusão molecular ocorre devido a diferença de concentração no fluido, ou seja, o soluto tende a passar de um ponto de maior concentração para um de menor concentração, sendo representado pelo sinal negativo na Equação 1, e este processo é regido pela Primeira Lei de Fick (LAL; SHUKLA, 2004):

$$J_d = -D_m \frac{\partial C}{\partial x} \quad (1)$$

Sendo J_d o fluxo de difusão molecular, ou a quantidade líquida de soluto que atravessa um plano da área unitária, D_m o coeficiente de difusão molecular e $\frac{\partial C}{\partial x}$ o gradiente de concentração do soluto.

De acordo com Hillel (1998), a difusão nos solos é um processo relativamente lento e opera em pequenas distâncias, mantendo assim a neutralidade elétrica dos íons. Primeiramente, a fase líquida ocupa apenas uma fração do volume do solo, sendo seu volume igual à porosidade do solo. Em segundo lugar, as passagens dos poros são tortuosas, ou seja, o comprimento real do processo de difusão é significativamente maior se comparado a distância aparente em linha reta; à medida que o volume fracionário disponível para difusão diminui, o comprimento tortuoso do caminho aumenta.

3.4.2 Convecção/Advecção

O transporte convectivo ou advectivo de uma solução dentro de uma matriz do solo é conhecido como movimento passivo com água corrente do solo e, se o processo apresentar apenas transporte convectivo sem difusão, a água e o soluto se moverão na mesma vazão média (LAL; SHUKLA, 2004). Esse processo pode ser descrito matematicamente como um fluxo convectivo de solutos proporcional à sua concentração (HILLEL, 1998):

$$J_c = -c[K(\theta) \frac{\partial H}{\partial z}] \quad (2)$$

Sendo c a concentração de soluto, $K(\theta)$ a condutividade hidráulica do solo em uma umidade θ e H o potencial total.

3.4.3 Dispersão Hidrodinâmica

A dispersão hidrodinâmica é conceituada pelo processo que tende a produzir uma tendência análoga ou sinérgica de misturar e equilibrar as diferenças de concentração ou composição entre diferentes porções do corpo poroso e da solução fluida (HILLEL, 1998). O transporte dispersivo ocorre devido a variações de velocidade na matriz do solo em relação à velocidade média da água nos poros que é máxima no centro do poro ou na interface água/ar e é mínima na superfície da partícula (LAL; SHUKLA, 2004).

Esse processo é determinado pela seguinte equação:

$$D = \lambda v \quad (3)$$

O coeficiente de dispersão é representado por D e está em função da dispersividade (λ) e da velocidade média da água nos poros (v).

3.4.4 Sorção

A sorção é um fenômeno interfacial resultante das forças diferenciais de atração ou repulsão que ocorrem entre moléculas ou íons de diferentes fases (HILLEL, 1998). Os processos de sorção são fundamentais para a modificação do movimento de produtos químicos através do solo, pois os íons ou moléculas dos solutos são ligados às superfícies do sólido (LAL; SHUKLA, 2004).

No processo de sorção, as moléculas da fase líquida são atraídas para a zona interfacial devido a forças atrativas na superfície do sólido, conhecido nesse fenômeno como sorvente (SOUZA, 2006). Oliveira *et al.* (2010) classificam o processo de sorção como um mecanismo fundamental para se determinar o destino dos poluentes no sistema solo-água, já que o solo tem a capacidade de retardar o transporte de contaminantes em seu perfil.

3.5 O PROCESSO DE ADSORÇÃO

A técnica de adsorção refere-se a um processo em que um soluto se acumula na superfície de um sólido, formando um filme molecular ou atômico (EL-NAAS; ALHAIJA, 2011). O material líquido, ou soluto, é chamado de adsorvato e o material que exerce a fase de adsorção é chamado de adsorvente.

Os processos de adsorção são baseados em três mecanismos distintos (DO, 1998): i) mecanismo estérico, que considera os poros do adsorvente com dimensões características, permitindo a passagem de determinadas moléculas; ii) mecanismos de equilíbrio, considerando que os diferentes sólidos acomodam diferentes espécies de adsorvatos; e iii) mecanismos cinéticos, os quais se baseiam nas diferentes difusividades das diferentes espécies nos poros dos adsorventes.

3.5.1 Fatores Intervinentes no Processo de Adsorção

Nascimento *et al.* (2014) evidenciam que os fenômenos de adsorção são resultados de uma combinação de forças envolvidas, estando sujeitas à influência de fatores diversos para o funcionamento adequado deste tipo de procedimento. As propriedades do adsorvente e do adsorvato, a temperatura do sistema, o pH do meio, a área superficial do material sólido, tamanho dos poros, e até mesmo grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente influenciam diretamente o fenômeno de adsorção.

- a) **Área superficial:** é uma característica que tem efeito diretamente proporcional a intensidade de adsorção, pois este é um fenômeno de superfície. Assim, partículas maiores tem menor resistência à difusão, não havendo disponibilidade da superfície interna da partícula para a adsorção.
- b) **Propriedades do adsorvente:** a natureza físico-química do adsorvente é um fator importante devido à capacidade e à taxa de adsorção dependerem da área superficial específica, porosidade, volume específico de poros, distribuição do tamanho de poros, dos grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente e da natureza do material utilizado.
- c) **Propriedades do adsorvato:** o tamanho da molécula do soluto é importante quando a adsorção acontece por transporte intrapartícula. É imprescindível também o conhecimento da polaridade do adsorvato, já que, a depender da carga superficial, o soluto poderá ter mais afinidade com certos tipos de adsorventes.
- d) **Temperatura:** esse fator afeta, principalmente, a velocidade do processo de adsorção. O aumento da taxa de temperatura pode elevar a energia cinética do fenômeno e a mobilidade das espécies do adsorvato. Esse parâmetro pode conduzir mudanças diversas na capacidade de adsorção,

como alteração do estado de equilíbrio, desobstrução de poros no interior da estrutura do adsorvente ou apresentar relação direta com a solubilidade do meio.

- e) **pH**: esse fator determina o grau de distribuição das espécies químicas. O potencial de carga zero é o valor de pH para que a carga líquida do adsorvente seja nula. Para valores de pH inferiores ao ponto de carga zero, a adsorção de ânions é favorecida; para pH superior ao ponto de carga zero, ocorre melhor adsorção de cátions.

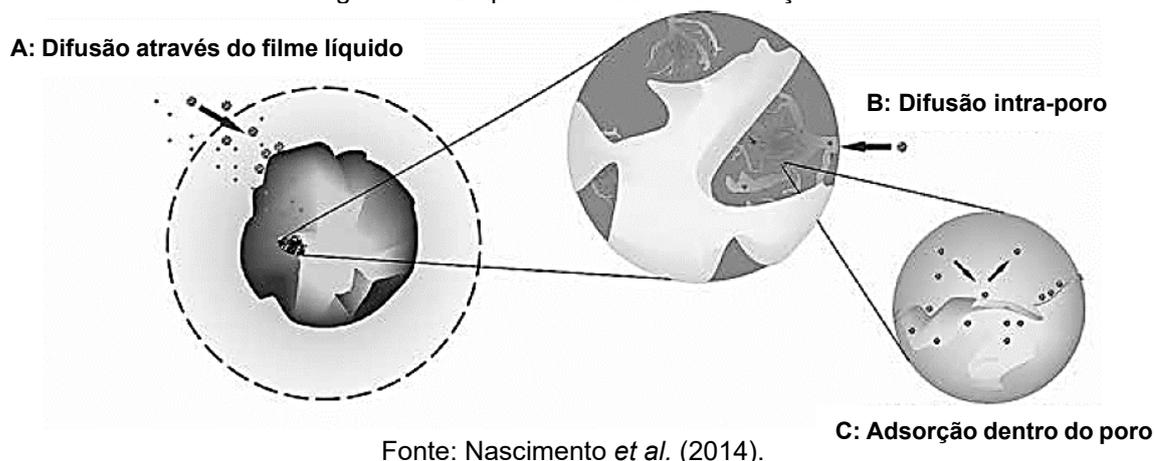
Geralmente, os ensaios de adsorção são realizados em batelada, os chamados ensaios *batch*, pela simplicidade de operação. Para El-Naas e Alhajja (2011), esse processo envolve misturar uma certa quantidade de adsorvente com um lote de fluido que, após um determinado tempo, são separados (por sedimentação, filtração etc.). As principais variáveis envolvidas no procedimento são temperatura, massa do adsorvente, concentração do adsorvato e velocidade de agitação (NASCIMENTO *et al.*, 2014) e os resultados obtidos a partir dessas análises são refinados conforme modelos estabelecidos e divididos em Cinética e Isoterma de adsorção.

3.5.2 Cinética de Adsorção

A cinética de adsorção é demonstrada como sendo a taxa de remoção do adsorvato em relação ao tempo e pode ser conduzida por diferentes etapas, exemplificadas na Figura 10 (NASCIMENTO *et al.*, 2014):

- a) **Transferência de massa externa**: corresponde a transferência das moléculas do soluto para a superfície externa do adsorvente através de uma camada de fluido que envolve a partícula. Essa primeira etapa pode ser comprometida pela concentração do adsorvato e pela agitação.
- b) **Difusão no poro**: é a difusão de moléculas presentes no fluido para o interior dos poros. Esse modelo pode ser empregado por meio de balanço de massa na partícula do adsorvente e na fase fluida, para isso o modelo considera que o adsorvente é feito de material poroso, com partículas esféricas de tamanho uniforme.
- c) **Difusão na superfície**: é o processo de difusão das moléculas adsorvidas na superfície do poro.

Figura 10 - Etapas da cinética de adsorção.



Para investigar o mecanismo de adsorção e as etapas controladoras do processo, modelos cinéticos foram desenvolvidos para testar os dados experimentais. Esses modelos atestam condições ótimas de uma possível aplicação futura do procedimento para remoção de poluentes em escala industrial. Na cinética, são avaliadas informações determinantes da velocidade e o tempo necessário para remover os poluentes, além da quantidade adsorvida no processo.

3.5.2.1 Modelos de Pseudo-primeira e Pseudo-segunda Ordem

O modelo de pseudo-primeira ordem é o mais convencionalmente aplicado na modelagem dos processos de adsorção. É uma análise simples da cinética de adsorção, realizada pela equação de Lagergren baseada na capacidade dos sólidos (LAGERGREN, 1898). Em paralelo, é possível aplicar o modelo de pseudo-segunda ordem em conjunto, comparando-os em relação ao melhor ajuste.

De acordo com Shek *et al.* (2009), o modelo de pseudo-primeira ordem é mais adequado nos primeiros estágios do processo de adsorção, até 20% da adsorção do soluto ser concluída. Após este estágio, as mudanças na concentração do soluto no meio líquido e a redução dos sítios disponíveis para adsorção no adsorvente tornam o modelo menos aplicável. Já o modelo de pseudo-segunda ordem foi derivado a partir de equações químicas e é baseado na quantidade de moléculas do soluto que foi adsorvida pelo adsorvente (SHEK *et al.*, 2009).

3.5.2.2 Modelo Difusão Intra-partícula (Modelo Weber-Morris)

Este modelo considera a difusão intrapartícula como o fator determinante para o processo de adsorção, ou seja, a difusão do filme líquido que cerca o adsorvente é

desprezível e a difusão intrapartícula é a única taxa que controla as etapas do processo de adsorção (WEBER; MORRIS, 1963).

O modelo Weber-Morris não é simples na prática porque envolve vários segmentos de reta para cada equação da reta. Analisando o modelo, este sugere que se o primeiro segmento de reta corta a origem, ou seja, o coeficiente linear é igual a zero, então a difusão intraporo controla o processo. Porém, se o coeficiente apresentar valor diferente de zero o processo é regido por uma difusão intrafilme de espessura atribuída ao coeficiente linear (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

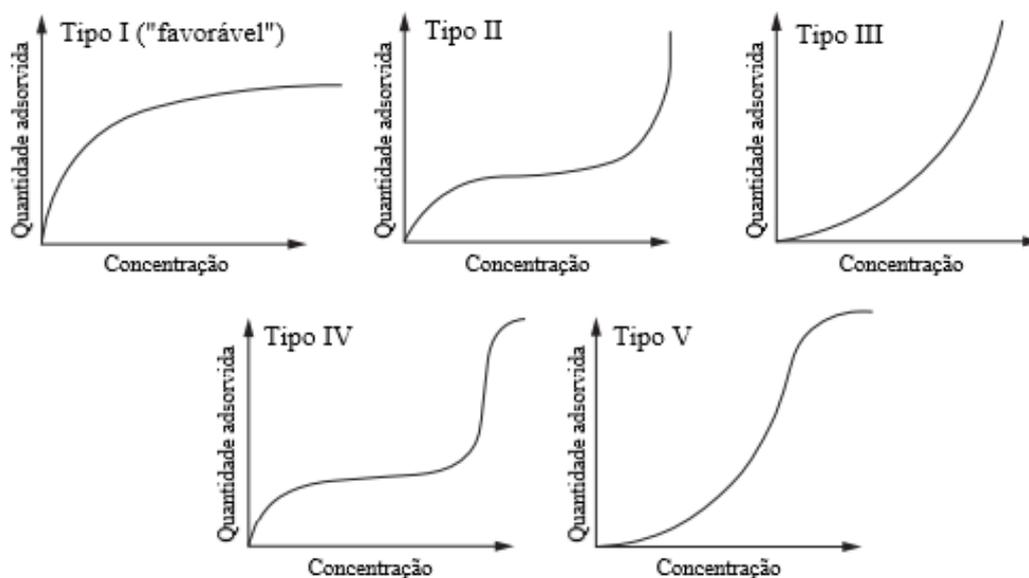
3.5.3 Isoterma de Adsorção

A isoterma de adsorção, ou isoterma de equilíbrio, é um processo na qual uma massa de adsorvente é adicionada em um determinado volume do soluto com diferentes concentrações iniciais conhecidas (NASCIMENTO *et al.*, 2014), obtendo a informação sobre a distribuição do soluto adsorvível entre as fases líquida e sólida para várias concentrações de equilíbrio.

As isotermas de adsorção são tipicamente não-lineares devido à heterogeneidade energética e aos limitados locais ativos do sólido (CHIOU, 2002). Normalmente, os dados da capacidade de adsorção são coletados a uma temperatura fixa a várias concentrações do adsorvato e são plotados como isotérmicas (EL-NAAS; ALHAIJA, 2011).

As isotermas de equilíbrio podem ser classificadas em cinco tipos (BRUNAUER *et al.*, 1940), como mostrado na Figura 11. Segundo Tien (2019), as de Tipo I representam adsorção unimolecular e aplicam-se a adsorventes micro porosos; as isotermas de Tipo II ou Tipo III representam adsorventes caracterizados por uma ampla gama de tamanhos de poros, permitindo que a adsorção se estenda da monocamada para a multicamada e, finalmente, para a condensação capilar; as isotermas de Tipo IV sugerem que a adsorção causa formação de duas camadas superficiais do adsorvido; e as isotermas de Tipo V são encontradas na adsorção desfavorável do vapor de água com carvão ativado.

Figura 11 - Tipos de isotermas de adsorção.



Fonte: A Autora (2021).
Nota: Adaptado de Tien (2019).

Muitos modelos teóricos e empíricos foram desenvolvidos para representar os vários tipos de isotermas existentes, não havendo, atualmente, uma equação única que descreva satisfatoriamente todos os mecanismos e formas representados pelo processo.

3.5.3.1 Isotherma de Freundlich

Esse modelo foi um dos primeiros a equacionar a relação entre a quantidade adsorvida e a concentração do material na solução e pode ser aplicado a sistemas não ideais, em superfícies heterogêneas e adsorção em multicamada (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

O modelo pressupõe que o sólido é heterogêneo e aplica uma distribuição exponencial para caracterizar os vários tipos de sítios de adsorção que possuem diferentes energias adsorptivas (FEBRIANTO *et al.*, 2009).

3.5.3.2 Isotherma de Langmuir

O modelo de Langmuir é uma das equações mais utilizadas para representar o processo da isoterma de adsorção e apresenta os seguintes critérios (NASCIMENTO *et al.*, 2014; TIEN, 2019): i) a adsorção ocorre em locais bem definidos; ii) todos os

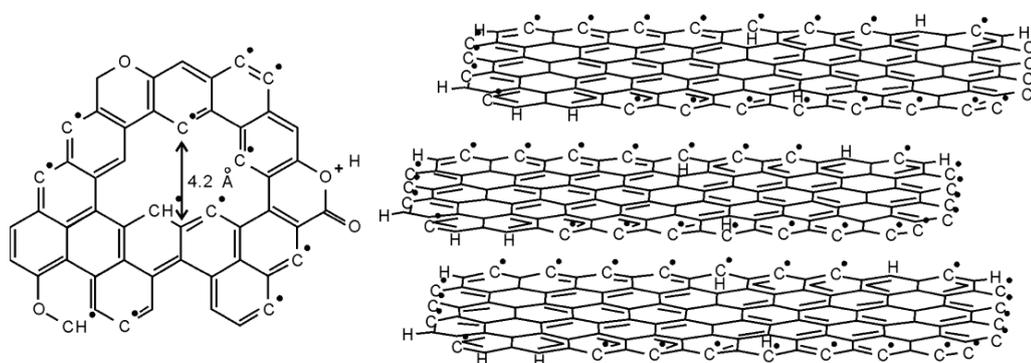
locais de adsorção são os mesmos; iii) cada local acomoda apenas uma molécula adsorvida; e iv) não há interação lateral entre as moléculas adsorvidas.

3.6 BIOCHAR

A origem do biochar está conectada às antigas civilizações ameríndias na região da Amazônia, onde era popularmente nomeado como Terra Preta de Índio e produzido a partir de técnicas de corte e carbonização de biomassas diversas (LEHMANN; JOSEPH, 2009).

O biochar é produzido a partir da pirólise de biomassa com temperaturas em torno de 200 a 900 °C e sua produção é caracterizada pela ausência de oxigênio no processo de aquecimento da matéria prima, produzindo matéria orgânica aromática estável com concentrações de carbono entre 70 a 80% (AHMAD et al., 2014; ANAWAR et al., 2015), como é mostrado na Figura 12. Tipicamente, a temperatura da pirólise lenta para a formação do biochar está em torno de 500 °C, porém esse fator pode variar, dependendo das propriedades desejadas do produto (WEBER; QUICKER, 2018).

Figura 12 - Estrutura molecular do biochar.



Fonte: Bourke *et al.* (2007).

Segundo Shackley *et al.* (2012), o biochar possui propriedades físico-químicas adequadas para armazenamento seguro e de longo prazo de carbono no meio ambiente. Esse material foi fabricado para ser utilizado como aperfeiçoamento das características do solo, com excelente alteração na fertilidade e sustentabilidade deste (GWENZI *et al.*, 2015; BUTNAN *et al.*, 2017).

Além de aprimorar a fertilidade do solo, o biochar é empregado como alternativa para diversas funcionalidades ambientais, a saber: produção de bioenergia (LIU *et al.*, 2017), sequestro de carbono (LI *et al.*, 2016), imobilização de poluentes (MOHANTY

et al., 2014) e mitigação das mudanças climáticas (THERS *et al.*, 2019). O biochar tem sido considerado como um possível substituto do carvão ativado na remediação ambiental e no tratamento de águas residuárias, em consequência do seu baixo custo, abundância de matérias-primas e habilidades de sorção as quais encontram-se no mesmo patamar, ou até acima, do seu antecessor (KEARNS *et al.*, 2014). Dessa forma, o biochar tornou-se um ingrediente com propriedades além das esperadas e, atualmente, atrai atenção para os segredos ocultos de suas qualidades.

3.6.1 Propriedades Predominantes do Biochar

Dependendo das propriedades apresentadas pelo biochar, a eficácia desse tipo de material pode ser alterada para uso em processos de adsorção ou mitigação de impactos ambientais de poluentes diversos. Dessa forma, é importante o conhecimento das principais características do biochar para aplicá-lo de forma mais eficiente no procedimento.

3.6.1.1 Área Superficial e Porosidade

Durante a pirólise da biomassa, microporos são formados pela quebra térmica de celulose, hemicelulose, lignina, gorduras, amido etc., e microporos, altamente variáveis em tamanho, são formados devido à perda de água no processo de desidratação (TAREQ *et al.*, 2019). Uma forma de explicar a presença de poros é reconhecer a possibilidade de vazios dentre de planos hexagonais no biochar (BOUKER *et al.*, 2007).

O tamanho dos poros varia de microporos (<2 nm), mesoporos (2-50 nm) e macroporos (>50 nm), de acordo com o Manual de Símbolos e Terminologia (IUPAC, 1972), sendo a faixa de 2-20 nm uma melhor sugestão como contribuição para a área superficial do biochar e mais influente para absorção de compostos orgânicos (INYANG; DICKENSON, 2015).

A área superficial bem como a porosidade são características influenciadas pela temperatura de pirólise, ou seja, o aumento de temperatura resulta em maior volume de poros e área superficial (LIU *et al.*, 2017). O tipo de matéria prima empregada na queima para fabricação do biochar também afeta a área superficial e a porosidade, como casca de coco ou bambu, produzindo um biochar macroporoso (LEHMANN; JOSEPH, 2009).

3.6.1.2 pH e Carga Superficial

A maioria dos biochars tem pH alcalino, com algumas exceções dependendo do tipo de matéria prima utilizada. A alta temperatura de pirólise fornece mais cinzas ao biochar e decompõe grupos funcionais ácidos, como $-\text{COOH}$ (TAREQ *et al.*, 2019).

A carga superficial é fortemente influenciada pelo pH da solução, ficando carregada positivamente ou negativamente a depender do ponto de carga zero do biochar (TAREQ *et al.*, 2019).

3.6.1.3 Grupos Funcionais

O biochar apresenta grupos funcionais essenciais para a capacidade de adsorção como carboxila ($-\text{COOH}$), hidroxila ($-\text{OH}$), lactônico, amida e amina, e dependem da temperatura de pirólise e da matéria prima utilizada (LIU *et al.*, 2018).

3.6.1.4 Capacidade de Troca Catiônica

É a capacidade que o material tem de reter cátions trocáveis, como Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ e NH_4^+ . Essa propriedade é uma combinação de grupos funcionais de superfície com área superficial e as maiores capacidades de troca catiônica são encontradas em biochar produzido em temperaturas relativamente baixas (WEBER; QUICKER, 2018).

3.6.2 Interações do Biochar com o Solo

As interações entre biochar e solos ocorrem dentro de um curto período de tempo após aplicação (LEHMANN; JOSEPH, 2009). Essas interações são parcialmente governadas pelas condições de umidade e temperatura predominantes no solo (NGUYEN; LEHMANN, 2009), assim como dependem das condições de pirólise utilizadas e do tamanho das partículas do biochar (KUZYSKOV *et al.*, 2009).

Na interação, o biochar passa por um processo de “envelhecimento” induzido pelos minerais presentes no solo, facilitando o desenvolvimento de novos grupos funcionais na superfície do biochar (QIAN; CHEN, 2014). Os minerais podem se prender firmemente às superfícies do biochar ou entrar nos espaços porosos interiores por reações de ligação física e química (REN *et al.*, 2018). Os grupos funcionais presentes no biochar afetam principalmente propriedades essenciais do solo, como capacidade de troca catiônica, pH e retenção de água e nutrientes (GLASER; LEHMANN; ZECH, 2002). Enquanto isso, as propriedades eletroquímicas do biochar

também influenciam a interação com o solo (ZHAO; ZHOU, 2019). Ainda, na interação entre minerais do solo e biochar, é possível a formação de uma fase organometálica presente nas superfícies interna e externa do biochar (ARCHANJO; MENDOZA; ALBU, 2017).

Apesar destes conhecimentos explanados acerca das interações entre biochar e solo, essas relações continuam desconhecidas e não estão claras quanto ao que realmente acontece entre os dois materiais (ZHAO; ZHOU, 2019), sendo um tema bastante recente para a comunidade científica.

4 REVISÃO DE LITERATURA

4.1 ESTUDOS DE CORANTES EM SOLOS

Chaari *et al.* (2019) estudaram dois solos argilosos naturais ricos em esmectita obtidos da região Norte e Sul da Tunísia como adsorvente para corantes aniônico (*Acid Brown 75*) e catiônico (*Basic Yellow 28*). Os autores consideraram o uso das isotermas de adsorção, sendo Langmuir, Freundlich e Sips, e utilizaram volume de 100 mL das soluções de corantes, variando o pH entre 2 a 9, em contato com as amostras de solo por períodos de tempo variando entre 10 a 140 min. O modelo de Langmuir obteve melhor ajuste, com capacidades máximas de adsorção para os corantes BY28 e AB75 de 76,92 e 8,33 mg.g⁻¹, respectivamente. Os autores concluíram, portanto, que esses tipos de solos favorecem a adsorção de corantes catiônicos, sendo dificultoso a adsorção de corantes aniônicos pela presença de esmectita.

Dardouri e Sghaier (2018) avaliaram o uso de solo estratificado, sendo caracterizado por areia, argila e silte, obtido de uma zona industrial da Tunísia como adsorventes para o corante catiônico *Methylene Blue*. Os ensaios de batelada foram avaliados através de isotermas de adsorção, com modelos de Langmuir e Freundlich, variando as concentrações da solução em 0; 5; 6; 10; 14; 20; 25 e 40 mg.L⁻¹ em 0,5 g do solo durante um período de 48 h. Também foi considerada a cinética de adsorção com 1 g de solo para 20 mL da solução de corante com concentração de 150 mg.L⁻¹, utilizando os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem com variação de 0 a 120 min. O modelo de Langmuir foi a melhor representação para a areia, sendo o modelo de Freundlich o que melhor descreveu a adsorção dos solos siltoso e argiloso. O modelo de pseudo-primeira ordem foi o que melhor descreve a adsorção da areia e argila e o modelo de pseudo-segunda ordem foi o melhor ajuste para o solo siltoso.

O estudo proposto por Aktas *et al.* (2017) avaliou a adsorção do corante *Reactive Blue 19* em solo obtido de uma região mediterrânea. Os ensaios de adsorção foram realizados diante dos seguintes parâmetros: pH (1-10), dosagem de solo (2,5-20 g.L⁻¹), concentração inicial da solução de corante (25-100 mg.L⁻¹) e tempo de contato (0-120 min), utilizando amostras de 250 mL de solução. A máxima remoção (86.6%) foi obtida em pH igual a 2, utilizando 10 g.L⁻¹ de dosagem de solo e concentração de solução igual a 25 mg.L⁻¹. Para o tempo de contato, houve remoção máxima em 60 min, permanecendo constante após esse tempo. Dos modelos utilizados, para a

cinética houve melhor ajuste para pseudo-segunda ordem. Para a isoterma, o melhor ajuste foi para o modelo de Langmuir.

O estudo realizado por Dawodu e Akpomie (2016) objetivou a remoção de corante *Acid Yellow 23* usando solo Nigeriano como adsorvente de baixo custo. Para isso, os autores propuseram utilizar uma concentração inicial de 500 mg.L⁻¹ para a solução de corante. Os ensaios de adsorção foram realizados a partir de 0,05 g do solo com 40 mL da solução. O estudo avaliou a variação de pH (2-8), variação de concentração da solução de corante (50; 100; 150; 200 e 250 mg.L⁻¹), dose do adsorvente (0,01; 0,02; 0,03; 0,04 e 0,05 g), tempo de contato (10; 20; 30; 40; 50; 60; 90; 120; 150; 180 e 300 min) e temperatura (300; 313 e 323 K). As isotermas de adsorção foram ajustadas conforme os modelos de Langmuir, Freundlich, Scatchard e Flory-Huggins, enquanto que as cinéticas de adsorção utilizaram os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, equação de Elovich e a forma linear para a equação de Bangham. A máxima adsorção (83,33 mg.g⁻¹) foi obtida em pH igual a 2, tempo de contato igual a 120 min, com 0,05 g de solo e 50 mg.L⁻¹ de concentração da solução. Apesar de todos os modelos utilizados para as isotermas, os de Langmuir e Freundlich, novamente, provaram que são os melhores ajustes para adsorção de corantes em solo, ao passo que o modelo de pseudo-segunda ordem representou melhor o processo de adsorção do AY23 em solo.

A adsorção do corante têxtil *Basic Yellow 1* em sedimentos fluviais obtidos de um rio na região da Eslováquia foi avaliada em estudo publicado por Bachratá *et al.* (2013). Para os ensaios de adsorção em batelada, foram utilizados 20 mL da solução de corante com concentração inicial de 40 mg.L⁻¹, variando o tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato (10; 20; 40; 60; 120; 240; 360 e 1440 min) e pH igual a 7. Houve rápida remoção (40%) do corante nos primeiros 10 min do experimento de adsorção, atingindo equilíbrio após 2 horas do ensaio.

Smaranda, Gavrilesco e Bulgariu (2011) estudaram a capacidade de adsorção de um solo obtido de uma região da Romênia para o corante *Congo Red*. O solo apresentava composições de 32% de argila, 62% de silte, 6% de areia e 3,37% de matéria orgânica. Os ensaios de adsorção também seguiram os processos em batelada: para a cinética, concentrações de 20; 50 e 10 mg.L⁻¹ da solução foram utilizadas em pH natural juntas a 2,5 g de solo a 30 °C, variando períodos de 0 a 45 min; para a isoterma, as concentrações variaram de 20 a 400 mg.L⁻¹ em 2,5 g de solo em um período de 24 h. A velocidade de agitação dos ensaios foi de 150 rpm.

4.2 FATORES INTERVENIENTES NO TRANSPORTE DE CORANTES EM SOLO

O efeito do pH é um dos parâmetros que afeta os ensaios de adsorção. O grau de adsorção de corantes é principalmente influenciado pela carga superficial do adsorvente, que por sua vez é influenciada pelo pH da solução (SAHA *et al.*, 2010). Aktas *et al.* (2017) demonstraram que a dependência desses ensaios com o pH é devido às características de superfície do solo. Para valores baixos de pH a superfície do solo é carregada com íons H^+ e isso acarreta em alta força eletrostática entre a carga positiva do solo e íons negativos presentes em corantes aniônicos (AKTAS *et al.*, 2017).

O ponto de carga zero (p_{cz}) denota o valor do pH quando a carga superficial é zero. Se o pH natural do solo for menor do que o p_{cz} , a adsorção de corantes aniônicos é favorecida e caso o pH for maior do que o p_{cz} , a adsorção de corantes catiônicos é favorecida (CHAARI *et al.*, 2019; DAWODU; AKPOMIE, 2016, BACHRATÁ *et al.*, 2013). Corantes catiônicos serão melhores adsorvidos em ambientes alcalinos, enquanto que corantes aniônicos dão preferência de adsorção para pH ácido (CHAARI *et al.*, 2019).

Corantes como *Basic Yellow x-5GL* e *Basic Red 13* foram mais retidos em pH altos, o que pode ser explicado devido à interação eletrostática desses corantes catiônicos com a carga superficial negativa do adsorvente (LIU *et al.*, 2001). Qu *et al.* (2008) comprovaram a melhor adsorção do corante *Acid Red 14* em condições ácidas em qualquer um dos três solos utilizados no estudo.

Grupos funcionais como carboxila ($-COOH$), hidroxila ($-OH$) ou amino ($-NH_2$) também interferem os processos de retenção para corantes catiônicos, pois esses grupos são caracterizados pela carga negativa sobre o sorvente (BACHRATÁ *et al.*, 2013). Outro grupo influenciador dos processos de adsorção são os grupos de ácido sulfônico ($-SO_3$). Foi relatado que corantes com mais grupos desse tipo em sua estrutura molecular, como o *Brilliant Blue FCF*, têm a tendência a ser menos adsorvidos, possuindo maior mobilidade nos solos (MON; FLURY; HARSH, 2006).

A presença de material orgânico no solo também é fator determinante para os processos de adsorção, pois a presença de matéria orgânica inibe a remoção de corantes têxteis, enquanto que a ausência de conteúdo orgânico no solo incrementa a capacidade de retenção de corantes devido ao enriquecimento das superfícies minerais, oferecendo mais locais de troca iônica participativas na reação (LIU *et al.*, 2001).

Corantes têxteis catiônicos têm mais afinidade com a argila presente nos solos pois suas camadas são carregadas negativamente (ERRAIS *et al.*, 2012), como foi observado para o corante *Remazol Black B* (LAZARIDIS; KEENAN, 2010) e para o corante *Methylene Blue* (DARDOURI; SGHAIER, 2018).

Outro aspecto interveniente é a dosagem de solo utilizada para o experimento de adsorção. Em estudos, a dose de adsorvente não é um fator exclusivo a todos os experimentos de adsorção, podendo haver maior eficiência com a menor ou a maior dosagem de solo. O estudo feito por Aktas *et al.* (2017) alcançou adsorção máxima com 10 g de solo em uma variação de 2,5 a 20 g utilizando 250 mL de solução. Isso pode ser explicado porque uma das menores cargas de solo forneceu locais ativos maiores, sendo que o aumento da utilização de solo pode interferir na agregação das partículas, pois diminui a área superficial total do adsorvente e, conseqüentemente, reduz a eficiência de absorção do corante (AKTAS *et al.*, 2017). Por outro lado, os autores Dawodu e Akpomie (2016) obtiveram máxima eficiência para 40 mL de solução com a maior dosagem de solo escolhida em uma variação de 0,01 a 0,05 g, concluindo que houve incremento de remoção com o aumento da taxa de adsorvente.

Outra propriedade importante é o tempo de contato entre as fases do processo de adsorção. Um bom adsorvente não deve somente representar boa eficiência de adsorção, mas também uma rápida taxa de retenção do poluente (DAWODU; AKPOMIE, 2016). Varlikli *et al.* (2009) observaram que o equilíbrio da concentração da solução de corante era obtido a partir dos primeiros 10 min do experimento e a capacidade de adsorção da areia era maior para corantes catiônicos (75%) do que para corantes aniônicos (21%). Bachratá *et al.* (2013) obtiveram uma rápida sorção nos primeiros 10 min de experimento com o corante *Basic Yellow 1*, porém o equilíbrio só foi alcançado com 2 horas de ensaio. Chaari *et al.* (2019) também obtiveram rápida adsorção em 10 min de ensaio para corantes catiônico e aniônico. Dogan, Karaoglu e Alkan (2009) obtiveram rápida adsorção em 5 min de experimento para os corantes *Maxilon Yellow 4GL* e *Maxilon Red GRL* devido à grande disponibilidade de sítios ativos. O equilíbrio foi atingido em um tempo igual a 150 min.

A concentração inicial do adsorvato também é um fator que afeta a quantidade de moléculas adsorvida pelo adsorvente. Dawodu e Akpomie (2016) afirmam que houve diminuição na porcentagem de adsorção do corante *Acid Yellow 23* quando houve aumento da concentração da solução. Os autores concluem que em baixas concentrações mais moléculas podem ser adsorvidas já que há maiores quantidades

de sítios ativos do solo, saturando-os quando a concentração de corante é incrementada. Por outro lado, Qu *et al.* (2008) afirmam que uma concentração inicial de corante mais alta aumentará o processo de adsorção, como observado que para o corante *Acid Red 14* a máxima remoção aconteceu com a máxima concentração utilizada (800 mg.L⁻¹). Nesse caso, a maior concentração inicial forneceu uma força motriz suficiente para superar todas as resistências de transferência de massa entre as fases líquida e sólida (QU *et al.*, 2008).

4.3 ESTUDOS DE SOLOS COM INCORPORAÇÃO DE BIOCHAR

A utilização de biochar em conjunto a solos para retenção de corantes no meio ambiente é um assunto atual e pouco difundido, o que impossibilitou a busca de estudos sobre o assunto. Dessa forma, a discussão sobre os estudos acerca de solos incorporados em biochar foi pautada sobre pesquisas publicadas em referência ao que ocorre com os dois materiais quando há mistura destes e sobre estudos com abordagem de poluentes diversos, como metais pesados.

A presença de biochar no solo não ocorre apenas como partículas livres, mas pode está concentrada nas frações de matéria orgânica, e pode contribuir ativamente para sua estabilização e a formação de micro agregados (LIANG *et al.*, 2008; BRODOWSKI *et al.*, 2006).

Visto que o biochar é um material altamente microporoso, esse material oferece locais reativos para minerais, nutrientes, carbono e pode se tornar um substrato ativo para muitas interações biogeoquímicas no solo com o tempo (KOOKANA, 2010).

Bian *et al.* (2014) estudaram a capacidade de retenção de solo incorporado em biochar para contaminantes como cádmio e chumbo. A mistura entre o material carbonáceo e o solo deu-se através de porcentagens estabelecidas *in situ* e os materiais permaneceram em contato durante um período de três anos. Os autores constataram mudanças significativas no pH e no carbono orgânico do solo, com aumento desses fatores. Quanto à retenção dos contaminantes, a incorporação de biochar provocou redução da mobilidade dos poluentes no solo durante os anos.

Nazari, Rahimi e Nezhad (2019) estudaram a efetividade da aplicação de biochar em solos ácidos quanto a capacidade de adsorção de cádmio e chumbo. Os autores utilizaram taxa de aplicação de biochar de 4% e um período de incubação da mistura de 60 dias. Com isso, o estudo obteve aumento na eficiência de adsorção relativa a mais de duas vezes comparando o uso de solo apenas.

Chen e Yuan (2011) propuseram misturas de 0,1; 0,5; 1; 2 e 5% da massa de solo para avaliar o processo de adsorção de poluentes agrícolas. Os autores utilizaram ensaios em batelada para efetivar os resultados e obtiveram aumento significativo da capacidade de retenção do poluente quando utilizaram a incorporação de biochar em solo.

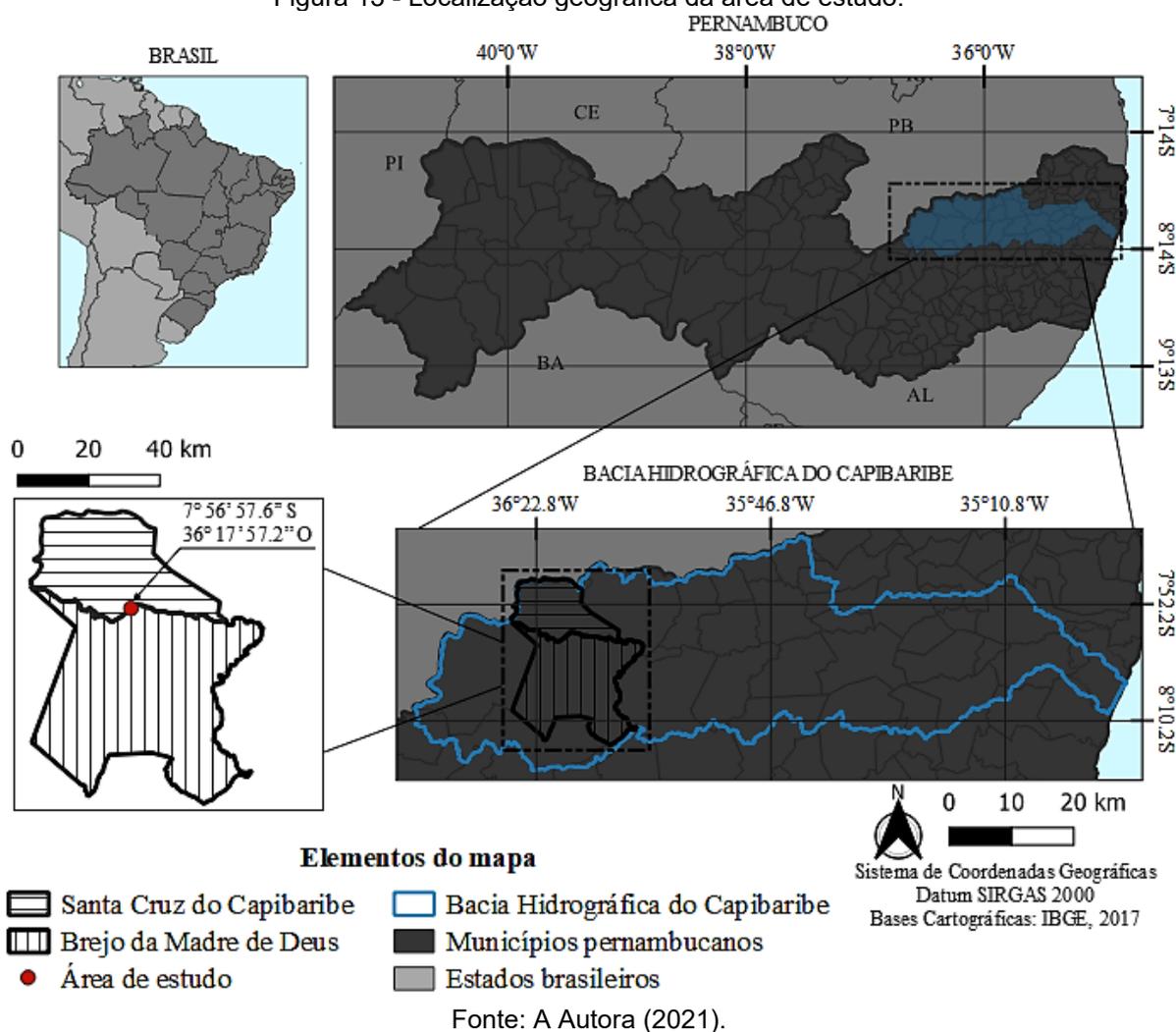
Khan *et al.* (2018) misturaram biochar a solos com diferentes saturações em proporções de 3 a 5% e avaliaram a capacidade de adsorção de cádmio. Os autores concluíram que, em condições saturadas, a incorporação de biochar em solo provocou aumento da capacidade de adsorção (59-71%). O estudo comprovou que a aplicação de biochar contribuiu para o incremento da capacidade de adsorção e que incorporações orgânicas em solos são muito eficazes para imobilização de poluentes.

5 METODOLOGIA

5.1 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

A amostra de solo utilizada para os experimentos foi retirada de uma área inserida no Alto Capibaribe, no trecho do Sítio Poço da Lama, o qual está localizado na divisa dos municípios de Brejo da Madre de Deus e Santa Cruz do Capibaribe (Figura 13), mais precisamente na região rural desta última. A localização geográfica da área de estudo é $7^{\circ}56'57.6''$ S e $36^{\circ}17'57.2''$ O, no leito seco do Rio Capibaribe, estando a aproximadamente 10 km do centro da cidade de Santa Cruz do Capibaribe.

Figura 13 - Localização geográfica da área de estudo.

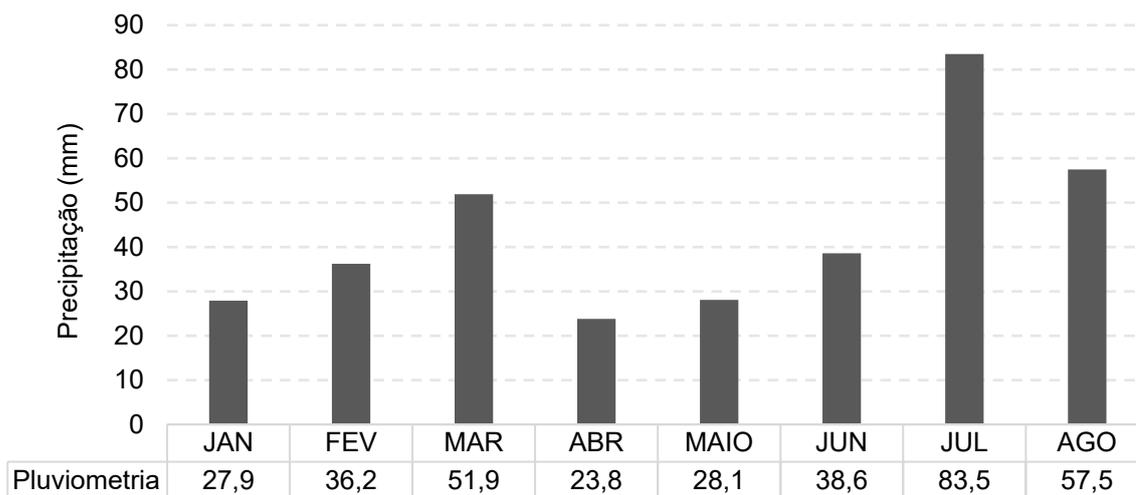


O município de Santa Cruz do Capibaribe está inserido na unidade geoambiental da Depressão Sertaneja, paisagem típica do semiárido nordestino, com relevo predominantemente suave-ondulado, cortado por vales estreitos, vegetação composta por Caatinga Hiperxerófila e clima típico Tropical Semiárido (CPRM, 2005). Geologicamente, a área de estudo está situada sobre a Província Borborema, no

Domínio Hidrogeológico Fissural, com rochas do embasamento cristalino (CPRM, 2005).

O índice pluviométrico da região é de aproximadamente 460 mm por ano (APAC, 2019), representando a pouca pluviosidade do município. A precipitação total durante o primeiro semestre do ano de 2019 é representada pelo Gráfico 1.

Gráfico 1 - Histórico pluviométrico mensal do município de Santa Cruz do Capibaribe no ano de 2019.



Fonte: A Autora (2021).

Nota: Adaptado de APAC (2019).

Santa Cruz do Capibaribe está localizada no Agreste Pernambucano a uma distância de 192 km da capital Recife. De acordo com o último censo demográfico, o município conta com uma população estimada em 87582 pessoas (IBGE, 2019). As principais atividades econômicas predominantes na região são as de indústria e de comércio. Portanto, é a principal cidade do Polo de Confecção do Agreste e segunda maior produtora de confecções do Brasil (SEBRAE, 2013).

5.2 COLETA DO SOLO

A coleta do solo utilizado nesta presente pesquisa deu-se através da iniciativa de um grupo de pesquisa do Departamento de Energia Nuclear (DEN) da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE). Inicialmente, realizou-se a escavação de uma trincheira de 12 metros de comprimento, por 2 metros de profundidade e 5 metros de largura, evidenciada na Figura 14.

Figura 14 - Escavação da trincheira.

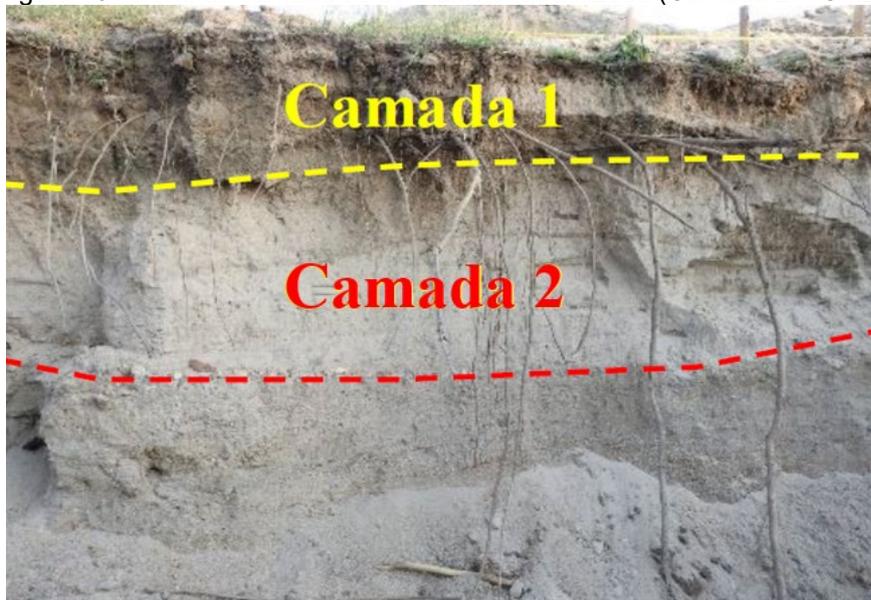


Fonte: Rabelo (2018).

A distribuição granulométrica do perfil do solo aluvionar dividiu-o em quatro camadas de solo de classificações distintas. Para o presente trabalho, foi utilizada apenas a segunda camada do perfil (Figura 15).

Com o auxílio de uma trena, foi possível estabelecer a espessura da camada do perfil. Sendo assim, a Camada 2 (CM2) oscilou de 17 a 81 cm, como especificado por Rabelo (2018).

Figura 15 - Perfil da camada de solo aluvionar utilizada (Camada 2 – CM2).



Fonte: Rabelo (2018).

A escolha da CM2 como material a ser avaliado nesta presente pesquisa é explicada diante de um estudo feito por Alexandre *et al.* (2020) em que a CM2 apresentou capacidade de adsorção do corante DB22 inferior à CM1. Portanto, as aplicações de biochar tornam-se uma forma de melhorar esse desempenho.

5.3 CARACTERIZAÇÃO DA CAMADA DE SOLO ALUVIONAR

As análises de caracterização para a camada do solo aluvionar estabelecidas adiante foram realizadas e publicadas por Rabelo (2018).

5.3.1 Análise Granulométrica

O atributo físico da granulometria (Tabela 1) foi avaliado por meio da aplicação do método do densímetro e determinação da relação silte/argila. O fracionamento da areia foi obtido por peneiramento e as frações de silte e argila determinadas por sedimentação.

Tabela 1 - Distribuição das partículas e classificação da CM2 de solo aluvionar.

		CM2
Distribuição das partículas (%)	Argila	2,34
	Silte	3,52
	Areia	94,14
Classe textural		Areia

Fonte: A Autora (2021).

Nota: Adaptado de Rabelo (2018).

Segundo Rabelo (2018), a análise visual permitiu a identificação de areia na camada e presença de matéria orgânica devido a resíduos de plantas na camada superior.

Conforme analisado por Rabelo (2018), a CM2 apresentou proporção de areia suficiente para classificar o solo como Areia.

5.3.2 pH em Água e em KCl

O pH foi determinado em água e em KCl, conforme estabelece o Manual de Métodos de Análise de Solo (EMBRAPA, 1997). Os resultados, obtidos por Rabelo (2018), são observados na Tabela 2.

Tabela 2 - Determinação do pH em água e KCl da CM2 de solo aluvionar.

		CM2
pH	em Água	6,00
	em KCl	5,48

Fonte: A Autora (2021).

Nota: Adaptado de Rabelo (2018).

Segundo Rabelo (2018), em água, a segunda camada (CM2) apresentou teor fracamente ácido. Este resultado foi maior do que o teor de pH em KCl, induzindo a uma acidez do solo analisado. Rabelo (2018) evidencia que tais resultados corroboram com a salinização da área de estudo por estar inserida em uma região semiárida com altos índices de seca e erosão do solo.

5.3.3 Composição Orgânica

O Carbono Orgânico (CO) foi determinado pelo método de Walkley-Black (WALKLEY; BLACK, 1934) e a Matéria Orgânica (MO) foi calculada multiplicando-se o resultado do CO pelo fator de 1,724 (EMBRAPA, 1997). Os resultados, apresentados na Tabela 3, foram extraídos de Rabelo (2018).

Tabela 3 - Composição orgânica da CM2 de solo aluvionar.

	CM2
Média CO (g.kg⁻¹)	0,97
Média MO (g.kg⁻¹)	1,67

Fonte: A Autora (2021).

Nota: Adaptado de Rabelo (2018).

5.3.4 Capacidade de Troca Catiônica

A análise de Capacidade de Troca Catiônica (CTC) foi efetuada pelo Laboratório de Fertilidade do Solo da Empresa Pernambucana de Pesquisa Agropecuária (IPA), determinando-se as quantidades de bases trocáveis. Os resultados foram elaborados por Rabelo (2018) e mostrados conforme a Tabela 4.

Tabela 4 - Capacidade de Troca Catiônica da CM2 de solo aluvionar.

	CM2
	Ca 0,75
	Mg 1,25
Bases Trocáveis (cmol_c.dm⁻³)	Na 0,62
	K 0,07
	Al 0,00
	H 0,57
S (cmol_c.dm⁻³)	2,70
CTC (cmol_c.dm⁻³)	3,30
V (%)	83,00

Fonte: A Autora (2021).

Nota: Adaptado de Rabelo (2018). S: soma de bases trocáveis; V: saturação por bases.

5.3.5 Análise pelo EDXRF

A amostra da camada do solo aluvionar foi analisada por Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia (EDXRF), uma técnica para quantificar a composição química, sem necessidade de tratamento exaustivo para sua preparação. A presença de óxidos na camada estudada, com concentração em mg.kg^{-1} , é apresentada na Tabela 5.

Tabela 5 - Valores de óxidos a nível de 95% de confiança dos elementos químicos analisados por EDXRF da CM2 de solo aluvionar.

SRM 2709 (n = 8)			
Elementos	Valores Certificados (mg.kg^{-1})	Valores Obtidos (mg.kg^{-1}) CM2	Número (En)
Fe	35000 ± 1100	7928 ± 443	0,957
Pb	18,9 ± 0,5	43 ± 10	0,531
Sr	231 ± 2	494 ± 6	-0,901
Al	75000 ± 600	58802 ± 1847	0,828
Si	296600 ± 2300	416429 ± 11468	0,915

Fonte: A Autora (2021).

Nota: Adaptado de Rabelo (2018).

É possível verificar alto teor de chumbo (Pb) e estrôncio (Sr). Esses contaminantes ambientais são extremamente poluentes e tóxicos, estando ligados à presença de resíduos industriais no solo, provenientes da indústria têxtil pois é uma das atividades econômicas mais representativas na região de estudo, como elucidada Rabelo (2018).

5.4 PRODUÇÃO DO BIOCHAR

O biochar utilizado no presente estudo foi produzido por um grupo de pesquisa da Universidade Federal Rural de Pernambuco (Unidade Acadêmica de Garanhuns). A produção do biochar foi realizada por Lima *et al.* (2018).

A biomassa escolhida para a confecção do biochar foi a borra de café recolhida em cafeterias localizadas na cidade de Garanhuns, sendo posteriormente carbonizada por um período de 10 a 12 h sob condições limitadas de oxigênio, num processo de pirólise lenta, com temperatura máxima de 530 °C em um forno metálico caseiro (LIMA *et al.*, 2018). O produto final obtido é exposto na Figura 16.

Figura 15 - Biochar produzido a partir da borra de café.



Fonte: A Autora (2021).

5.5 CARACTERIZAÇÃO DO BIOCHAR

A caracterização do biochar utilizado foi realizada por Lima *et al.* (2018), sendo avaliada as características químicas e a área superficial específica (ASE) do biochar. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 6.

Tabela 6 - Caracterização do biochar.

	pH	P	Ca	Mg	K	Al	Na	SB	CTC	C	N	C/N	ASE
	1:5	mg.kg ⁻¹	-----cmol _c .kg ⁻¹ -----				----- % -----			----- m ² g ⁻¹ -----			
BC	9,65	311,50	1,56	0,72	2,68	0,00	0,50	5,50	5,56	68,81	4,30	16,00	23,50

Fonte: A Autora (2021).

Nota: Adaptado de Lima *et al.* (2018). SB=Somas de bases, CTC=capacidade de troca de cátions, C=carbono, N=nitrogênio, C/N=relação carbono/nitrogênio e ASE= Área superficial específica.

5.6 PROCESSO DE MISTURA E HOMOGENEIZAÇÃO DO BIOCHAR NO SOLO

A fim de estudar a eficácia do biochar (BC) na retenção do poluente emergente em estudo, o BC foi minuciosamente misturado às amostras da camada de solo aluvionar em taxas estabelecidas.

Primeiramente, uma certa quantidade de biochar foi cuidadosamente macerada com auxílio de almofariz a fim de obter-se um material mais fino que facilitou a homogeneização no solo escolhido (Figura 17).

Figura 16 - Biochar após maceração para mistura em solo.



Fonte: A Autora (2021).

As taxas de biochar escolhidas para a mistura em solo foram de 0,25%, 0,50%, 0,75% e 1,00% da massa de solo, estabelecendo as seguintes composições para os ensaios: CM2+0,25%BC, CM2+0,50%BC, CM2+0,75%BC e CM2+1,00%BC. É importante ressaltar que um estudo prévio considerando porcentagens de 1 a 5% foi feito, porém os resultados alcançados não foram satisfatórios em termos de adsorção, ou seja, essas taxas de BC incorporadas ao solo não obtiveram desempenho positivo em relação à quantidade adsorvida do corante. Dessa forma, taxas menores foram consideradas.

As misturas foram previamente feitas considerando uma certa quantidade da CM2 de solo aluvionar e uma certa quantidade de cada porcentagem do biochar, sendo misturadas manualmente até completa homogeneização.

5.7 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE ADSORVENTE

5.7.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A análise de FTIR foi realizada no Laboratório de Química (LQ) da Universidade Federal de Pernambuco (Centro Acadêmico do Agreste). O equipamento de medição foi o espectrofotômetro de marca *Shimadzu*, modelo *IR Prestige-21* com

Transformada de Fourier. Para a análise, utilizou-se amostra da CM2 bem como as amostras da CM2 com as adições de BC.

Para o ensaio de FTIR, as amostras foram homogeneizadas com KBr e compactadas em formato de pastilha com auxílio de uma prensa. A massa final da pastilha era de 0,4 g, com composição de 0,1% (p/p) de cada amostra e o restante de KBr. Os espectros de transmitância na região do infravermelho foram obtidos no comprimento de onda entre 4000 a 400 cm^{-1} . Os resultados foram avaliados considerando os picos e bandas presentes nas amostras e grupos funcionais existentes na literatura.

5.7.2 pH

Para procedimento da análise de pH, utilizando medidor *Multi* 9310 (marca *WTW*), foi considerada taxa de amostra/água destilada e amostra/KCl de 1:20 ($\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$), sendo, portanto, utilizada 5 g para amostras da camada de solo incorporada em BC e 100 mL de água destilada (EMBRAPA, 1997). A suspensão foi agitada com auxílio de agitador magnético e permaneceu em equilíbrio por um período de 90 minutos, procedendo-se leitura em potencial eletrônico pela imersão do eletrodo na suspensão.

5.8 PONTO DE CARGA ZERO (pcz)

O pcz foi estimado baseado na metodologia empregada pelo Método do Experimento dos 11 Pontos (ROBLES; REGALBUTO, 2004). O experimento foi realizado através do contato das amostras com água destilada em diferentes pH ajustados. Os valores do ponto de carga zero para cada amostra nesse estudo foram utilizados nos ensaios de cinética e isoterma de adsorção.

Inicialmente, adicionou-se 100 mL de água destilada a um Erlenmeyer de 250 mL. Em seguida, adicionou-se 1 g para cada camada de solo e para cada aplicação de biochar. Os onze pontos de pH usados foram 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12, sendo ajustados com adição de soluções de ácido sulfúrico (H_2SO_4 0,1 N) e de hidróxido de sódio (NaOH 0,1 N). O meio contendo as amostras e a solução aquosa foram postos em agitação a 150 rpm em uma incubadora do tipo *shaker* de marca *INNOVA* durante um período de 24 horas em temperatura constante de 25 °C.

Após esse período, as soluções foram filtradas em uma membrana de 0,45 μm de éster de celulose (marca *Milipore*) com auxílio de uma bomba a vácuo e os valores

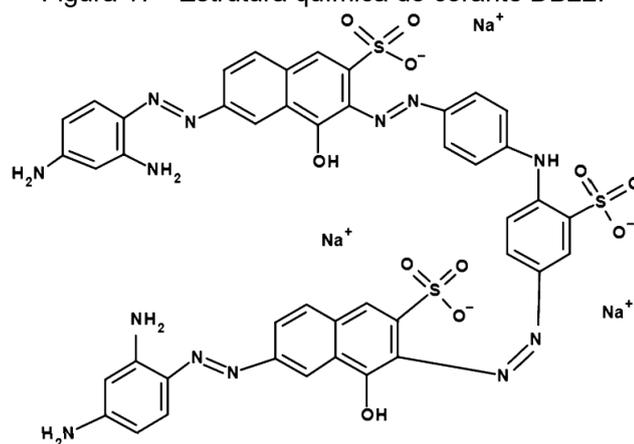
do pH final foram determinados a partir de um pHmetro de bancada. Um gráfico contendo os eixos pH (final) – pH (inicial) versus pH (inicial) foi traçado para identificar o ponto de carga zero.

5.9 PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO DE CORANTE

O corante empregado no tratamento foi o *Direct Black 22*, com estrutura química mostrada na Figura 18, (DB22, C. I. 35435; CAS 6473-13-8) de qualidade comercial, do tipo tetra-azo com fórmula molecular $C_{44}H_{32}N_{12}Na_3O_{11}S_3$ e peso molecular de $1083,97 \text{ g mol}^{-1}$ (AMORIM *et al.*, 2013).

A escolha do corante se deu pelo fato do material ser amplamente empregado nas indústrias têxteis do Arranjo Produtivo Local de Confeccões de Pernambuco (APLCP), segundo Ferraz Jr. *et al.* (2011).

Figura 17 - Estrutura química do corante DB22.



Fonte: Amorim *et al.* (2013).

A solução estoque de corante DB22 foi preparada dissolvendo 65 mg do corante (Figura 19) em 2000 mL de água destilada, mantendo a solução sob agitação com auxílio de um agitador magnético por um período de 15 minutos, o que resultou em uma solução com concentração inicial de $32,5 \text{ mg.L}^{-1}$. As concentrações mais baixas requeridas posteriormente nesse estudo foram preparadas por diluição da solução estoque.

Figura 18 - Pesagem do corante DB22.



Fonte: A Autora (2021).

A solução estoque foi hidrolisada (Figura 20) para simular as condições do banho de corantes, sendo um processo comumente realizado no acabamento têxtil e esta forma é encontrada principalmente em águas residuais têxteis reais. Seguindo as recomendações do fabricante, assim como pôde-se verificar procedimento adotado em Albuquerque *et al.* (2005), a solução estoque teve pH ajustado para $11,00 \pm 0,05$ utilizando NaOH 20% (m/v). O processo seguiu com o aquecimento da solução até $80,00 \pm 10,00$ °C e manutenção desta temperatura por 1 hora. Após o arrefecimento da solução, até a temperatura ambiente, ajustou-se o pH para $5,00 \pm 0,05$ com solução de HCl 30% (v/v).

Figura 19 - Processo de hidrólise para a solução de corante DB22.



Fonte: A Autora (2021).

Com a solução estoque hidrolisada, realizou-se identificação do comprimento de onda correspondente ao pico máximo de absorvância do corante DB22. A absorvância máxima de radiação foi encontrada através de um espectrofotômetro UV/VIS, modelo *Spectroquant Pharo 300* (marca *Merck*), em varredura espectral ao longo da faixa de 190 a 1090 nm.

No comprimento de onda correspondente ao pico máximo de absorvância, foi construída uma curva de calibração para determinação da concentração remanescente do corante DB22, sendo utilizada nos ensaios de adsorção. A curva de calibração foi determinada utilizando as absorvâncias lidas na faixa de concentração compreendida entre 0,0 a 32,5 mg.L⁻¹, distribuída em 7 concentrações de solução feitas a partir da diluição da solução estoque. Com a curva construída, foi possível obter a equação da reta a qual quantificou a concentração final do corante DB22 nos experimentos.

5.10 CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS PARA OS ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Os ensaios de adsorção foram realizados no Laboratório de Química (LQ) com apoio do Laboratório de Engenharia Ambiental (LEA) da UFPE/CAA. Estes ensaios consideraram a solução sintética de corante DB22 com concentração inicial de 32,5 mg.L⁻¹ proposta por Menezes (2016) como parte da composição de um efluente têxtil.

Para as condições experimentais detalhadas a seguir, foram consideradas amostras da camada de solo aluvionar (CM2) e as incorporadas em BC com aplicação das taxas estabelecidas (CM2+0,25%BC, CM2+0,50%BC, CM2+0,75%BC e CM2+1,00%BC). É importante ressaltar que cada amostra estudada foi avaliada separadamente e em triplicata.

Tanto os ensaios de cinética quanto os ensaios de isoterma foram realizados seguindo a proporção amostra/solução (g.mL⁻¹) de 1:10, ou seja, 5 g de cada amostra para 50 mL da solução de corante DB22, sendo acondicionada em frascos *Erlenmeyer* de 250 mL. Esta proporção também foi constatada em trabalhos que avaliaram a dinâmica de sorção entre solos e corantes (AKTAS *et al.*, 2017; DOGAN; KARAOGLU; ALKAN, 2009; QU *et al.*, 2008).

Os experimentos de adsorção utilizaram a técnica de batelada (*Batch*), método que promove o contato entre as moléculas da solução de corante e as amostras por meio da agitação, por isso necessitaram de uma incubadora do tipo *shaker* (marca INNOVA). Ao final de cada ensaio, as suspensões foram coletadas e filtradas

utilizando membranas de 0,45 μm de éster de celulose (marca *MF - Milipore*) em um conjunto de filtração a vácuo, constituído por uma bomba a vácuo (marca *Prismatec*) e um *holder* em policarbonato contendo a membrana filtrante. Após a filtração, foram realizadas medições da concentração final do corante DB22 em cada amostra. Para isso, utilizou-se espectrofotômetro UV/VIS (marca *Merck*) e, com os dados obtidos, foram construídas as curvas correspondentes aos modelos escolhidos para cada ensaio de adsorção.

5.10.1 Cinética de Adsorção

As condições experimentais para a cinética de adsorção consideraram a variação do tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato. Dessa forma, as amostras, acondicionadas nos frascos determinados e em triplicatas, foram mantidas em agitação a 150 rpm e temperatura constante de 25 °C nos intervalos de tempo, em minutos, de 10; 20; 30; 60; 120; 240; 360; 1080; 1440 e 2880.

É importante ressaltar que os intervalos de tempo escolhidos para os ensaios de cinética de adsorção foram adaptados, uma vez que as atividades presenciais em laboratório foram afetadas devido à situação instaurada pela pandemia da COVID-19. Os ensaios, portanto, tiveram que ser realizados em condições limitadas de uso dos laboratórios, não podendo ser feitos ensaios de cinética que durassem 8, 10 ou 12 horas.

5.10.2 Isotherma de Adsorção

As condições experimentais para a isoterma de adsorção consideraram variação na concentração inicial do corante. Portanto, foram estabelecidas, em mg.L^{-1} , as seguintes concentrações: 1; 5; 10; 15; 20; 25 e 32,5. As concentrações mais baixas foram preparadas por diluição da solução estoque.

A agitação e a temperatura da incubadora foram mantidas iguais às do ensaio de cinética: 150 rpm e 25 °C. No entanto, para o tempo de contato, considerou-se os tempos de equilíbrio para cada amostra obtidos nos ensaios de cinética, ou seja, o tempo referente à adsorção máxima de corante na solução.

5.11 MODELAGEM PARA OS ENSAIOS DE ADSORÇÃO

A quantidade residual de corante em cada frasco foi investigada usando espectrofotômetro e a quantidade de corante adsorvido por unidade de adsorvente foi calculada de acordo com a Equação 4:

$$S_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad (4)$$

Sendo:

S_e , a concentração do corante no adsorvente (mg.kg^{-1});

C_o e C_e , as concentrações inicial e final do corante na solução (mg.L^{-1}), respectivamente;

V , o volume da solução de corante (L);

m , a massa da amostra de solo (kg).

Para cada ensaio de adsorção, o valor da regressão linear (R^2) foi usado como parâmetro para verificação do melhor modelo ajustado, ou seja, quanto mais próximo o valor de R^2 estiver de 1, melhor é o ajuste dos modelos propostos para a cinética ou isoterma de adsorção.

5.11.1 Cinética de Adsorção

Para o ensaio de cinética de adsorção, foram utilizadas equações dos modelos cinéticos lineares de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intra-partícula (Modelo Weber-Morris).

A equação do modelo de pseudo-primeira ordem (LAGERGREN, 1898), aplicando as condições de contorno e após integração, é:

$$\log(S_{e1} - S_t) = \log(S_{e1}) - \frac{K_1}{2,303} t \quad (5)$$

Sendo:

S_e e S_t , as quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t (min), respectivamente (mg.kg^{-1});

K_1 , a constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem (h^{-1}), tendo seu valor obtido através do gráfico linear de $\log(S_e - S_t)$ versus t .

A equação do modelo de pseudo-segunda ordem (LAGERGREN, 1898), após integração e linearização, é:

$$\frac{t}{S_t} = \frac{1}{K_2 S_{e2}^2} + \frac{1}{S_{e2}} t \quad (6)$$

O valor de K_2 (h^{-1}) é a constante obtida através do gráfico linear de t/S_t versus t .

A equação do modelo de difusão intra-partícula (WEBER; MORRIS, 1963) fica determinada por:

$$S_t = K_D t^{0,5} + C_D \quad (7)$$

Sendo:

S_t , a quantidade de adsorvato adsorvida na fase sólida ($mg.kg^{-1}$);

K_D , o coeficiente de difusão intra-partícula ($mg.kg^{-1}.h^{-0,5}$);

C_D , a constante relacionada com a resistência à difusão ($mg.kg^{-1}$).

Os valores de K_D e C_D foram obtidos através da inclinação e da intersecção da reta do gráfico linear de K_t versus $t^{0,5}$, respectivamente.

5.11.2 Isoterma de Adsorção

Nesse estudo foram utilizadas as equações de Freundlich e Langmuir para investigar os mecanismos das isotermas no processo de adsorção.

A equação da isoterma de Freundlich (FEBRIANTO *et al.*, 2009), na forma linear, é expressada por:

$$\log(S_e) = \log(K_F) + \frac{1}{n} \log(C_e) \quad (8)$$

Sendo:

S_e , a quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio ($mg.kg^{-1}$);

C_e , a concentração de equilíbrio em solução ($mg.L^{-1}$);

K_F , a constante de capacidade de adsorção de Freundlich ($mg^{1-(1/n)}.kg^{-1}.L^{1/n}$);

$1/n$, a constante relacionada à heterogeneidade da superfície.

Os valores de K_F e $1/n$ foram obtidos a partir do gráfico linear de $\log(S_e)$ versus $\log(C_e)$. A equação forneceu uma inclinação igual a $1/n$ e um intercepto igual a $\log(K_F)$.

A equação da isoterma de Langmuir (LANGMUIR, 1916) é frequentemente rearranjada para formas lineares (ITODO; ITODO; GAFAR, 2010) e apresentada como:

$$\frac{C_e}{S_e} = \frac{C_e}{S_{max}} + \frac{1}{K_L S_{max}} \quad (9)$$

Sendo:

S_e , a quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio ($mg.kg^{-1}$);

C_e , a concentração do adsorvato no equilíbrio ($mg.L^{-1}$);

S_{\max} , a capacidade máxima de adsorção (mg.kg^{-1});

K_L , a constante de interação adsorvato/adsorvente (mg.L^{-1}).

Os valores de S_{\max} e K_L foram obtidos através da plotagem do gráfico C_e/S_e versus C_e . A linha reta comandada pela equação linear possui inclinação igual a $1/S_{\max}$ e interceptação igual a $1/(K_L S_{\max})$.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 ANÁLISE DE FTIR DAS AMOSTRAS

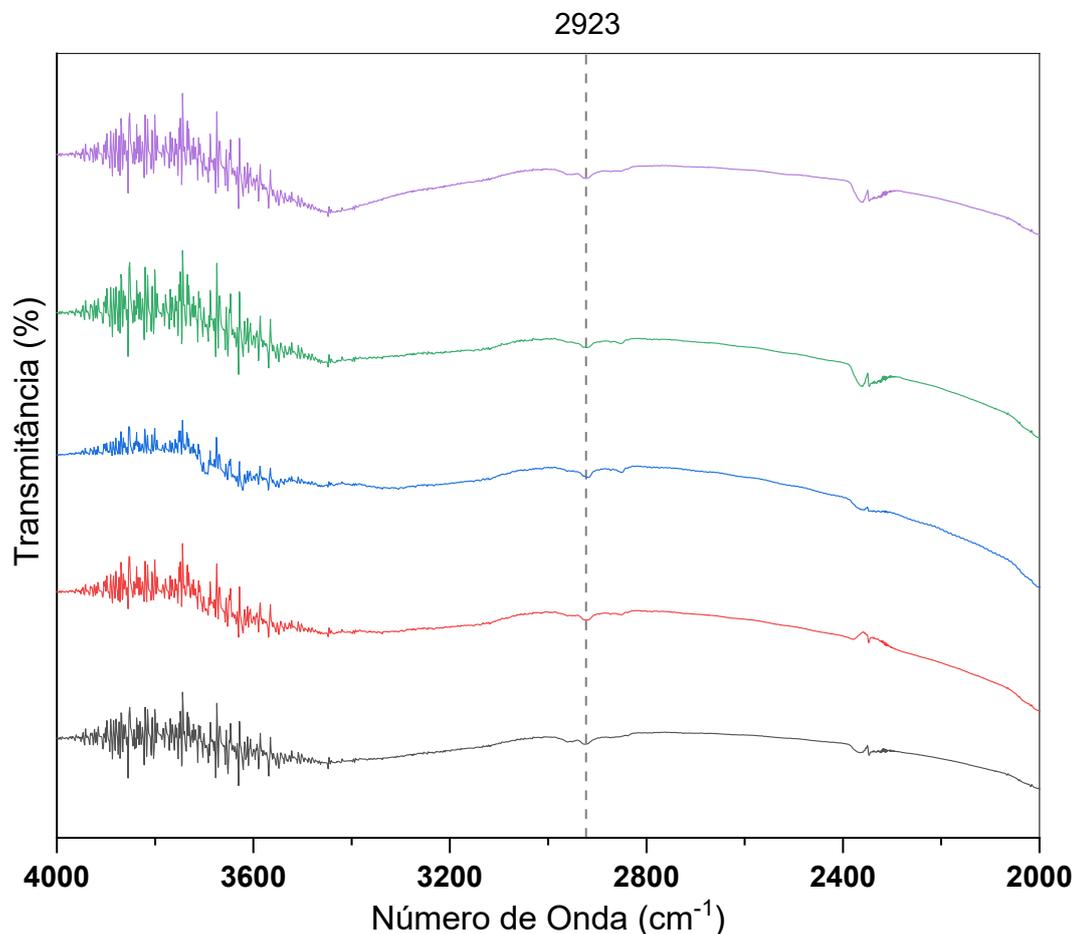
Os espectros de FTIR, correspondentes aos grupos funcionais presentes nas amostras dos adsorventes CM2 e CM2 com adições de biochar, são apresentados nos Gráficos 2 e 3.

Os resultados do FTIR mostraram que há uma variedade de grupos funcionais na superfície dos adsorventes. Os espectros obtidos são praticamente iguais para todas as amostras, visto que as aplicações do BC na CM2 foram em pequenas proporções. Portanto, as diferenças estão entre as intensidades de cada grupo funcional em cada amostra analisada.

A banda de vibração de estiramento fraco em cerca de 2923 cm^{-1} corresponde à vibração de grupos alifáticos simétricos e assimétricos, como CH_3 e CH_2 (SOLOMON *et al.*, 2005; CARDOSO *et al.*, 2012; KHAN *et al.*, 2018; NAZARI; RAHIMI; NEZHAD, 2019), como mostrado no Gráfico 2.

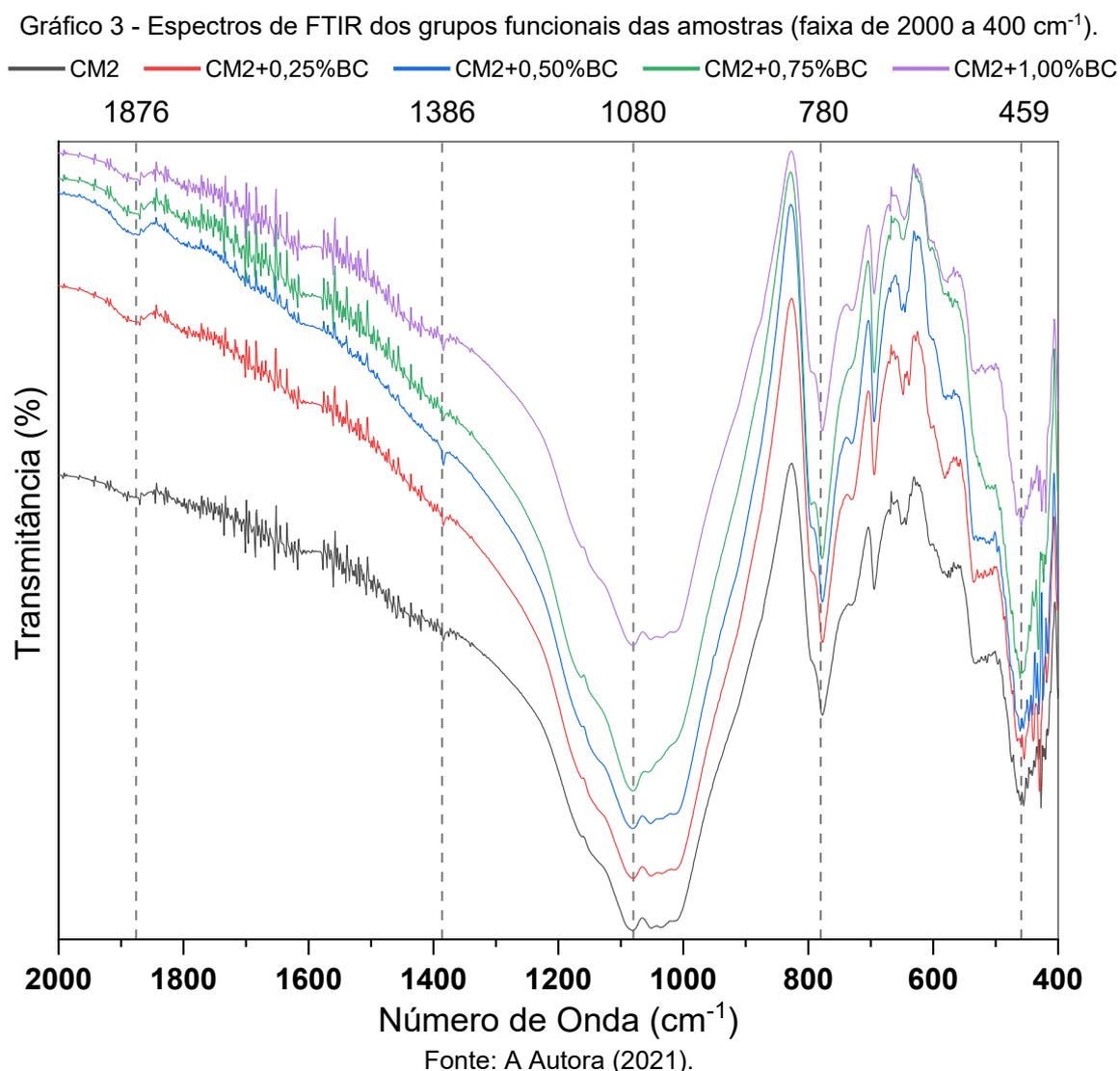
Gráfico 2 - Espectros de FTIR dos grupos funcionais das amostras (faixa de 4000 a 2000 cm^{-1}).

— CM2 — CM2+0,25%BC — CM2+0,50%BC — CM2+0,75%BC — CM2+1,00%BC



Fonte: A Autora (2021).

O grupo $-NH_2$ pode ser observado na banda de 1876 cm^{-1} (CARDOSO *et al.*, 2012), como mostrado no Gráfico 3. Esse tipo de grupo funcional possui carga positiva e a sua presença no adsorvente aumentará a capacidade de troca aniônica (NAZARI; RAHIMI; NEZHAD, 2019). De acordo com os resultados obtidos, a CM2+0,25%BC e a CM2+0,50%BC tem 7,51% e 0,46% a mais desse grupo funcional do que a CM2, respectivamente, ao passo que a CM2+0,75%BC e a CM2+1,00%BC tem 1,69% e 12,56% a menos de $-NH_2$, respectivamente. Esses dados indicam que a menor aplicação de biochar possivelmente terá melhor desempenho de adsorção do DB22, uma vez que esse corante é do tipo aniônico.



O comprimento de onda mostrado na região de 1386 cm^{-1} (Gráfico 3) refere-se à vibração dos grupos C-H de alcanos (NAZARI; RAHIMI; NEZHAD, 2019). O pico correspondente ao comprimento de onda de 1080 cm^{-1} confirma a presença da ligação

C-O com grupo funcional do tipo aromático (SOLOMON *et al.*, 2005; CALVETE *et al.*, 2010; BIAN *et al.*, 2014; NAZARI; RAHIMI; NEZHAD, 2019).

A banda correspondente a 780 cm^{-1} sugere presença do grupo -CH com deformação fora do plano e a banda de 459 cm^{-1} corresponde ao grupo C-C=O com vibração de deformação no plano (QIU *et al.*, 2014), como mostrado no Gráfico 3.

6.2 pH DAS AMOSTRAS

Os resultados para a análise de pH das amostras estudadas estão apresentados na Tabela 7.

Avaliando o comportamento do pH determinado em água e em KCl, percebe-se que os valores são maiores para os verificados em água. De acordo com Ebeling *et al.* (2008), esses resultados são devido ao efeito da solução de KCl a qual induz a troca catiônica graças à maior concentração de íons K^+ , aumentando, assim, a acidez.

Tabela 7 - Determinação do pH em Água e em KCl para as amostras de adsorventes.

		CM2					
		BC	CM2	+0,25%BC	+0,50%BC	+0,75%BC	+1,00%BC
pH	em Água	9,65	6,00	6,58	6,75	7,43	7,78
	em KCl	9,23	5,48	6,40	6,48	6,64	6,70

Fonte: A Autora (2021).

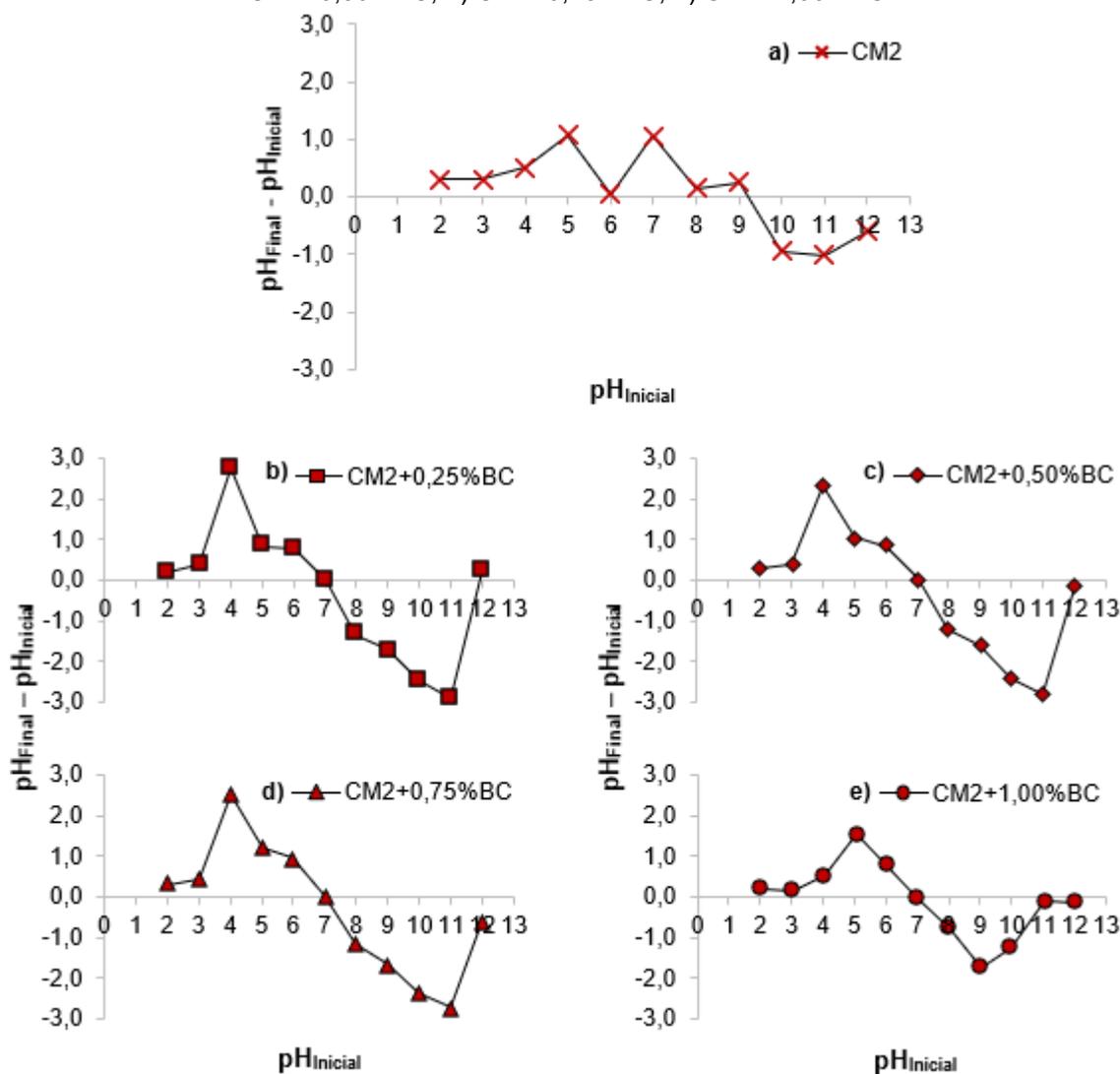
Analisando os resultados de pH para as aplicações de BC, entende-se que o BC foi responsável pelo aumento de pH diretamente proporcional ao acréscimo da quantidade desse material na CM2. Compreende-se que essa relação corrobora o aumento do teor de matéria orgânica no meio (OLIVEIRA; QUEIROZ; SILVA, 2009), visto que o BC é um tipo de biomassa. Vários estudos já comprovaram o aumento de pH com a adição de biochar (VAN ZWIETEN *et al.*, 2010; ZHANG *et al.*, 2020; ZHANG *et al.*, 2021), uma vez que a aplicação de biochar em solo ácido age como efeito de calagem (ISLAM *et al.*, 2021).

6.3 pH DO PONTO DE CARGA ZERO DAS AMOSTRAS

No Gráfico 4 são mostrados os resultados para a análise do pH do Ponto de Carga Zero (pH_{pcz}) das amostras de adsorventes utilizadas nesse estudo. De acordo com esses resultados, percebe-se que a CM2 apresentou pH_{pcz} menor do que as outras amostras de adsorventes. O pH_{pcz} para a CM2 foi igual a $6,00 \pm 0,05$ (Gráfico 4.a), o que corrobora com o valor encontrado por Alexandre *et al.* (2020) utilizando a

mesma camada de solo aluvionar. Comparando o valor de pH (Tabela 7) com o valor do pH_{pcz} da CM2, nota-se que estes resultados são relativamente iguais, podendo indicar baixo potencial de retenção para o corante aniônico DB22. Assim, o mecanismo de adsorção será governado pela interação eletrostática (TAN *et al.*, 2015). Conforme o BC aumenta os valores de pH dos adsorventes, mais sítios de ligação são liberados pela desprotonação de grupos funcionais no solo (LU *et al.*, 2012). Portanto, o BC tende a deixar a superfície do solo menos positiva e mais negativa.

Gráfico 4 - Resultados obtidos para o pH do Ponto de Carga Zero: a) CM2; b) CM2+0,25%BC; c) CM2+0,50%BC; d) CM2+0,75%BC; e) CM2+1,00%BC.



Fonte: A Autora (2021).

Os resultados para as amostras de aplicações (0,25% - 1,00%BC da massa de solo) de BC mostraram que o pH_{pcz} foi de $7,00 \pm 0,05$ (Gráficos 4.b, 4.c, 4.d e 4.e) para todas as aplicações. Comparando os valores de pH (Tabela 7), percebe-se que

a adsorção entre o adsorvente e a solução deve ser maior para as amostras com aplicação de 0,25% e 0,50%, já que seus respectivos pH são iguais a 6,58 e 6,75. Esta afirmação é sustentada pelo fato de que para $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pcz}}$, a superfície do adsorvente torna-se carregada positivamente, favorecendo a adsorção de espécies aniônicas (CHAARI *et al.*, 2019; TAREQ *et al.*, 2019). Consequentemente, a amostra de solo sem aplicação de BC (CM2) deve apresentar menor eficiência de remoção do que as aplicações de 0,25% e 0,50% já que seus valores de pH e pH_{pcz} foram praticamente iguais. As aplicações de 0,75% e 1,00% devem apresentar menor desempenho de adsorção do que a CM2 uma vez que os valores para seus respectivos pH (7,43 e 7,78) foram maiores do que os seus respectivos valores de pH_{pcz} . Dessa forma, a superfície desses adsorventes torna-se carregada negativamente, dificultando a adsorção do corante aniônico. Além disso, as interações BC-minerais do solo são favorecidas pela oxidação parcial do BC, contribuindo para o fornecimento de cargas superficiais negativas (BRODOWSKI *et al.*, 2006).

Para dois tipos de solos arenosos (San Joaquin e Norfolk) com aplicação de biochar a 20% (m/m), Uchimiya *et al.* (2011) comprovaram que a adsorção de cobre foi mais satisfatória para a amostra que apresentou pH maior que o pH_{pcz} (San Joaquin), posto que o metal é catiônico. A outra amostra de adsorvente apresentou resultados de pH muito próximos, havendo menor eficiência de remoção do contaminante.

Portanto, o pH_{pcz} , bem como o pH do solo, mudaram após a adição das porcentagens de biochar, o que foi atribuído ao efeito tamponante do composto (CHEN *et al.*, 2018).

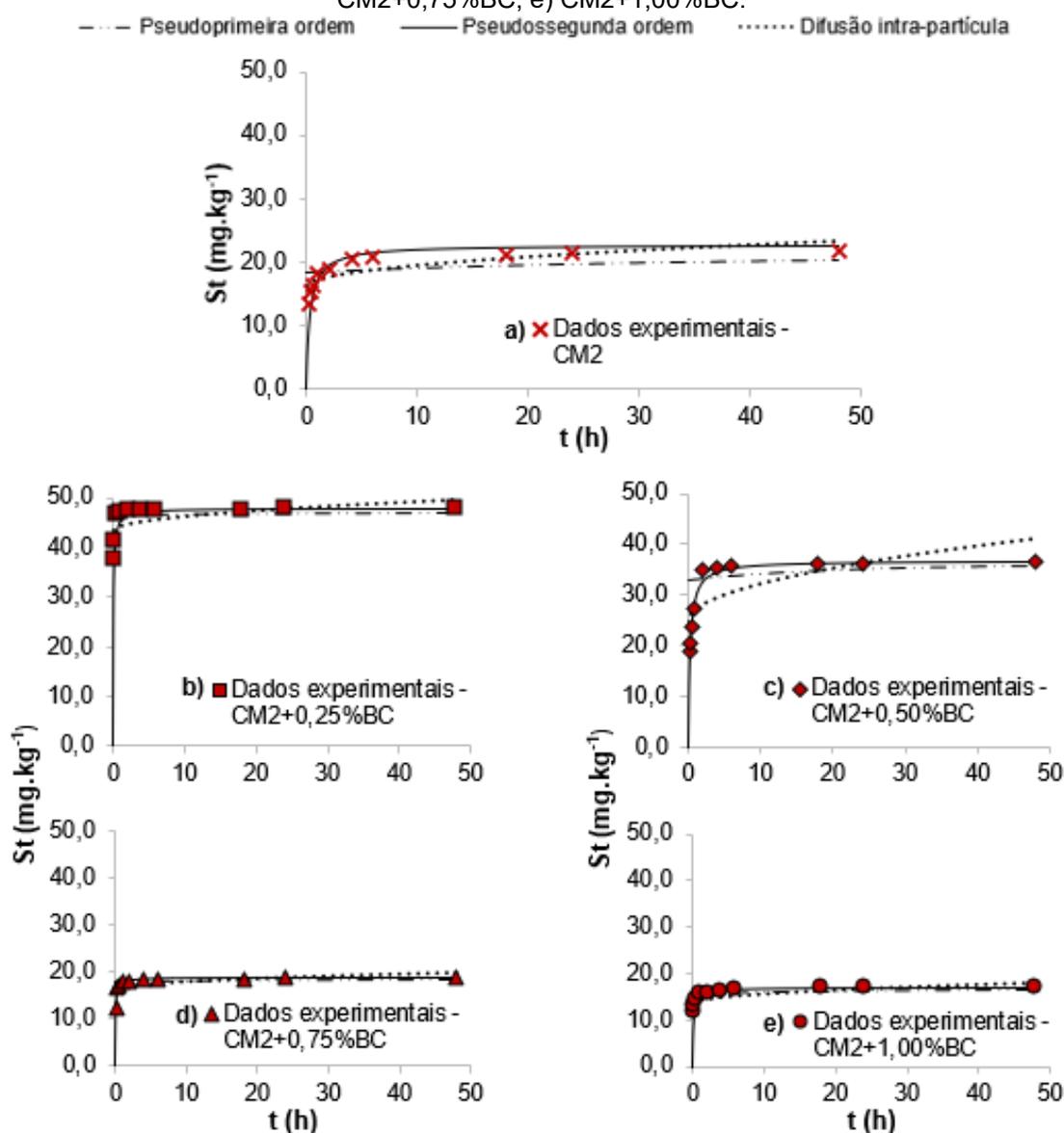
6.4 ESTUDO DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Os resultados dos ajustes aos modelos de cinética são mostrados no Gráfico 5. A CM2 atingiu equilíbrio cinético em 4 horas, como observado no Gráfico 5.a, tendo adsorvido aproximadamente 20 mg.kg^{-1} do corante DB22. Para o mesmo solo utilizado neste estudo, Alves *et al.* (2020), avaliando a adsorção do corante *Remazol Black B*, obtiveram máxima adsorção de $21,7 \text{ mg.kg}^{-1}$ em um tempo de equilíbrio de 10 horas.

Pela expressiva proporção de areia em sua composição (94,14%), o espaço entre os grãos da CM2 é maior e, portanto, a afinidade entre adsorvente e solução é dificultada pela baixa capacidade de adsorção desse material, possibilitando uma maior lixiviação do contaminante entre a matriz sólida.

Como evidenciado nas análises de pH e pH_{pcz} , a aplicação de 0,25% de BC foi a amostra que obteve melhor desempenho de adsorção (Gráfico 5.b), tendo adsorvido uma quantidade de aproximadamente 47 mg.kg^{-1} em 1 hora. A amostra de CM2+0,50%BC adsorveu quantidade equivalente a 35 mg.kg^{-1} (Gráfico 5.c) em um tempo de equilíbrio de 2 horas. As amostras de CM2+0,75%BC (Gráfico 5.d) e CM2+1,00%BC (Gráfico 5.e) adsorveram quantidades equivalentes a 18 e 16 mg.kg^{-1} , respectivamente, em 1 hora.

Gráfico 5 - Ajustes para os modelos de cinética: a) CM2; b) CM2+0,25%BC; c) CM2+0,50%BC; d) CM2+0,75%BC; e) CM2+1,00%BC.



Fonte: A Autora (2021).

Os cenários cinéticos para as amostras estudadas demonstraram que, inicialmente, há rápida adsorção. Mesmo nos estágios iniciais (10, 20 e 30 minutos),

não há tanta disponibilidade de sítios vazios nos adsorventes e, por isso, os tempos de equilíbrios para os adsorventes foram baixos. Nesses estágios em que há menor disponibilidade de sítios ativos, a adsorção ocorre por fixação e, eventualmente, saturação da matriz sólida, atingindo o equilíbrio (DAWODU; AKPOMIE, 2016). Cenários similares foram reportados por outras pesquisas (DOTTO *et al.*, 2012; BANERJEE; CHATTOPADHYAYA, 2017).

Os parâmetros encontrados para os ajustes aos modelos cinéticos são evidenciados pela Tabela 8.

Tabela 8 - Parâmetros para cinética de adsorção dos ajustes Pseudo-primeira ordem, Pseudo-segunda ordem e Difusão intra-partícula.

Adsorventes	Capacidade de sorção	Taxa de sorção	Coefficiente de determinação
Pseudo-primeira ordem			
	S_{e1} (mg.kg⁻¹)	K₁ (h⁻¹)	R²
CM2	18,8166	0,0329	0,1240
CM2+0,25%BC	46,6780	0,0221	0,0468
CM2+0,50%BC	33,1678	0,0534	0,2093
CM2+0,75%BC	17,9621	0,0272	0,0781
CM2+1,00%BC	15,5545	0,0458	0,3258
Pseudo-segunda ordem			
	S_{e2} (mg.kg⁻¹)	K₂ (mg.h⁻¹.mg⁻¹)	R²
CM2	20,9974	0,1254	0,9998
CM2+0,25%BC	45,045	0,3360	1,0000
CM2+0,50%BC	32,7332	0,1064	0,9999
CM2+0,75%BC	17,5747	0,7891	1,0000
CM2+1,00%BC	15,8479	0,3816	1,0000
Difusão intra-partícula			
	S_{eD} (mg.kg⁻¹)	K_D (mg.kg⁻¹.h^{-0,5})	R²
CM2	18,2462	1,0446	0,6453
CM2+0,25%BC	44,434	0,8610	0,3075
CM2+0,50%BC	27,9731	2,4092	0,5399
CM2+0,75%BC	16,7551	0,5111	0,3170
CM2+1,00%BC	14,7190	0,6152	0,5610

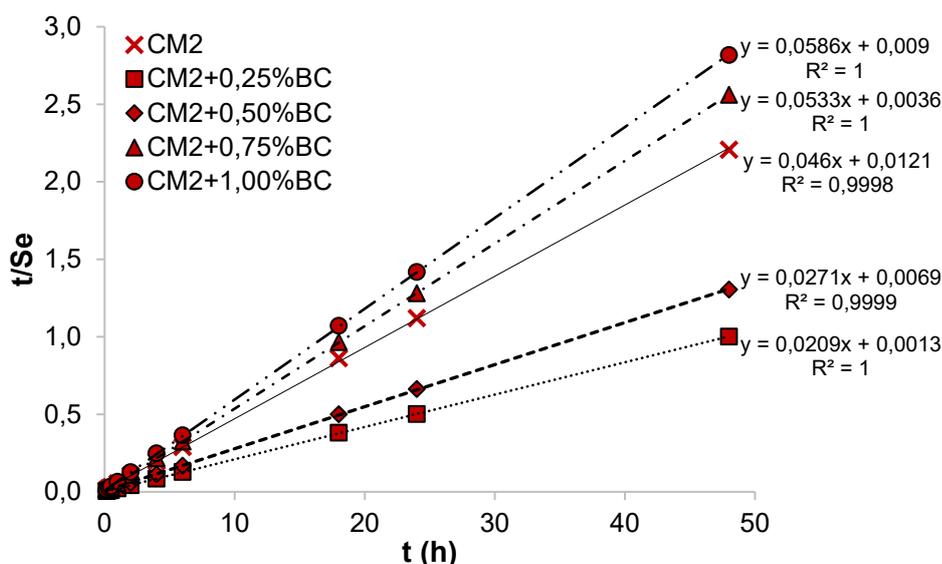
Fonte: A Autora (2021).

De acordo com o coeficiente de determinação de cada modelo, fica evidente que o modelo de pseudo-segunda ordem foi o melhor ajuste ($R^2 > 0,95$) para descrever os dados experimentais da cinética em todas as amostras. Estes valores são concordantes com os encontrados por Bogusz, Oleszczuk e Dobrowolski (2019) em estudo o qual avaliava o efeito do biochar em solos para adsorção de contaminantes. Os autores obtiveram coeficientes de determinação entre 0,998 e 1,000.

Os coeficientes de determinação para os modelos de pseudo-primeira ordem e difusão intra-partícula foram muito baixos (entre 0,0468 a 0,3258 e entre 0,3075 a 0,6453, respectivamente), sendo desconsiderados para a discussão.

A aplicabilidade do modelo de pseudo-segunda ordem para descrever a cinética de adsorção do corante DB22 nas amostras de adsorventes utilizadas é validada pela linearidade do gráfico t/Se versus t mostrada no Gráfico 6.

Gráfico 6 - Ajuste ao modelo de pseudo-segunda ordem para as amostras de adsorventes.



Fonte: A Autora (2021).

6.5 ESTUDO DA ISOTERMA DE ADSORÇÃO

Considerando que os ensaios de cinética comprovaram que a aplicação referente a CM2+0,25%BC obteve melhor desempenho entre as avaliadas, para o estudo da isoterma de adsorção utilizou-se essa amostra para comparação com a CM2 sem aplicação de BC. Com o estudo da cinética, também foi possível obter os tempos de equilíbrio para cada amostra, sendo 4 horas para a CM2 e 1 hora para a CM2+0,25%BC.

Os parâmetros para as modelagens das isotermas de adsorção consideradas são mostrados na Tabela 9. A partir desses resultados, é possível constatar que os ajustes foram satisfatórios ($R^2 > 0,90$). No entanto, o modelo de Langmuir deve ser desconsiderado uma vez que os valores de K_L para ambos os adsorventes utilizados foram negativos (-0,0180 para a CM2 e -0,0135 para a CM2+0,25%BC). Segundo Amosa *et al.* (2016), os valores negativos ou próximos de zero não possuem significado físico válido, sugerindo que o modelo não seguiu os pressupostos estabelecidos e, portanto, não se aplica aos dados experimentais medidos. Dessa forma, a energia de ligação entre adsorvente e adsorvato é baixa, ou seja, a sorção é facilmente revertida. Portanto, o modelo que melhor descreve o processo de adsorção entre os adsorventes e o corante DB22 é o modelo de Freundlich, em razão dos valores de R^2 serem maiores do que os do modelo Linear.

Tabela 9 - Parâmetros para isoterma de adsorção dos ajustes Linear, Freundlich e Langmuir.

Modelo de ajuste	Parâmetros	CM2	CM2+0,25%BC
Linear	K_d	0,9089	1,067
	R^2	0,9313	0,9534
Freundlich	K_F ($L \cdot kg^{-1}$)	0,0671	0,3069
	n_F	0,5699	0,7271
	R^2	0,9804	0,9792
	K_L ($L \cdot kg^{-1}$)	-0,0180	-0,0135
Langmuir	S_{mL}	-22,3000	-49,6148
	R^2	0,9601	0,9830

Fonte: A Autora (2021).

Alexandre *et al.* (2020), utilizando mesmo tipo de solo (CM2) e mesmo tipo de corante têxtil (DB22), obtiveram valor de K_L igual a 0,000067. Os autores concluíram que a energia de ligação entre solos arenosos e corantes têxteis é fraca, indicando alta mobilidade.

A aplicação de BC não foi suficiente para reverter essa situação. No entanto, esse tipo de circunstância já foi avaliado em outras pesquisas. O estudo realizado por Nazari, Rahimi e Nezhad (2019), o qual avaliava a aplicação de diferentes tipos de biochar em um solo ácido para remoção de metais pesados, também considerou o modelo de Freundlich com melhor habilidade para descrever o processo de adsorção, uma vez que os valores de K_L eram baixos (0,01 para cobre e 0,0036 para cádmio).

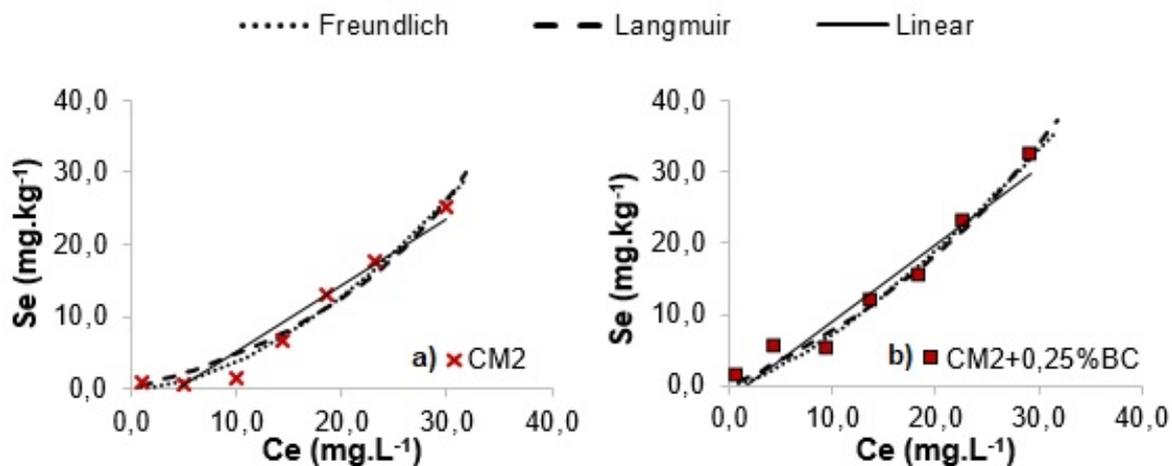
Sobre este mesmo aspecto, estudos para imobilização de crómio (RAFIQUE *et al.*, 2021) e fósforo (MAHMOUD *et al.*, 2020) obtiveram valores de K_L entre 0,06-0,19 e 0,012-0,569, respectivamente.

Estes baixos valores para Langmuir possivelmente sugerem que o modelo não é bem aplicável pelo fato deste descrever a adsorção em camada única e aceitar estruturas uniformes para os adsorventes. Posto que o BC se configura como um material extremamente diversificado em sua estrutura porosa, o modelo de Freundlich deve ser levado em consideração já que este descreve processos de adsorção em multicamadas e é mais adequado para superfícies heterogêneas.

No modelo de Freundlich, os valores para n_F indicam a intensidade de sorção entre adsorvente e solução (sendo $n_F > 0,5$ a adsorção será favorável), ao passo que os valores para K_F descrevem a capacidade de adsorção do adsorvente (KHAN *et al.*, 2018). Ainda da Tabela 9, nota-se que os valores de n_F foram maiores que 0,5 (0,5699 para a CM2 e 0,7271 para a CM2+0,25%BC). Os valores de n_F para a aplicação de BC mostraram-se maiores do que a amostra de solo, sugerindo que a adição contribuiu significativamente para a melhoria na adsorção. Neste mesmo sentido, o valor de K_F para a amostra da CM2+0,25%BC foi maior ($K_F = 0,3069$), confirmando que essa aplicação mostra melhores resultados de retenção do contaminante.

No Gráfico 7 são mostrados os ajustes para as isotermas consideradas nessa pesquisa. Observando o formato das isotermas, percebe-se que estas são do Tipo III, de acordo com a classificação de Brunauer *et al.* (1940). Esta representação sugere que os adsorventes utilizados são caracterizados pela diversidade no tamanho de poros, motivando a adsorção em multicamada (TIEN, 2019). Portanto, as isotermas mostram que a adsorção inicial, em concentrações iniciais menores, é baixa e aumenta com o número de moléculas adsorvidas. Para Giles *et al.* (1960), esse tipo de isoterma demonstra baixa afinidade entre adsorvente e soluto.

Gráfico 7 - Ajustes para os modelos de isoterma: a) CM2; b) CM2+0,25%BC.



Fonte: A Autora (2021).

Pela distribuição dos pontos experimentais para os adsorventes analisados, percebe-se nos pontos de concentrações mais altas que há uma tendência ao equilíbrio dos sítios de sorção, ou seja, há forte indicação de que os adsorventes já tenham esgotado a capacidade de retenção do contaminante pelos sítios de sorção.

7 CONCLUSÃO

Diante dos resultados expostos e discutidos, conclui-se que o melhor modelo para a cinética de adsorção foi o de Pseudo-segunda ordem ($R^2 > 0,95$). Para a isoterma de adsorção, o modelo que melhor descreveu o processo foi o de Freundlich ($R^2 > 0,95$), posto que este é mais adequado para superfícies heterogêneas.

Uma vez que a aplicação de 0,25% de BC apresentou melhor desempenho em relação à cinética dentre as outras aplicações, somente essa amostra foi considerada para a análise de isoterma em comparação à CM2. Dessa forma, o tempo de equilíbrio para a CM2 foi de 4 horas e para a CM2+0,25%BC foi de 1 hora. A aplicação de 0,50% apresentou tempo de equilíbrio igual a 2 horas. Já as aplicações 0,75% e 1,00% apresentaram tempos de equilíbrio equivalentes a 1 hora.

A camada de solo aluvionar possui baixa afinidade de adsorção com o DB22 uma vez que os espaços entre seus grãos são maiores. Além disso, os valores para pH e pH_{pcz} são equivalentes. Com o aumento do pH das amostras diretamente proporcional às aplicações de BC, o estudo conclui que as interações eletrostáticas são responsáveis pela desprotonação dos adsorventes. Isso significa que a carga superficial dos adsorventes se torna mais negativa, dificultando o processo de adsorção, uma vez que o corante é do tipo aniônico. Porém, a relação entre pH e pH_{pcz} demonstrou que os melhores desempenhos das aplicações seriam as de 0,25% e 0,50%. Para essas aplicações, os valores de pH foram menores do que os resultados de pH_{pcz} , incentivando a superfície destes adsorventes tornarem-se positivas.

Por fim, há forte recomendação do uso de biochar em incorporação a solos como forma de adsorção de poluentes emergentes do tipo corantes têxteis. Salienta-se que o biochar é um adsorvente de fácil produção e barato. Posto que a menor porcentagem de aplicação apresentou desempenho duas vezes maior que a camada de solo sem adição de biochar, fica evidente que o custo para esse tipo de procedimento é baixo.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Considerando as dificuldades impostas pela pandemia da COVID-19, dificultando o acesso a laboratórios, bem como total interrupção das atividades por um longo período, e, ainda assim, a falta de alguns equipamentos para realização de outros tipos de metodologia, ficam aqui registradas sugestões para trabalhos futuros:

- Estudar a influência de diferentes pH para a solução de corante, a fim de avaliar se há variação considerável no processo de retenção do contaminante;
- Utilizar outros tipos de corantes, sendo aniônicos ou catiônicos, para que haja uma maior abordagem sobre a interação entre solos incorporados em biochar e esse tipo de poluente;
- Considerar alguma metodologia para a ativação do biochar como forma de melhorar o desempenho deste no processo de adsorção de corantes aniônicos;
- Avaliar o transporte do poluente através de ensaios de colunas de solo, a fim de se obter um resultado mais apurado da adsorção em baixas velocidades de fluxo.

REFERÊNCIAS

ABIT. **Perfil do Setor**, 2018. Disponível em: <https://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor>. Acesso em: 11 set. 2019.

ABREU, M. C. S.; SILVA FILHO, J. C. L.; OLIVEIRA B. C.; HOLANDA JÚNIOR, F. L. Perfis estratégicos de conduta social e ambiental: estudos na indústria têxtil nordestina. **Gestão & Produção**, v.15, n.1, p.159-172, 2008.

AHMAD, M. T.; SUSHIL, M.; KRISHNA, M. Influence of dye industrial effluent on physico chemical characteristics properties of soil at Bhairavgarh, Ujjain, MP, India. **I Research Journal of Environment Sciences**, v.1, n.1, p.50-53, 2012.

AHMAD, M.; RAJAPAKSHA, A. U.; LIM, J. E.; ZHANG, M.; BOLAN, N.; MOHAN, D.; VITHANAGE, M.; LEE, S. S.; OK, Y. S. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review. **Chemosphere**, v.99, p.19-33, 2014.

AKTAS, D.; DIZGE, N.; YATMAZ, H. C.; CALISKAN, Y.; OZAY, Y.; CAPUTCU, A. The adsorption and Fenton behavior of iron rich Terra Rosa soil for removal of aqueous anthraquinone dye solutions: kinetic and thermodynamic studies. **Water Science & Technology**, v.76, n.11-12, p.3114-3125, 2017.

ALBUQUERQUE, C. G.; MONTENEGRO, S. M. G. L.; MONTENEGRO, A. A. A.; FONTES JÚNIOR, R. V. P. Recarga de aquífero aluvial sob uso agrícola. **Águas Subterrâneas**, v.29, n.1, p.60-71, 2015.

ALBUQUERQUE, M. G. E.; LOPES, A. T.; SERRALHEIRO, M. L.; NOVAIS, J. M.; PINHEIRO, H. M. Biological sulfate reduction and redox mediator effects on azo dye decolourisation in anaerobic-aerobic sequencing batch reactors. **Enzyme and Microbial Technology**, v.36, p.790-799, 2005.

ALEXANDRE, J. I. S.; NETO, S. M. S.; COUTINHO, A. P.; MELO, T. A. T.; GONÇALVES, E. A. P.; GONDIM, M. V. S.; ANTONINO, A. C. D.; RABELO, A. E. C. G. C.; OLIVEIRA, A. L. Sorption of the Direct Black 22 dye in alluvial soil. **Revista Ambiente & Água**, v.15, n.4, p.1-13, 2020.

ALVES, A. T. A.; SILVA, L. T. M. S.; ALCÂNTARA, L. R. P.; BARROS, V. H. O.; NETO, S. M. S.; LIMA, V. F.; LIMA, J. R. S.; COUTINHO, A. P. ANTONINO, A. C. D. Sorption of Remazol Black B dye in alluvial soils of the Capibaribe River Basin, Pernambuco, Brazil. **Revista Ambiente & Água**, v.15, n.2, p.1-12, 2020.

ALVES, J. J. A.; SOUZA, E. N.; NASCIMENTO, S. S. Núcleos de desertificação no estado da Paraíba. **Ra'e Ga – O Espaço Geográfico em Análise**, n.17, p.139-152, 2009.

AMORIM, S. M.; KATO, M. T.; FLORENCIO, L.; GAVAZZA, S. Influence of redox mediators and electron donors on the anaerobic removal of color and chemical oxygen demand from textile effluent. **Clean - Soil, Air, Water**, v.41, n.9, p.928-933, 2013.

AMOS, M. K.; JAML, M. S.; ALKHATIB, M. F. R.; TAJARI, T.; JIMAT, D. N.; OWOLABI, 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.

ANA. **A questão da água no Nordeste**. Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, Agência Nacional de Águas – Brasília, DF. 2012.

ANAWAR, H. M.; AKTER, F.; SOLAIMAN, Z. M.; STREZOV, V. Biochar: an emerging panacea for remediation of soil contaminants from mining, industry and sewage wastes. **Pedosphere**, v.25, n.5, p.654-665, 2015.

APAC. **Monitoramento das chuvas no estado de Pernambuco**. 2019. Disponível em: <http://www.apac.pe.gov.br/meteorologia/chuvas-rmr.php>. Acesso em: 09 set. 2019.

ARCHANJO, B. S.; MENDOZA, M. E.; ALBU, M.; MITCHELL, D. R. G.; HAGEMANN, N.; MAYRHOFER, C.; MAI, T. L. A.; WENG, Z.; KAPPLER, A.; BEHRENS, S.; MUNROE, P.; ACHETE, C. A.; DONNE, S.; ARAUJO, J. R.; VAN ZWIETEN, L.; HORVAT, J.; ENDERS, A.; JOSEPH, S. Nanoscale analyses of the surface structure and composition of biochar extracted from field trials of after co-composting using advanced analytical electron microscopy. **Geoderma**, v.294, p.70-79, 2017.

BACHRATÁ, M.; SUNOVSKA, A.; HORNÍK, M.; PIPÍSKA, M.; AUGUSTÍN, J. Sorption of synthetic dyes onto river sediments: A laboratory study. **Nova Biotechnologica et Chimica**, v.12, p.12-29, 2013.

BANERJEE, S.; CHATTOPADHYAYA, M. C. Adsorption characteristics for the removal of a toxic dye, tartrazine from aqueous solutions by a low cost agricultural by-product. **Arabian Journal of Chemistry**, v.10, p.1629-1638, 2017.

BARISON, M. R. Águas subterrâneas. In: NOGUEIRA, L. A. H.; CAPAZ, R. S. (Org.). **Ciências ambientais para engenharia**. Rio de Janeiro: Elsevier, 2015, cap. 5, p.123-155.

BARISON, M. R.; ALVARENGA, M. I. N.; PONS, N. A. D. Solos. In: NOGUEIRA, L. A. H.; CAPAZ, R. S. (Org.). **Ciências ambientais para engenharia**. Rio de Janeiro: Elsevier, 2015, cap. 3, p.55-83.

BIAN, R.; JOSEPH, S.; CUI, L.; PAN, G.; LI, L.; LIU, X.; ZHANG, A.; RUTLIDGE, H.; WONG, S.; CHIA, C.; MARJO, C.; GONG, B.; MUNROE, P.; DONNE, S. A three-year experiment confirms continuous immobilization of cadmium and lead in contaminated paddy field with biochar amendment. **Journal of Hazardous Materials**, v.272, p.121-128, 2014.

BOGUSZ, A.; OLESZCZUK, P.; DOBROWOLSKI, R. Adsorption and desorption of heavy metals by the sewage sludge and biochar-amended soil. **Environmental Geochemistry and Health**, v.41, p.1663-1674, 2019.

BOURKE, J.; MANLEY-HARRIS, M.; FUSHIMI, C.; DOWAKI, K.; NUNOURA, T.; ANTAL, M. J. Do all carbonized charcoals have the same chemical structure². A model of the chemical structure of carbonized charcoal. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.46, n.18, p.5954-5967, 2007.

BRAGA, R. A. P. As águas invisíveis nos rios intermitentes. In: BRAGA, R. A. P. (Ed.). **Águas de areias**. Recife: Clã, cap. 1, p.11-38, 2016.

BRAGA, R. A. P.; FARIAS, C. R. O.; SILVA, S. R.; CAVALCANTI, E. R. **Gestão e educação socioambiental na Bacia do Capibaribe**. Recife: Ed. Clã, 1ª ed., 140p., 2015. Disponível em: <http://www.aguasdonordeste.org.br/website/wp-content/uploads/2015/03/Livro-“Gestão-e-Educação-Socioambiental-na-Bacia-do-Capibaribe”.pdf>. Acesso em: 05 ago. 2019.

BRODOWSKI, S.; JOHN, B.; FLESSA, H.; AMELUNG, W. Aggregate-occluded black carbon in soil. **European Journal of Soil Science**, v.57, p.539-546, 2006.

BRUNAUER, S.; DEMING, L. S.; DEMING, W. E.; TELLER, E. On a theory of the van der Waals adsorption of gases. **Journal of the American Chemical Society**, v.62, n.7, p.1723-1732, 1940.

BUTNAN, S.; DEENIK, J. L.; TOOMSAN, B.; VITYAKON, P. Biochar properties affecting carbon stability in soils contrasting in texture and mineralogy. **Agriculture and Natural Resources**, v.51, n.6, p.492-498, 2017.

CALVETE, T.; LIMA, E. C.; CARDOSO, N. F.; VAGHETTI, J. C. P.; DIAS, S. L. P.; PAVAN, F. A. Application of carbon adsorbents prepared from Brazilian-pine fruit shell for the removal of reactive orange 16 from aqueous solution: Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. **Journal of Environmental Management**, v.91, p.1695-1706, 2010.

CARDOSO, N. F.; LIMA, E. C.; ROYER, B.; BACH, M. V.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A.; CALVETE, T. Comparison of *Spirulina platensis* microalgae and commercial activated carbon as adsorbents for the removal of Reactive Red 120 dye from aqueous effluents. **Journal of Hazardous Materials**, v.241-242, p.146-153, 2012.

CAPUTO, H. P. **Mecânica dos solos e suas aplicações**. 6ª ed., vol. 1. Rio de Janeiro: LTC, 1988.

CARMO, A. I. **Sorção e transporte reativo do naftaleno em solos urbanos da região metropolitana do Recife, PE**. Tese (Doutorado). Programa de Pós-graduação em Tecnologia Energética e Nucleares. Universidade Federal de Pernambuco, Recife – PE, 2012.

CARNEIRO, P.A, UMBUZEIRO, G.A., OLIVEIRA, D.P., ZANONI, M.V.B. Assessment of water contamination caused by a mutagenic textile effluent/dyehouse effluent bearing disperse dyes. **Journal of Hazardous Materials**, v.174, n.1-3, p.694-699, 2010.

CARNEIRO, P.; NOGUEIRA, R.; ZANONI, M. Homogeneous photodegradation of C.I. Reactive Blue 4 using a photo-Fenton process under artificial and solar irradiation. **Dyes And Pigments**, v.74, n.1, p.127-132, 2007.

CHAARI, I.; FAKHFAKH, E.; MEDHIOUB, M.; JAMOSSI, F. Comparative study on adsorption of cationic and anionic dyes by smectite rich natural clays. **Journal of Molecular Structure**, v.1179, p.672-677, 2019.

CHEN, B.; YUAN, M. Enhanced sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons by soil amended with biochar. **J. Soils Sediments**, v.11, p.62-71, 2011.

CHEN, Y.; XU, J.; LV, Z.; XIE, R.; HUANG, L.; JIANG, J. Impacts of biochar and oyster shells waste on the immobilization of arsenic in highly contaminated soils. **Journal of Environmental Management**, v.217, p.646–653, 2018.

CHENG, S., ZHANG, L., MA, A., XIA, H., PENG, J., LI, C., SHU, J. Comparison of activated carbon and iron/cerium modified activated carbon to remove methylene blue from wastewater. **Journal of Environmental Sciences**, v.65, p.92-102, 2018. CHIOU, C. T. (Ed.). **Partition and adsorption of organic contaminants in environmental systems**. New York. Wiley/Interscience, 267p., 2002.

CIRILO, J. A. Políticas públicas de recursos hídricos para o semi-árido. **Estudos Avançados**, v.22, n.63, p.61-82, 2008.

CIRILO, J. A.; CABRAL, J. J. S. P.; FERREIRA, J. P. C. L.; OLIVEIRA, M. J. P. M.; LEITÃO, T. E.; MONTENEGRO, S. M. G. L.; GÓES, V. C. **O uso sustentável dos Recursos Hídricos em Regiões Semi-Áridas**. Recife - PE: Editora Universitária da UFPE, 508p., 2007.

COELHO, V. H. R.; MONTENEGRO, S.; ALMEIDA, C. N.; SILVA, B. B.; OLIVEIRA, L. M.; GUSMÃO, A. C. V.; FREITAS, E. S.; MONTENEGRO, A. A. A. Alluvial groundwater recharge estimation in semi-arid environment using remotely sensed data. **Journal of Hydrology**, v.548, p.1-15, 2017.

COLIN, N.; MACEDA-VEIGA, A.; FLOR-ARNAU, N.; MORA, J.; FORTUÑO, P.; VIEIRA, C.; PRAT, N.; CAMBRA, J.; SOSTOA, A. Ecological impact and recovery of a Mediterranean river after receiving the effluent from a textile dyeing industry. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v.132, p.295-303, 2016.

COSTA, A. R. S.; FERREIRA, G. L.; SOUZA, E. B.; ROLIM NETO, F. C. Desertification in semi-arid northeast of Brazil. **Revista GEAMA**, v.2, n.4, p.427-445, 2016.

COSTA, C. T.; ANTONINO, A. C. D.; NETTO, A. M. Ensaio de deslocamento de líquido miscível na determinação dos parâmetros hidrodispersivos de um solo aluvial. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v.11, n.2, p.111-122, 2006.

CPRM. **Projeto cadastro de fontes de abastecimento por água subterrânea – Diagnóstico do município de Santa Cruz do Capibaribe**. Recife - PE: CPRM/PRODEM, 2005.

DARDOURI, S.; SGHAIER, J. Adsorption characteristics of layered soil as delay barrier of some organic contaminants: Experimental and numerical modeling. **Environmental Modelling & Software**, v.110, p.95-106, 2018.

DASGUPTA, J.; SIKDER, J.; CHAKRABORTY, S.; CURCIO, S.; DRIOLI, E. Remediation of textile effluents by membrane based treatment techniques: A state of the art review. **Journal of Environmental Management**, v.147, p.55-72, 2015.

DAWODU, M. O.; AKPOMIE, K. G. Evaluating the potential of a Nigerian soil as an adsorbent for tartrazine dye: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies. **Alexandria Engineering Journal**, v.55, p.3211-3218, 2016.

DEMÉTRIO, J. G. A.; PAIVA, A. L. R.; FREITAS, D. A.; BATISTA, A. G. S.; CABRAL, J. J. S. P. Características hidrogeológicas das aluviões do rio Beberibe na área da bateria de poços no bairro de Caixa d'água, Olinda – PE. **Águas Subterrâneas**, v.27, n.3, p.111-126, 2013.

DO, D. D. **Adsorption analysis: equilibria and kinetics**. London: Imperial College Press, 1998.

DOGAN, M.; KARAOGLU, M. H.; ALKAN, M. Adsorption kinetics of maxilon yellow 4GL and maxilon red GRL dyes on kaolinite. **Journal of Hazardous Materials**, v.165, p.1142-1151, 2009.

DOTTO, G. L.; VIEIRA, M. L. G.; PINTO, L. A. A. Kinetics and mechanism of tartrazine adsorption onto chitin and chitosan. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.51, p.6862-6868, 2012.

EASTON, J. R. The dye maker's view. In: COOPER, P. (Ed.). **Color in dyehouse effluent**. Bradford: Society of Dyers and Colourists, p.9-21, 1995.

EBELING, A. G.; ANJOS, L. H. C.; PEREZ, D. V.; PEREIRA, M. G.; VALLADARES, G. S. Relação entre acidez e outros atributos químicos em solos com teores elevados de matéria orgânica. **Bragantia**, v.67, n.2, p.429-439, 2008.

EL-NAAS, M.; ALHAIJA, M. A. Modeling of adsorption processes. In: BRENNAN, C. R. (Ed.). **Mathematical Modeling**. Nova Publishers, cap. 12, 2011.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de métodos de análise de solos**. 2 ed. rev. e atual. Rio de Janeiro: EMBRAPA, 1997.

ERRAIS, E.; DUPLAY, J.; ELHABIRI, M.; KHODJA, M.; OCAMPO, R.; BALTENWECK-GUYOT, R.; DARRAGI, F. Anionic RR120 dye adsorption onto raw clay: Surface properties and adsorption mechanism. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.403, p. 69-78, 2012.

FAZAL, T.; MUSHTAQ, A.; REHMAN, F.; KHAN, A. U.; RASHID, N.; FAROOQ, W.; REHMAN, M. S. U.; XU, J. Bioremediation of textile wastewater and successive biodiesel production using microalgae. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.82, n.3, p.3107-3126, 2018.

FEBRIANTO, J.; KOSASIH, A. N.; SUNARSO, J.; JU, Y. –H.; INDRASWATI, N.; ISMADJI, S. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. **Journal of Hazardous Materials**, v.162, p.616-645, 2009.

FERRAZ JR., A. D.; KATO, M. T.; FLORENCIO, L.; GAVAZZA, S. Textile effluent treatment in a UASB reactor followed by submerged aerated biofiltration. **Water Science & Technology**, v.64, n.8, p.1581-1589, 2011.

GALVÃO, C. A.; CIRILO, J. A.; CABRAL, J. J. S. P.; MEDEIROS, M. G. A. **Recursos Hídricos para a Convivência com o Semiárido**, Associação Brasileira de Recursos Hídricos – ABRH, 2013.

GILES, C. H.; MACEWAN, T. H.; NAKHWA, S. N.; SMITH, D. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **Journal of the Chemical Society**,

GLASER, B.; LEHMANN, J.; ZECH, W. Ameliorating physical and chemical properties of highly weathered soils in the tropics with charcoal – a review. **Biology and Fertility of Soils**, v.35, n.4, p.219-230, 2002.

GONDIM, M. V. S. **Estudo das transferências e transformações do antibiótico Sulfametoxazol em solos no contexto tropical e temperado**. Tese (Doutorado). Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Pernambuco. Recife - PE, 2014.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. **Química Nova**, v.23, n.1, p.71-78, 2000.

GUSMÃO, P. T. R. Qualidade das águas captadas nas areias de aluvião. In: BRAGA, R. A. P. (Ed.). **Águas de areias**. Recife: Clã, cap. 4, p.89-105, 2016.

GWENZI, W.; CHAUKURA, N.; MUKOME, F. N. D.; MACHADO, S.; NYAMASOKA, B. Biochar production and applications in sub-Saharan Africa: Opportunities, constraints, risks and uncertainties. **Journal of Environmental Management**, v.150, p.250-261, 2015.

HILLEL, D. **Environmental soil physics**. San Diego: Academic Press, 1998.

HOLKAR, C. R.; JADHAV, A. J.; PINJARI, D. V.; MAHAMUNI, N. M.; PANDIT, A. B. A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches. **Journal of Environmental Management**, v.182, p.351-366, 2016.

HORVAT, A. J. M.; BABIC, S.; PAVLOVIC, D. M.; ASPERGER, D.; PELKO, S.; KASTELAN-MACAN, M.; PETROVIC, M.; MANCE, A. D. Analysis, occurrence and fate of anthelmintics and their transformation products in the environment. **Trends in Analytical Chemistry**, v.31, p.61-84, 2012.

HOSSAIN, L.; SARKER, S. K.; KHAN, M. S. Evaluation of present and future wastewater impacts of textile dyeing industries in Bangladesh. **Environmental Development**, v.26, p.23-33, 2018.

IBGE. **Santa Cruz do Capibaribe**, 2019. Disponível em: <https://cidades.ibge.gov.br/brasil/pe/santa-cruz-do-capibaribe/panorama>. Acesso em: 15 set. 2019.

IGNACHEWSKI, F.; FUJIWARA, S. T.; CÓTICA, L. F.; CARNEIRO, L. M.; TAUCHERT, E.; PERALTA-ZAMORA, P. Degradação de corante reativo por processo foto-fenton envolvendo o uso de peneira molecular 4 A modificada com Fe³⁺. **Química Nova**, v.33, n.8, p.1640-1645, 2010.

IMRAN, M.; SHAHAROONA, B.; CROWLEY, D. E.; KHALID, A.; HUSSAIN, S.; ARSHAD, M. The stability of textile azo dyes in soil and their impact on microbial phospholipid fatty acid profiles. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v.120, p.163-168, 2015.

INSA. **Divisão Político Administrativa do Semiárido Brasileiro**, 2017. Disponível em: https://portal.insa.gov.br/images/imagens-noticias/2017/11/MAPA_POLITICO.pdf. Acesso em: 02 ago. 2019.

INYANG, M.; DICKENSON, E. The potencial role of biochar in the removal of organic and microbial contaminants from potable reuse water: A review. **Chemosphere**, v.134, p.232-240, 2015.

ISLAM, M. U.; JIANG, F.; GUO, Z.; PENG, X. Does biochar application improve soil aggregation? A meta-analysis. **Soil & Tillage Research**, v.209, p.1-8, 2021.

ITODO, A. U.; ITODO, H. U.; GAFAR, M. K. Estimation of specific surface area using Langmuir Isotherm Method. **Journal of Applied Sciences and Environmental Management**, v.14, n.4, p.141-145, 2010.

IUPAC. **Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units**. London: Butterworths, 1972.

KAUR, A.; VATS, S.; REKHI, S.; BHARDWAJ, A.; GOEL, J.; TANWAR, R. S.; GAUR, K. K. Physico-chemical analysis of the industrial effluents and their impact on the soil microflora. **Procedia Environmental Sciences**, v.2, p.595-599, 2010.

KAUR, V.; SHARMA, G. Effects of industrial effluent on soil characteristics: A review. **International Journal of Advances in Engineering Science and Technology**, v.3, n.3, p.201-207, 2012.

KEARNS, J. P.; WELBORN, L. S.; SUMMERS, R. S.; KNAPPE, D. R. U. 2,4-D adsorption to biochars: Effect of preparation conditions on equilibrium adsorption capacity and comparison with commercial activated carbon literature data. **Water Research**, v.62, p.20-28, 2014.

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 soils with different water conditions (upland and saturated). **Chemosphere**, v.193, p.1120-1126, 2018.

KOOKANA, R. S. The role of biochar in modifying the environmental fate, bioavailability, and efficacy of pesticides in soils: a review. **Australian Journal of Soil Research**, v.48, p.627-637, 2010.

KUNZ, A.; ZAMORA, P. P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v.25, n.1, p.78-82, 2002.

KUZYAKOV, Y.; SUBBOTINA, I.; CHEN, H.; BOGOMOLOVA, I.; XU, X. Black carbon decomposition and incorporation into soil microbial biomass estimated by ¹⁴C labeling. **Soil Biology and Biochemistry**, v.41, n.2, p.210-219, 2009.

LAGERGREN, S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. **Handlingar**, v.24, n.4, p.1-39, 1898.

LAL, R.; SHUKLA, M. K. **Principles of Soil Physics**. New York: Marcel Dekker, 2004.

LALNUNHLIMI, S.; KRISHNASWAMY, V. Decolorization of azo dyes (Direct Blue 151 and Direct Red 31) by moderately alkaliphilic bacterial consortium. **Brazilian Journal of Microbiology**, v.47, p.39-46, 2016.

LANGMUIR, I. The dissociation of hydrogen into atoms. III. The mechanism of the reaction. **The Journal of the American Chemical Society**, v.38, n.6, p.1145-1156, 1916.

LAZARIDIS, N. K.; KEENAN, H. Chitosan beads as barriers to the transport of azo dye in soil column. **Journal of Hazardous Materials**, v.173, p.144-150, 2010.

LEHMANN, J.; JOSEPH, S. Biochar for environmental management: an introduction. In: LEHMANN, J., JOSEPH, S. (Eds.). **Biochar for Environmental Management Science and Technology**. United Kingdom: Earthscans, p.1-12, 2009.

LI, Y.; RUAN, G.; JALILOV, A. S.; TARKUNDE, Y. R.; FEI, H.; TOUR, J. M. Biochar as a renewable source for high-performance CO₂ sorbent. **Carbon**, v.107, p.344-351, 2016.

LIANG, B.; LEHMANN, J.; SOLOMON, D.; SOHI, S.; THIES, J. E.; SKJEMSTAD, J. O.; LUIZÃO, F. J.; ENGELHARD, M. H.; NEVES, E. G.; WIRICK, S. Stability of biomass-derived black carbon in soils. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v.72, p.6069-6078, 2008.

LIANG, J.; NING, X.-A.; SUN, J.; SONG, J.; LU, J.; CAI, H.; HONG, Y. Toxicity evaluation of textile dyeing effluent and its possible relationship with chemical oxygen demand. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v.166, p.56-62, 2018.

LIMA, J. R. S.; SILVA, W. M.; MEDEIROS, E. V.; DUDA, G. P.; CORRÊA, M. M.; MARTINS FILHO, A. P.; CLERMONT-DAUPHIN, C.; ANTONINO, A. C. D.; HAMMECKER, C. Effect of biochar on physicochemical properties of a sandy soil and maize growth in a greenhouse experiment. **Geoderma**, v.319, p.14-23, 2018.

LIU, R.; LIU, X.; TANG, H.; SU, Y. Sorption behavior of dye compounds onto natural sediment of Qinghe river. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.239, p.475-482, 2001.

LIU, Y.; HE, P.; SHAO, L.; ZHANG, H.; LÜ, F. Significant enhancement by biochar of caproate production via chain elongation. **Water Research**, v.119, p.150-159, 2017.

LIU, Y.; LONAPPAN, L.; BRAR, S. K.; YANG, S. Impact of biochar amendment in agricultural soils on the sorption, desorption, and degradation of pesticides: A review. **Science of the Total Environment**, v.645, p.60-70, 2018.

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, n.3, p.854-862, 2012.

MAHAWAR, P.; AKHTAR, A. Physico-chemical characterization of soil and effluent of dye industries in Kaithun region of Kota, Rajasthan. **International Journal of Pure & Applied Bioscience**, v.3, n.2, p.419-422, 2015.

MAHMOUD, E.; BAROUDY, A. E.; ALI, N.; SLEEM, M. Spectroscopic studies on the phosphorus adsorption in salt-affected soils with or without nano-biochar additions. **Environmental Research**, v.184, p.1-9, 2020.

MEIRELES, G., DAAM, M.A., SANCHES, A.L.M., ZANONI, M.V.B., SOARES, A.M.V.M., GRAVATO, C., OLIVEIRA, D.P. Red disperse dyes (DR 60, DR 73, and DR 78) at environmentally realistic concentrations impact biochemical profile of early life stages of zebrafish (*Danio rerio*). **Chemico-Biological Interactions**, v.292, p.94-100, 2018.

MENEZES, O. L. M. P. F. **Influência da microaeração descontínua sobre a remoção de cor e matéria orgânica de efluentes contendo corante azo**. Dissertação (Mestrado) –Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Pernambuco. Recife – PE, 2016.

MOHANTY, S. K.; CANTRELL, K. B.; NELSON, K. L.; BOEHM, A. B. Efficacy of biochar to remove *Escherichia coli* from stormwater under steady and intermittent flow. **Water Research**, v.61, p.288-296, 2014.

MON, J.; FLURY, M.; HARSH, J. B. Sorption of four triarylmethane dyes in a sandy soil determined by batch and column experiments. **Geoderma**, v.133, p.217-224, 2006.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

NAZARI, S.; RAHIMI, G.; NEZHAD, A. K. J. Effectiveness of native and citric acid-enriched biochar of Chickpea straw in Cd and Pb sorption in an acidic soil. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.7, p.1-6, 2019.

NGUYEN, B. T.; LEHMANN, J. Black carbon decomposition under varying water regimes. **Organic Geochemistry**, v.40, n.8, p.846-853, 2009.

OLIVEIRA NETO, G. C.; CORREIA, J. M. F.; SILVA, P. C.; SANCHES, A. G. O.; LUCATO, W. C. Cleaner Production in the textile industry and its relationship to sustainable development goals. **Journal of Cleaner Production**, v.228, p.1514-1525, 2019.

OLIVEIRA, L. F. C.; LEMKE-DE-CASTRO, M. L.; RODRIGUES, C.; BORGES, J. D. Isotermas de sorção de metais pesados em solos do cerrado de Goiás. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.14, n.7, p.776-782, 2010.

OLIVEIRA, E. M.; QUEIROZ, S. B.; SILVA, V. F. Influência da matéria orgânica sobre a cultura da alface. **Engenharia Ambiental**, v.6, n.2, p.285-292, 2009.

PAIVA, A. L. R.; CAETANO, T. O.; SILVA, D. J.; CABRAL, J. J. S. P.; BRAGA, R. A. P. **Ocorrência e características construtivas de poços escavados em aluvião – trecho alto do rio Capibaribe – PE**. In: XII Simpósio de Recursos Hídricos do Nordeste, Anais. Natal, RN. nov. 2014.

PARK, C. H.; BYUN, J. H.; WON, K. S.; CHO, H. T.; YOON, H. K. Characterization of alluvium soil using geophysical and sounding methods. **Marine Georesources & Geotechnology**, v.35, n.1, p.127-135, 2015.

PERNAMBUCO. **Plano hidroambiental da bacia hidrográfica do rio Capibaribe: TOMO II – Cenários Tendenciais e Sustentáveis/ Projetos Técnicos**. Recife, 2010.

PREVEDELLO, C. R. **Física do solo com problemas resolvidos**. Curitiba: Salesward-Discovery, 1996.

QIAN, L.; CHEN, B. Interaction of aluminum with biochars and oxidized biochars: Implications for the biochar aging process. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.62, n.2, p.373-380, 2014.

QIU, M.; SUN, K.; JIN, J.; GAO, B.; YAN, Y.; HAN, L.; WU, F.; XING, B. Properties of the plant- and manure-derived biochars and their sorption of dibutyl phthalate and phenanthrene. **Scientific Reports**, v.4, n.5295, p.1-10, 2014.

QU, B.; ZHOU, J.; XIANG, X.; ZHENG, C.; ZHAO, H.; ZHOU, X. Adsorption behavior of azo dye C.I. Acid Red 14 in aqueous solution on surface soils. **Journal of Environmental Sciences**, v.20, p.704-79, 2008.

RABELO, A. E. C. G. **Retenção e mobilidade da Sulfadiazina em um aluvionar do Alto do Capibaribe**. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares, Universidade Federal de Pernambuco. Recife - PE, 2018.

RAFIQUE, M. I.; USMAN, A. R. A.; AHMAD, M.; AL-WABEL, M. I. Immobilization and mitigation of chromium toxicity in aqueous solutions and tannery waste-contaminated soil using biochar and polymer-modified biochar. **Chemosphere**, v.266, p.1-14, 2021.

RAMALHO, M. F. J. L.; GUERRA, A. J. T. O risco climático da seca no semiárido brasileiro. **Territorium**, n.25, p.61-74, 2017.

REN, X.; WANG, F.; ZHANG, P.; GUO, J.; SUN, H. Aging effect of minerals on biochar properties and sorption capacities for atrazine and phenanthrene. **Chemosphere**, v.206, p.51-58, 2018.

REVANKAR, M. S.; LELE, S. S. Synthetic dye decolorization by White rot fungus, *Ganoderma* sp. WR-1. **Bioresource Technology**, v.98, n.4, p.775-780, 2007.

ROBLES, J. O.; REGALBUTO, J. R. **The engineering of Pt/Carbon catalyst preparation**. University of Illinois, Chicago, 2004.

ROCHA, R.; SOARES, R. R. Water scarcity and birth outcomes in the Brazilian semiarid. **Journal of Development Economics**, v.112, p.72-91, 2015.

ROOHI, M.; RIAZ, M.; ARIF, M. S.; SHAHZAD, S. M.; YASMEEN, T.; RIAZ, M. A.; TAHIR, S.; MAHMOOD, K. Varied effects of untreated textile wastewater onto soil carbon mineralization and associated biochemical properties of a dryland agricultural soil. **Journal of Environmental Management**, v.183, n.3, p.530-540, 2016.

SAHA, P.; CHOWDHURY, S.; GUPTA, S.; KUMAR, I. Insight into adsorption equilibrium, kinetics and thermodynamics of Malachite Green onto clayey soil of Indian origin. **Chemical Engineering Journal**, v.165, p.874-882, 2010.

SANTOS, A. B. **Reductive decolourisation of dyes by thermophilic anaerobic granular sludge**. Tese (Pós-Doutorado) – Universidade de Wageningen: Holanda, 2005.

SARAYU, K.; SANDHYA, S. Current Technologies for biological treatment of textile wastewater – A review. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v.167, n.3, p.645-661, 2012.

SEBRAE. **Estudo econômico do Arranjo Produtivo Local de Confecções do Agreste Pernambucano, 2012 – Relatório Final**. Recife - PE, 2013.

SHACKLEY, S.; CARTER, S.; KNOWLES, T.; MIDDELINK, E.; HAEFELE, S.; SOHI, S.; CROSS, A.; HASZELDINE, S. Sustainable gasification-biochar systems? A case-study of rice-husk gasification in Cambodia, Part I: Context, chemical properties, environmental and health and safety issues. **Energy Policy**, v.42, p.49-58, 2012.

SHEK, T.- H.; MA, A.; LEE, V. K. C.; MCKAY, G. Kinetics of zinc ions removal from effluents using ion exchange resin. **Chemical Engineering Journal**, v.146, n.1, p.63-70, 2009.

SILVA, P. C. G.; MOURA, M. S. B.; KIILL, L. H. P.; BRITO, L. T. L.; PEREIRA, L. A.; SÁ, I. B.; CORREIA, R. C.; TEIXEIRA, A. H. C.; CUNHA, T. J. F.; GUIMARÃES FILHO, C. Caracterização do Semiárido brasileiro: fatores naturais e humanos. In: SÁ, I. B.; SILVA, P. C. G. (Ed.). **Semiárido brasileiro: pesquisa, desenvolvimento e inovação**. Petrolina: Embrapa Semiárido, 2010, cap. 1, p.18-48. Disponível em: <http://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/158420/1/CAPITULO-01-PEDRO-GAMA-final.pdf>. Acesso em: 02 ago. 2019.

SMARANDA, C.; GAVRILESCU, M.; BULGARIU, D. Studies on sorption of Congo Red from Aqueous solution onto soil. **International Journal of Environmental Research**, v.5, n.1, p.177-188, 2011.

SOLOMON, D.; LEHMANN, J.; KINYANGI, J.; LIANG, B.; SCHÄFER, T. Carbon K-edge NEXAFS and FTIR-ATR spectroscopic investigation of organic carbon speciation in soils. **Soil Science Society of America Journal**, v.69, p.107-119, 2005.

SOUZA, M. L. M. **Transporte e sorção do agroquímico Paclobutrazol em solos irrigados cultivados com manga**. Tese (Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Energéticas e Nucleares. Universidade Federal de Pernambuco. Recife – PE, 2006.

SOUZA, N. R. **Um estudo da formação e disponibilidade de piromorfita ($Pb_5(PO_4)_3OH$) em solos contaminados com Pb e remediados com $NH_4H_2PO_4$** . Tese (Doutorado). Pós-Graduação em Ciências dos Materiais, Universidade Estadual Paulista. Ilha Solteira – SP, 2012.

SRINIVASAN, A.; VIRARAGHAVAN, T. Decolorization of dye wastewaters by biosorbents: a review. **Journal of Environmental Management**, v.91, n.10, p.1915-1929, 2010.

SUDENE. **Resolução nº 115, de 23 de novembro de 2017**. Aprova a Proposição nº 113/2017, que acrescenta municípios a relação aprovada pela Resolução CONDEL nº 107, e 27 de julho de 2017a. Ministério da Integração Nacional: Fortaleza, 2017^a. Disponível em: <http://sudene.gov.br/images/arquivos/conselhodeliberativo/resolucoes/resolucao115-23112017-delimitacaodosemiarido.pdf>. Acesso em: 02 ago. 2019.

SUDENE. **Resolução nº 107, de 27 de julho de 2017**. Estabelece critérios técnicos e científicos para delimitação do Semiárido Brasileiro e procedimentos para revisão de sua abrangência. Ministério da Integração Nacional: Recife, 2017b. Disponível em: <http://sudene.gov.br/images/2017/arquivos/Resolucao-107-2017.pdf>. Acesso em: 02 ago. 2019.

TAN, X.; LIU, Y.; GU, Y.; ZENG, G.; WANG, X.; HU, X.; SUN, Z.; YANG, Z. Immobilization of Cd(II) in a acid soil amended with different biochars with a long term of incubation. **Environ. Sci. Pollut. Res.**, v.22, n.16, p.12597-12604, 2015.

TAREQ, R.; AKTER, N.; AZAM, M. S. Chapter 10 - Biochars and biochar composites: low-cost adsorbents for environmental remediation. In: OK, Y. S.; TSANG, D. C. W.;

BOLAN, N.; NOVAK, J. M. (Eds.). **Biochar from biomass and waste**. Elsevier, p.169-209, 2019.

THERS, H.; DJOMO, S. N.; ELSGAARD, L.; KNUDSEN, M. T. Biochar potentially mitigates greenhouse gas emissions from cultivation of oilseed rape for biodiesel. **Science of the Total Environment**, v.671, p.180-188, 2019.

TIEN, C. **Introduction to adsorption**. Estados Unidos: Elsevier, 2019.

TOMASELLA, J.; VIEIRA, R. M. S. P.; BARBOSA, A. A.; RODRIGUEZ, D. A.; SANTANA, M. O.; SESTINI, M. F. Desertification trends in the Northeast of Brazil over the period 2000-2016. **International Journal of Applied Earth Observation and Geoinformation**, v.73, p.197-206, 2018.

TOPAÇ, F. O.; DINDAR, E.; UÇAROĞLU, S.; BASKAYA, H. S. Effect of a sulfonated azo dye and sulfanilic acid on nitrogen transformation processes in soil. **Journal of Hazardous Materials**, v.170, p.1006-1013, 2009.

USDA. **Soil survey manual – Agriculture Handbook no. 18**. Washington, D.C.: Government Printing Office, 2017. Disponível em: https://www.nrcs.usda.gov/wps/portal/nrcs/detail/soils/scientists/?cid=nrcs142p2_054262. Acesso em: 16 set. 2019.

VAN DER ZEE, F. P. **Anaerobic azo dye reduction**. Tese (Doutorado). Universidade de Wageningen. Holanda, 2002.

VAN ZWIETEN, L.; KIMBER, S.; MORRIS, S.; CHAN, K. Y.; DOWNIE, A.; RUST, J.; JOSEPH, S.; COWIE, A. Effects of biochar from slow pyrolysis of papermill waste on agronomic performance and soil fertility. **Plant Soil**, v.327, p.235-246, 2010.

VARLIKLI, C.; BEKIARI, V.; KUS, M.; BODUROĞLU, N.; ONER, I.; LIANOS, P.; LYBERATOS, G.; ICLI, S. Adsorption of dyes on Sahara desert sand. **Journal of Hazardous Materials**, v.170, n.1, p.27-34, 2009.

WALKLEY, A; BLACK, L.A. An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter and a proposed modification of the chromic acid titration method. **Soil Sci.**, v.37, p.29-38, 1934.

WEBER, K.; QUICKER, P. Properties of biochar. **Fuel**, v.217, p.240-261, 2018.

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. **Journal of the Sanitary Engineering Division**, v.89, n.2, p.31-60, 1963.

WESTON, D. G. Alluvium and geophysical prospection. **Archaeological Prospection**, v.8, n.4, p.265-272, 2001.

WIJETUNGA, S.; LI, X- F.; JIAN, C. Effect of organic load on decolourization of textile wastewater containing acid dyes in upflow anaerobic sludge blanket reactor. **Journal of Hazardous Materials**, v.177, p.792-798, 2010.

ZAPPA, G.; BERSEZIO, R.; FELLETTI, F.; GIUDICI, M. Modeling heterogeneity of gravel-sand, braided stream, alluvial aquifers at the facies scale. **Journal of Hydrology**, v.325, n.1-4, p.134-153, 2006.

ZHANG, M.; ZHANG, L.; RIAZ, M.; XIA, H.; JIANG, C. Biochar amendment improved fruit quality and soil properties and microbial communities at different depths in citrus production. **Journal of Cleaner Production**, v.292, p.1-12, 2021.

ZHANG, M.; RIAZ, M.; LIU, B.; XIA, H.; EL-DESOUKI, Z.; CUNCANG, J. Two-year study of biochar: Achieving excellent capability of potassium supply via alter clay mineral composition and potassium-dissolving bacteria activity. **Science of The Total Environment**, v.717, p.1-12, 2020.

ZHAO, Z.; ZHOU, W. Insight into interaction between biochar and soil minerals in changing biochar properties and adsorption capacities for sulfamethoxazole. **Environmental Pollution**, v.245, p.208-217, 2019.

ZHOU, Q.; XU, J.; CHENG, Y. Inhibitory effects of reactive X-3B red dye (RRD) on iron uptake by three crops. **Plant and Soil**, v.261, p.155-162, 2004.