



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

JOSIELLY BRAZ DA SILVA

**EFEITO DA APLICAÇÃO DO BIOCHAR NA RETENÇÃO E MOBILIDADE DO
CORANTE VERMELHO DRIMAREN NUM SOLO ALUVIONAR DO ALTO DO
CAPIBARIBE**

Caruaru

2023

JOSIELLY BRAZ DA SILVA

**EFEITO DA APLICAÇÃO DO BIOCHAR NA RETENÇÃO E MOBILIDADE DO
CORANTE VERMELHO DRIMAREN NUM SOLO ALUVIONAR DO ALTO DO
CAPIBARIBE**

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

Área de concentração: Tecnologia Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Artur Paiva Coutinho.

Coorientador: Prof. Dr. Edevaldo Miguel Alves.

Caruaru

2023

Catálogo na fonte:
Bibliotecária – Nasaré Oliveira - CRB/4 - 2309

S586e Silva, Josielly Braz da.
Efeito da aplicação do biochar na retenção e mobilidade do corante vermelho drimaren num solo aluvionar do Alto do Capibaribe. / Josielly Braz da Silva. – 2023.
96 f.; il.: 30 cm.

Orientador: Artur Paiva Coutinho.
Coorientador: Edevaldo Miguel Alves.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco, CAA, Programa de Pós- Graduação em Engenharia Civil e Ambiental, 2023.
Inclui Referências.

1. Conglomerado (Empresas) – Indústria têxtil. 2. Adsorção. 3. Resíduos industriais - Solos. 4. Capibaribe, Rio, Vale (PE). I. Coutinho, Artur Paiva (Orientador). II. Alves, Edevaldo Miguel (Coorientador). III. Título.

CDD 620 (23. ed.)

UFPE (CAA 2023-003)

JOSIELLY BRAZ DA SILVA

**EFEITO DA APLICAÇÃO DO BIOCHAR NA RETENÇÃO E MOBILIDADE DO
CORANTE VERMELHO DRIMAREN NUM SOLO ALUVIONAR DO ALTO DO
CAPIBARIBE**

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

Área de concentração: Tecnologia Ambiental.

Aprovada em: 23/02/2023.

BANCA EXAMINADORA

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

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

Prof. Dr. Claude Hammecker (Examinador Externo)
Institut de Recherche Pour le Développement

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

A Lúcia e Luna, minhas dádivas iluminadas,
E a Raniel e Gabriel, meus amores, eu dedido!

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ser o farol da minha existência e Senhor de todas as coisas e por ter permitido mais essa grande realização em minha vida acadêmica!

À Lúcia Braz, minha irmã, por ser meu cais, por toda paciência, abdições, planejamento, apoio, amizade, companheirismo, “puxões de orelha” e torcida incondicional em cada um dos dias desta trajetória.

À Raniel Ferreira, meu amor, por todo apoio, preocupação, companheirismo, cuidado, compreensão, por sempre acreditar que sou capaz, priorizar meu bem estar e a conquista dos meus objetivos.

À Luna Ranielly, minha dádiva, pelo acalento nos dias mais difíceis, por dissipar todo estresse com um sorriso e um mini abraço apertado, e, por me mostrar o quão forte sou e tenho que ser!

Aos meus pais, Quitéria Maria e José Braz (*in memorian*), por todo incentivo, esforço, apoio e investimento para que eu pudesse buscar e realizar os meus sonhos, em especial a minha mãe por sempre acreditar que sou capaz!

À Yago Gabriel, meu sobrinho e afilhado, por ser “mi momô”, por todo carinho, cuidado e me ajudar a renovar as energias todas as vezes que foi preciso. A Antônio Júnior, meu sobrinho primogênito, por toda descontração que me trás, admiração e carinho que sente por mim.

À Célia Braz, minha irmã, por sempre me incentivar, e apoiar, a estudar e ser cada dia melhor na carreira que escolhi. À Josias Braz, meu irmão, por ser meu maior exemplo de empenho, dedicação, ética e dignidade. E aos meus outros irmãos: Josenilda, Josimere, Josinalva, e Josildo, que de algum modo contribuíram para que eu chegasse até aqui.

Aos meus amigos Thiago Ferreira e Marcelo de Oliveira, por todo apoio e carinho construídos desde a graduação, e por sempre me darem ânimo, apoio e incentivo para prosseguir na busca dos meus sonhos.

À Gisely Leite, minha amiga de todas as horas, por está sempre ao meu lado nos dias de glória e também nos de muita luta, por sempre fazer um esforço e arrumar tempo, seja pra ouvir minhas lamúrias, tomar um café ou dominar o mundo.

À Luan Furtado, meu amigo que o Mestrado apresentou, por ser meu braço direito na realização dos ensaios em laboratório e grande apoio na elaboração

textual e dissertação dos resultados, e, por sempre encarar meus planos loucos e itinerários insanos, sem ele esse fechamento de ciclo não estaria concluído com o êxito que requer.

A José Suami e Rafaela Castro, por mesmo distantes, e apesar do tempo, estarem sempre torcendo por mim, ansiando meu sucesso e comemorando minhas conquistas.

À Família Ferreira por todo apoio e carinho, especialmente a Alice, Anna, Soniel e Da Paz por se preocuparem e sempre torcerem por minhas conquistas.

À Severino Martins por todos os conselhos, orientações, tempo dedicado para instruções na realização de ensaios, explicações sobre modelagem, revisões de textos e apoio em publicações, seu auxílio foi essencial para a conclusão deste estudo.

À Artur Coutinho por toda disponibilidade, compreensão, ensinamentos, orientação, encorajamento e por sempre estar disposto a ouvir minha opinião e ter acreditado em minha capacidade de desenvolver esta pesquisa. A Edevaldo Alves por todo apoio, incentivo e coorientação.

A professora Érika Pinto, coordenadora do Laboratório de Química – CAA, e demais técnicos e químicos, por toda disponibilidade, auxílio e empatia na realização dos ensaios e permanência em laboratório.

À Antônio Antonino, pela disponibilidade dos laboratórios do DEN para a realização dos ensaios em coluna, e pela partilha valiosa de conhecimento. A Manuella Gondim e Marco Aurélio por todo apoio, auxílio e disponibilidade na realização dos ensaios e interpretação do significado das variáveis envolvidas.

A Fundação de Amparo à Ciência e Tecnologia do Estado de Pernambuco (FACEPE) pela concessão da bolsa, vinculada ao processo IBPG-1084-3.01/21, que viabilizou a realização deste estudo.

“Olhe para um dia que você estava extremamente satisfeito no final. Não é um dia que você descansa sem fazer nada; é um dia que você tinha tudo para ser feito e você o fez.” (THATCHER, 1971, p.1)

RESUMO

A região do Alto Capibaribe, localizada no semiárido brasileiro, é caracterizada por baixos índices pluviométricos, períodos prolongados de estiagem e escassas reservas de água superficial, favorecendo a exploração das aluviões de leito seco como forma de suprir a demanda hídrica local. Os municípios que constituem o Polo de Confeções do Agreste de Pernambuco são responsáveis por uma alta carga de despejos de efluentes têxteis nos cursos d'água urbanos, o que eventualmente acarreta a contaminação hídrica e do solo, e a posteriori dos aquíferos localizados nos depósitos aluvionares. Com isso, o biochar produzido a partir da biomassa da casca de café (BC), capaz de reter água e nutrientes, é uma opção de aditivo para melhorar as propriedades adsorptivas dos solos aluvionares, e fornecer melhora na capacidade de retenção dos contaminantes têxteis que percolam pelas camadas de solo. Deste modo, este estudo analisou a retenção e mobilidade do Corante Vermelho Drimaren CL-5B, na concentração de 25 mg/L, numa camada de solo aluvionar, com e sem adição de biochar, nas porcentagens de 0,25% e 1,00%, através de ensaios de FTIR, pH em água e em KCl, Ponto de Carga Zero (PCZ), cinética e isoterma de sorção, e, deslocamento miscível em colunas de solo. De acordo com o FTIR o grupo funcional que se sobressai na composição das amostras é o grupo amina, que possui ampla influência na sorção de substâncias. Os ensaios de pH constataram que as amostras adicionadas de 0,25%BC possuem pH em água inferior ao pH do PCZ o que indica que as amostras ficam carregadas positivamente, favorecendo a adsorção de substâncias aniônicas. Para os dados da cinética de sorção o melhor ajuste foi observado para o modelo de segunda ordem, e, os dados isotérmicos para o modelo linear, que corresponde a um processo lento de sorção, e de Freundlich, evidenciando a heterogeneidade das partículas. Para os ensaios em colunas, os dados hidrodispersivos se ajustaram adequadamente aos modelos CDE e CDE-MIM, sendo que o CDE-MIM demonstrou desempenho superior. E os dados de transporte demonstraram a ocorrência de não equilíbrio químico, se ajustando de modo consistente ao modelo de dois sítios de sorção.

Palavras-chaves: regiões semiáridas; Polo de Confeções do Agreste de Pernambuco; adsorção; ensaio em coluna.

ABSTRACT

The region of Alto Capibaribe, located in the Brazilian semi-arid region, is characterized by low rainfall rates, prolonged periods of drought and scarce surface water reserves, favoring the exploitation of dry-bed alluvial deposits as a way to meet the local water demand. The municipalities that constitute the Confection Pole of the Agreste of Pernambuco are responsible for a high load of textile effluent discharges into urban waterways, which eventually leads to water and soil contamination, and a posteriori of the aquifers located in the alluvial deposits. Thus, biochar produced from coffee husk biomass (CBB), capable of retaining water and nutrients, is an additive option to improve the adsorptive properties of alluvial soils, and provide improved retention capacity of textile contaminants percolating through soil layers. Thus, this study analyzed the retention and mobility of the Drimaren Red Dye CL-5B, at a concentration of 25 mg/L, in an alluvial soil layer, with and without the addition of biochar, at percentages of 0.25% and 1.00%, through FTIR tests, pH in water and in KCl, Zero Loading Point (PCZ), kinetics and sorption isotherm, and miscible displacement in soil columns. According to the FTIR, the functional group that stands out in the composition of the samples is the amine group, which has a broad influence on the sorption of substances. The pH tests found that the samples added 0.25%BC have pH in water lower than the pH of the PCZ, which indicates that the samples are positively charged, favoring the adsorption of anionic substances. For the sorption kinetics data the best fit was observed for the second order model, and, the isothermal data for the linear model, which corresponds to a slow process of sorption, and Freundlich, evidencing the heterogeneity of the particles. For the column tests, the hydrodispersive data fitted the CDE and CDE-MIM models adequately, with the CDE-MIM showing superior performance. And the transport data demonstrated the occurrence of chemical non-equilibrium, fitting consistently to the two-site sorption model.

Keywords: semi-arid regions; Polo de Confecções do Agreste de Pernambuco; adsorption; column test.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Delimitação do Semiárido Brasileiro.....	19
Figura 2 –	Estrutura molecular do corante Vermelho Drimaren CL-5B.....	25
Figura 3 –	Localização do ponto de coleta.....	44
Figura 4 –	Trincheira de coleta das amostras.....	45
Figura 5 –	Camada subsuperficial de solo.....	46
Figura 6 –	Biochar proveniente da casca de café a) biochar bruto; b) biochar macerado.....	50
Figura 7 –	Análise de FTIR, a) Prensa mecânica; b) espectrofotômetro IRPretige-21 da Shimadzu.....	51
Figura 8 –	a) Amostras de solo pesadas; b) Soluções com água destilada preparadas nos Erlenmeyers; c) Ajuste dos pHs das soluções....	52
Figura 9 –	a) Incubadora TE-421; b) Amostras no interior da incubadora; c) Ajuste de velocidade e temperatura.....	53
Figura 10 –	a) Funil de Buchner; b) Sistema de filtração montado.....	53
Figura 11 –	a) Ajuste de pH antes da hidrólise; b) Processo de hidrólise a 80°C.....	54
Figura 12 –	Soluções obtidas a partir da diluição da solução estoque.....	55
Figura 13 –	a) Triplicata de amostras de solo em solução corante; b) Sistema de filtragem.....	56
Figura 14 –	a) Amostras de solo em solução para o ensaio de isoterma de sorção; b) Holder após filtragem da amostra.....	57
Figura 15 –	Dispositivos experimentais para realização do ensaio em colunas de solo.....	58
Figura 16 –	a) Condutivímetro DM-31; b) Cubeta do espectrofotômetro com a fração filtrada.....	59
Figura 17 –	Curva padrão do corante VD CL-5B.....	60
Figura 18 –	FTIR dos grupos funcionais das amostras na faixa espectral de 2000 a 400 cm^{-1}	61
Figura 19 –	FTIR dos grupos funcionais das amostras na faixa espectral de 4000 a 2000 cm^{-1}	62
Figura 20 –	PCZ das amostras de solo natural e adicionado de biochar.....	64

Figura 21 –	Ajuste dos dados cinéticos para a camada de solo.....	65
Figura 22 –	Ajuste dos dados cinéticos para a camada de solo+0,25%BC.....	66
Figura 23 –	Ajuste dos dados cinéticos para a camada de solo+1,00%BC.....	66
Figura 24 –	Ajuste ao modelo cinético de segunda ordem para as amostras de solo, solo+0,25%BC e solo+1,00%BC.....	67
Figura 25 –	Ajuste ao modelo de difusão intra-partícula dos dados de cinética do VD CL-5B.....	69
Figura 26 –	Dados de isoterma de sorção das amostras ajustados ao modelo linear.....	71
Figura 27 –	Dados de isoterma de sorção das amostras ajustados ao modelo de Freundlich.....	72
Figura 28 –	Curva de eluição média para os ensaios de deslocamento miscível de KBr para as amostras analisadas.....	75
Figura 29 –	Dados simulados das curvas de eluição do traçador KBr ajustadas ao modelo CDE.....	79
Figura 30 –	Dados simulados das curvas de eluição do traçador KBr ajustadas ao modelo CDE-MIM.....	79
Figura 31 –	Curvas de eluição dos dados médios observados para o VD CL-5B.....	80
Figura 32 –	Dados simulados das curvas de eluição para o VD CL-5B ajustados ao modelo dois sítios de sorção.....	82

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Distribuição das partículas e classe textural do solo analisado.....	46
Tabela 2 –	Determinação do pH em água e KCl do solo analisado.....	47
Tabela 3 –	Teor de matéria orgânica do solo analisado.....	47
Tabela 4 –	Capacidade de troca catiônica do solo analisado.....	48
Tabela 5 –	Presença de óxidos determinados nos materiais de referência SRM 2709.....	48
Tabela 6 –	Propriedades do biochar proveniente da casca de café.....	49
Tabela 7 –	pH das amostras em água e em KCl.....	63
Tabela 8 –	Parâmetros de Ajuste de Cinética de Sorção.....	67
Tabela 9 –	Dados cinéticos ajustados ao modelo de difusão intra - partícula para o VD CL-5B.....	69
Tabela 10 –	Parâmetros de sorção ajustados aos modelos: Linear, Freundlich e Langmuir.....	70
Tabela 11 –	Condições experimentais da injeção de KBr para as amostras analisadas.....	74
Tabela 12 –	Parâmetros hidrodispersivos médios ajustados ao modelo CDE a partir da injeção do traçador KBr.....	76
Tabela 13 –	Parâmetros hidrodispersivos médios ajustados ao modelo MIM a partir da injeção do traçador KBr.....	77
Tabela 14 –	Parâmetros do Modelo CDE ajustados às curvas de eluição médias do VD CL-5B.....	81
Tabela 15 –	Parâmetros ajustados para as curvas de eluição médias do VD CL-5B para o modelo de dois sítios de sorção.....	81

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	15
2	OBJETIVOS.....	17
2.1	OBJETIVO GERAL.....	17
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	17
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	18
3.1	REGIÕES SEMIÁRIDAS.....	18
3.2	ALTO CAPIBARIBE.....	20
3.2.1	Polo de Confeções.....	21
3.3	CORANTES TÊXTEIS.....	22
3.3.1	Classificação dos corantes têxteis.....	22
3.3.2	Corante Vermelho Drimaren CL-5B.....	24
3.3.3	Poluentes emergentes.....	25
3.3.4	Impacto dos efluentes têxteis.....	25
3.4	BIOCHAR.....	27
3.5	TRANSPORTE DE SUBSTÂNCIAS NO SOLO.....	29
3.5.1	Solos Aluvionares.....	29
3.5.2	Processo de Adsorção.....	29
3.5.3	Ponto de Carga Zero (PCZ).....	30
3.5.4	Modelo Convecção Dispersão (CDE).....	31
3.5.5	Modelo Convecção Dispersão a Duas Frações de Água (CDE-MIM)..	31
3.5.6	Modelo de Convecção-Dispersão a Dois Sítios de Sorção.....	32
3.5.7	Difusão Molecular.....	33
3.5.8	Dispersão Hidrodinâmica.....	34
3.5.9	Cinética de Sorção.....	34
3.5.10	Isotermas de Sorção.....	35
3.5.11	Deslocamento Miscível.....	37
4	REVISÃO DE LITERATURA.....	38
4.1	PROCESSOS DE REDUÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS.....	38
4.2	TRANSPORTE DE CORANTES EM SOLO.....	39
4.3	ESTUDOS DA APLICAÇÃO DE BIOCHAR EM SOLOS.....	40
4.4	ESTUDOS DE ADSORÇÃO EM SOLOS.....	41
5	METODOLOGIA.....	44

5.1	ÁREA DE ESTUDO.....	44
5.2	COLETA DAS AMOSTRAS.....	45
5.3	CARACTERIZAÇÃO DO SOLO.....	46
5.3.1	Análise Granulométrica.....	46
5.3.2	pH do solo em Água e em KCl.....	47
5.3.3	Teor de Matéria Orgânica.....	47
5.3.4	Superfície Específica.....	47
5.3.5	Capacidade de Troca Catiônica (CTC).....	48
5.3.6	Densidade da Partícula.....	48
5.3.7	Análise por Fluorescência de Raios-X (EDXRF).....	48
5.4	PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO BIOCHAR.....	49
5.5	ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	50
5.6	PH EM ÁGUA E EM KCL.....	51
5.7	PONTO DE CARGA ZERO (PCZ).....	52
5.8	SOLUÇÃO DO CORANTE.....	54
5.9	ENSAIOS DE ADSORÇÃO.....	55
5.9.1	Ensaio de Cinética de Sorção.....	55
5.9.2	Ensaio de Isotherma de Sorção.....	56
5.9.3	Ensaio em Colunas de Solo.....	57
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	60
6.1	CURVA PADRÃO.....	60
6.2	ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	60
6.3	DETERMINAÇÃO DO PH.....	62
6.4	PONTO DE CARGA ZERO (PCZ).....	63
6.5	CINÉTICA DE SORÇÃO.....	64
6.6	ISOTERMA DE SORÇÃO.....	70
6.7	DESLOCAMENTO MISCÍVEL.....	74
6.7.1	Parâmetros Hidrodispersivos.....	75
6.7.2	Parâmetros de Transporte.....	80
7	CONCLUSÕES.....	83
8	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	84
	REFERÊNCIAS.....	85

1 INTRODUÇÃO

A escassez hídrica é uma das principais problemáticas humanitárias do século XXI, ainda mais quando se fala em regiões semiáridas (PEDDE; KROEZE; RODRIGUES, 2013). De toda água doce disponível no mundo, 97% corresponde à parcela salgada, os 3% restantes se divide entre atmosférica, superficial (lagos e rios), glacial (geleiras) e subterrânea (aquíferos), no entanto, a porção utilizável pela população é de apenas 1% (VICTORINO, 2007). A disponibilidade de água corresponde à parcela de vazão disponível para o uso da população, estando sujeita às variações temporais e espaciais (CRUZ; TUCCI, 2008).

Nesse cenário, o Nordeste brasileiro apresenta grande variabilidade espacial e temporal no que diz respeito à ocorrência de eventos pluviométricos, principalmente na parte territorial que corresponde às regiões semiáridas, tendo grande variação entre anos chuvosos e secos (MARENGO *et al.*, 2011).

O crescente processo de urbanização desordenado, o aumento populacional e a expansão de atividades agrícolas e industriais geram diversas fontes poluentes que acarretam considerável degradação ambiental (DURIGAN; VAZ; PERALTA ZAMORA, 2012). Neste contexto, surge a problemática dos poluentes emergentes e entre eles: os corantes têxteis. Com o crescente uso destes corantes, aumenta também os efeitos degradantes do seu descarte no meio ambiente (MAITI; SINHA; SINGH, 2017).

Os sistemas de tratamento das águas residuárias, antes do descarte em corpos hídricos, ainda é uma prática escassa na região do Agreste pernambucano, apesar de nas últimas duas décadas ter havido uma maior conscientização das indústrias locais. Segundo Santos *et al.* (2012), em meados dos anos 2000, o Rio Capibaribe era conhecido pela população por 'Rio azul', em função da alta concentração de corante na água descartada, após o tingimento no processo de confecção têxtil de *jeans*.

A região do Alto Capibaribe é caracterizada por longos períodos secos e baixa capacidade de armazenamento da água de chuva, sendo uma das principais alternativas de acesso à água para consumo a exploração das aluviões intermitentes de leito seco. No entanto, estas fontes de água são contaminadas pelo descarte inadequado de efluentes têxteis oriundos de lavanderias e confecções industriais (BARROS *et al.*, 2021).

Deste modo, a necessidade de buscar formas de amenizar a degradação ambiental, ocasionada pelos despejos inadequados dos efluentes têxteis, faz com que o uso do biochar, como aditivo para melhoramento das propriedades dos solos arenosos, seja uma opção para reter esses poluentes lixiviados através das camadas dos solos aluvionares, característicos da região, através da adsorção destas substâncias.

Conforme Lima *et al.* (2018), o biochar é o produto de uma biomassa submetida ao processo de pirólise em altas temperaturas, resultando em um material rico em carbono, constituído por partículas finas e com alta superfície específica. A região semiárida do nordeste brasileiro apresenta uma grande escassez hídrica, além disso, os solos arenosos são pobres apresentando uma baixa capacidade na retenção de substâncias, no entanto, a aplicação do biochar favorece a retenção de água e aumenta o teor de carbono presente.

No atual contexto, onde as atividades têxteis se desenvolvem mais a cada dia e são responsáveis por uma considerável parcela dos Produtos Internos Brutos (PIB) dos municípios que constituem o Polo de Confecções do Agreste de Pernambuco, as problemáticas resultantes desta cadeia produtiva devem ser mitigadas através de medidas de prevenção e proteção dos ecossistemas e qualidade da vida humana.

Com isso, a utilização da inovação de pesquisas recentes, como o uso de biochar para maximizar a capacidade adsorptiva de solos aluvionares (caracterizados como “solos pobres”, com baixa capacidade de reter nutrientes) a fim de adsorver efluentes com altas cargas contaminantes, como os metais pesados e os pigmentos têxteis, apresenta-se como uma possível alternativa eficiente, prática, de baixo custo e acessível para implantação nas localidades com altos índices de contaminação.

Deste modo, este estudo objetiva analisar a retenção e mobilidade do Corante Vermelho Drimaren CL-5B, através de ensaios de Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), pH em água e em Cloreto de Potássio (KCl), Ponto de Carga Zero (PCZ), Cinética e Isoterma de Sorção, e, em Colunas de Solo, em amostras de solo coletadas num depósito aluvionar, localizado no leito seco do Rio Capibaribe, analisando o efeito na capacidade adsorptiva do solo com a adição do biochar e o risco de contaminação dos aquíferos subterrâneos pela lixiviação de contaminantes têxteis.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Mensurar a capacidade de retenção e mobilidade do corante Vermelho Drimaren CL-5B em uma camada de solo aluvionar adicionada de distintas porcentagens de biochar.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estabelecer os parâmetros de cinética e isoterma de sorção do corante VD CL-5B num solo aluvionar adicionado com distintas porcentagens de biochar;
- Avaliar os parâmetros hidrodispersivos em diferentes misturas solo-biochar por meio dos ensaios em coluna e modelagem numérica;
- Determinar os parâmetros de transporte do corante VD CL-5B, mediante ensaios em coluna e modelagem numérica, em distintas misturas solo-biochar.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 REGIÕES SEMIÁRIDAS

As regiões semiáridas são caracterizadas pela irregularidade das chuvas, baixos índices pluviométricos (inferiores a 800 mm por ano), longos períodos de estiagem, que variam de meses até décadas, e, sistemas ineficientes para o armazenamento de água o que deixa a região vulnerável às mudanças e variabilidade climáticas (MARENGO *et al.*, 2011). No entanto, a água subterrânea, por não sofrer os efeitos da precipitação direta, apresenta-se como uma reserva potencial de armazenamento hídrico. Além disso, está protegida da poluição superficial, o que agrega valor à sua qualidade para consumo.

De acordo com a SUDENE (Superintendência do Desenvolvimento do Nordeste, 2017): “O Semiárido Brasileiro é composto por 1.262 municípios, dos estados do Maranhão, Piauí, Ceará, Rio Grande do Norte, Paraíba, Pernambuco, Alagoas, Sergipe, Bahia e Minas Gerais”. Sendo determinados como critérios para classificar uma região como semiárida os pontos a seguir:

- Média pluviométrica anual inferior a 800 mm;
- Índice de Aridez de Thornthwaite menor ou igual a 0,50;
- Déficit hídrico, considerando todos os dias do ano, maior ou igual a 60%.

O semiárido brasileiro (Figura 1) é uma das regiões mais vulneráveis do país. Eventos climáticos intensos ocasionam a degradação do solo e podem acelerar a desertificação da região, deixando a população local ainda mais vulnerável, principalmente os mais pobres. E apesar da seca ser um fenômeno contínuo, a população que reside nas regiões semiáridas ainda não se habituou a este cenário e perece com seus efeitos (MARENGO *et al.*, 2011).

Figura 1 - Delimitação do Semiárido Brasileiro.



Fonte: Sudene (2017).

O semiárido brasileiro é caracterizado por altos índices de temperatura e insolação, e, baixa sazonalidade e alta variabilidade das chuvas, as maiores precipitações, geralmente, ocorrem entre os meses de fevereiro e abril, e as menores entre junho e setembro, possui uma baixa amplitude térmica anual, sendo esta próxima a 5°C, com períodos noturnos mais frios que os diurnos (ZANELLA, 2014; MARENGO *et al.*, 2011; CORREIA *et al.*, 2011; BRAGA *et al.*, 2016). Além disso, a região Nordeste do Brasil comumente é relacionada aos cenários de seca severa, baixa produtividade agrícola, desemprego rural e migração do campo para cidade (ZANELLA, 2014). O bioma característico desta região é a caatinga (BRASILEIRO, 2009).

As características climáticas e geológicas fazem a região ser desfavorável ao escoamento superficial, isso devido a parcela de solo superficial ser depositada, em grande parte, sobre maciços rochosos cristalinos, reduzindo as trocas hídricas entre superfície e subsolo, resultando em uma grande rede de rios temporários na região, com escoamento durante períodos de chuva e secos nos períodos de estiagem (CIRILO, 2008; ZANELLA, 2014).

3.2 ALTO CAPIBARIBE

A microrregião do Alto Capibaribe tem uma extensão de 1.775,736 km², tendo como sede principal o município de Santa Cruz do Capibaribe, geologicamente inserida na Província Borborema, predominantemente cristalina com trechos de depósitos sedimentares, caracterizado por um relevo suave-ondulado interceptado por vales estreitos, a vegetação preeminente é a *Caatinga Hiperxerófila* com trechos de *Floresta Caducifólia*, e, o clima é do tipo Tropical Semiárido (BELTRÃO *et al.*, 2005; BRAGA *et al.*, 2015; GEOGERAL, 2022). Os demais municípios que fazem parte da microrregião são: Casinhas, Frei Miguelinho, Santa Maria do Cambucá, Surubim, Taquaritinga do Norte, Toritama, Vertente do Lério e Vertentes (CIDADE BRASIL, 2022).

Esta microrregião tem entre as características mais comuns e corriqueiras: baixo regime de precipitações, elevada taxa de evaporação e solo pedregoso com predominância do embasamento cristalino, o que acarreta baixa infiltração e elevado escoamento superficial. No entanto, devido a vulnerabilidade hídrica da região as fontes de águas subterrâneas se tornam fundamentais para suprir a demanda de

abastecimento da população local (BELTRÃO *et al.*, 2005; PAULINO; TEIXEIRA, 2012; AGUIAR, 2017).

3.2.1 Polo de Confeções

As atividades têxteis tiveram seu início no município de Santa Cruz do Capibaribe em meados do século XX, a posteriori o desenvolvimento econômico expandiu-as para os municípios de Caruaru, na década de 70, e Toritama, na década de 80, sendo estas as três principais cidades do Polo de Confeções do Agreste de Pernambuco. Este complexo produtivo não se limita apenas ao estado de Pernambuco, engloba alguns municípios paraibanos próximos à fronteira dos estados, de acordo com a Relação Anual de Informações Sociais (RAIS) e de um levantamento feito pela Secretaria de Desenvolvimento Econômico, Agricultura e Meio Ambiente da Prefeitura de Santa Cruz do Capibaribe (XAVIER, 2020). Para Silva e Xavier (2020), a confecção têxtil nestes municípios reduz a vulnerabilidade social e econômica da população local.

O Agreste pernambucano possui um grande polo de confecção têxtil de significativa relevância para a economia da região, sendo cerca de 1200 indústrias têxteis, distribuídas em mais de 10 municípios (JERÔNIMO; GALVÃO; FALCÃO, 2012; BARROS *et al.*, 2021). As lavanderias industriais fazem parte da cadeia produtiva têxtil, envolvendo uma série de processos físicos e químicos que visam melhorar a qualidade das peças fabricadas. Entretanto, nesta etapa é utilizada uma grande quantidade de água, apesar de ser um recurso escasso na região, onde os índices de evaporação superam os de precipitação, sendo este cerca de 550 mm/ano (SILVA; XAVIER, 2020).

O Arranjo Produtivo Local (APL) que concentra as cidades de Santa Cruz do Capibaribe, Toritama e Caruaru é responsável por cerca de 16% da produção nacional de *jeans*. Com o aumento da cadeia produtiva e avanço dos processos industriais ocorre o aumento das fontes poluidoras e eventual degradação ambiental mediante descarte inadequado dos efluentes gerados (LIMA, 2014).

Desde a década de 60 a população de Santa Cruz do Capibaribe tem como a principal atividade econômica a confecção de vestuários, como alternativa frente às condições áridas precárias que desfavorecem o desenvolvimento da agricultura e pecuária. No entanto, apenas na década de 80 as atividades têxteis se

desenvolveram notoriamente, época que nota-se menor migração da população local para as regiões sul do Brasil, e maior migração no interior do Agreste pernambucano. O espaço produtivo do município, e seu entorno, é caracterizado pela informalidade (XAVIER, 2006).

As indústrias da região utilizam, de modo significativo, equipamentos obsoletos ou com manutenção precária, o que acarreta vazamentos e postergação de uso, majorando os consumos de água e energia. Com a utilização de equipamentos no tempo de vida útil adequado e com a devida manutenção os gastos com eletricidade e volume de efluentes gerados podem ser reduzidos em até 25% minimizando os impactos ambientais gerados (BELTRAME, 2000; BUSS, 2015). O uso inadequado da água reduz sua oferta, frente à demanda, ocasionando redução da qualidade de vida da população. Esse efeito degradante das ações antrópicas gera maiores impactos em grandes centros urbanos e núcleos industriais (PEDDE; KROEZE; RODRIGUES, 2013; BRASILEIRO, 2009).

3.3 CORANTES TÊXTEIS

Com a crescente demanda por produtos têxteis, tornou-se uma problemática relevante a composição tóxica e recalcitrante dos corantes, por serem de origem sintética, além do grande volume de efluentes gerados, apresentando sérios danos à saúde humana e ao meio ambiente (GADEKAR; AHAMMED, 2020; KUNZ *et al.*, 2002). A principal dificuldade relacionada aos corantes é o seu descarte. Quando as águas residuais são descartadas no meio ambiente e atingem corpos d'água, acarretam aumento dos nutrientes naturais da água e solo, proporcionando riscos à saúde humana através da propagação dos contaminantes pela cadeia alimentar (MAITI; SINHA; SINGH, 2017).

3.3.1 Classificação dos corantes têxteis

Os corantes podem ser definidos como matérias orgânicas que conferem cor. Geralmente são insolúveis nas substâncias em que são usados, tendo sua estrutura na forma de pequenos cristais articulados. Os corantes podem ser classificados em: reativos, diretos ou dispersos (FRAGA, 2011). Os corantes reativos sintéticos são amplamente utilizados na indústria têxtil e são caracterizados pela capacidade de formar ligações covalentes com nucleófilos, e, cerca de 60% de todos corantes

utilizados no processo de tingimento nas lavanderias são do tipo azo (AMORIM *et al.*, 2013; JANUSCHEWSKI *et al.*, 2020).

O tipo de corante é selecionado, entre outros critérios, de acordo com a natureza da fibra a ser tingida, disponibilidade do corante e propriedades de fixação no material passível de tingimento. As principais etapas consideradas no processo de tingimento são montagem, fixação e tratamento final. Ao término destes processos ocorre a lavagem das peças têxteis em banhos corantes a fim de remover o excesso do corante original ou resíduos que não aderiram na fibra tingida (GUARATINI; ZANONI, 2000).

Guaratini e Zanoni (2000) definem que os corantes têxteis são classificados de acordo com a estrutura química ou modo de fixação na fibra a ser tingida, sendo divididos nas seguintes classes:

- **Corantes Reativos** – possuem um grupo reativo eletrofílico capaz de formar ligações covalentes com os “grupos hidroxila das fibras celulósicas, com grupos amino, hidroxila e tióis das fibras protéicas e também com grupos amino das poliamidas”. Os principais corantes desta classe possuem as funções azo e antraquinona, e, clorotriazinila e sulfatoetilsulfonila como grupos cromóforos e reativos, respectivamente. Possui alta solubilidade em água e maior estabilidade da coloração no processo de tingimento das fibras têxteis.
- **Corantes Diretos** – são solúveis em água e possuem a capacidade de tingir fibras de celulose através de interações de *Van der Waals*. A utilização de eletrólitos aumenta a capacidade adsortiva do corante sobre a fibra a ser tingida. Geralmente possuem mais de um grupo azo em sua composição, sendo classificados em diazo, triazo, etc., ou sofrem transformação em complexos metálicos. Possui alto grau de exaustão o que lhe confere a vantagem de diminuir a quantidade do corante nas águas residuárias.
- **Corantes Azóicos** – são insolúveis em água e apresentam coloração que é sintetizada na fibra durante o processo de tingimento, nesta etapa, é utilizado um composto solúvel em água com alta afinidade por celulose, chamado de agente de acoplamento. É o grupo mais adequado para o tingimento de fibras celulósicas alongadas, com alta fixação e resistência a luz e umidade.

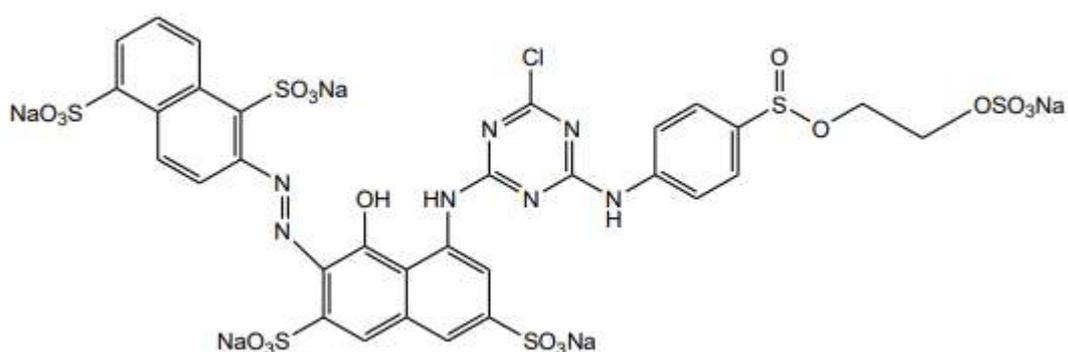
- **Corantes Ácidos** – é um grupo de corantes aniônicos que possuem em sua composição um, dois ou três grupos sulfônicos. São solúveis em água, e, são recomendados para aplicação em fibras proteicas e de poliamida sintética. A fixação do corante na fibra ocorre através de trocas iônicas, apresentando extensas faixas de coloração e capacidade de fixação.
- **Corantes Dispersivos** – são insolúveis em água, e, o processo de tingimento ocorre por suspensão em fibras de celulose e hidrofóbicas, deste modo, o grau de solubilidade influencia o processo e a qualidade da coloração. Durante o tingimento o corante sofre hidrólise e se precipita lentamente sobre o acetato da celulose. Os agentes dispersantes estabilizam o corante e favorecem sua fixação na fibra. Geralmente, são utilizados para o tingimento de fibras sintéticas, como: “acetato celulose, nylon, poliéster e poliacrilonitrila”.

Além destes grupos há os classificados como: Corantes à Cuba, Corantes de Enxofre, Corantes Pré-Metalizados e Corantes Branqueadores, que são recomendados para o tingimento de algodão, fibras celulósicas, fibras proteicas e poliamida, e, branqueamento óptico de fibras amareladas, respectivamente (GUARATINI; ZANONI, 2000).

3.3.2 Corante Vermelho Drimaren CL-5B

Os corantes da linha Drimaren da *Clariant* fazem parte do grupo dos corantes reativos, que são os capazes de formarem ligações covalentes com grupos hidroxila e amino (FRAGA, 2011). O corante Drimaren Red (Vermelho Drimaren) CL-5B, Figura 2, é um corante têxtil reativo, aniônico, do grupo azo, amplamente utilizado na indústria têxtil, e, quando descartado de maneira imprópria apresenta sérios danos ao meio ambiente e a vida humana (FRAGA *et al.*, 2020; MENEZES *et al.*, 2021).

Figura 2 - Estrutura molecular do corante Vermelho Drimaren CL-5B.



Fonte: SILVA; SILVA e SILVA (2017).

3.3.3 Poluentes emergentes

Díez, Pazos e Sanromán (2019), definem os poluentes emergentes como compostos estáveis e tóxicos em utilização, mas, que ainda não são detectáveis ou não há um método de tratamento definido nas Estações de Tratamento de Efluentes (ETE). De acordo com Durigan, Vaz, Peralta-Zamora (2012) a identificação e degradação dos micros poluentes emergentes costuma ser bastante difícil, devido a sua baixa concentração e à natureza química da sua composição. Além da poluição dos contaminantes já conhecidos e analisados, surge uma nova preocupação com micros poluentes considerados emergentes, entre estes está uma série de poluentes têxteis descartados através do despejo inadequado de efluentes em cursos de água (DURIGAN; VAZ; PERALTA-ZAMORA, 2012).

As lavanderias industriais são responsáveis por uma grande parcela da contaminação hídrica, do solo e atmosférica da região do Alto Capibaribe, além de gerarem degradação da flora nativa nas intermediações dos seus despejos, devido a alta carga de compostos químicos que fica na água após o tingimento de vestuários utilizando corantes têxteis, que quando descartados incorretamente geram prejuízos para o ser humano e meio ambiente (SILVA; BARROS; REZENDE, 2005; SANTOS; CARMO, 2020).

3.3.4 Impacto dos efluentes têxteis

Os efluentes têxteis são um dos maiores contaminantes de corpos hídricos do estado de Pernambuco, em especial aqueles localizados no Polo Têxtil, delimitado

pelos municípios de Caruaru, Toritama e Santa Cruz do Capibaribe. A atividade têxtil é caracterizada por pequenas empresas que prestam serviço para grandes confecções fazendo o tingimento de jeans, no entanto não dispõem de recursos tecnológicos e financeiros para fazerem o tratamento adequado dos efluentes gerados, agravando ainda mais a problemática ambiental quando se faz o descarte de material corante nos cursos d'água, responsáveis pelo abastecimento da população local. Nessas circunstâncias, vários autores aplicaram o processo de adsorção para remoção de corantes fazendo uso de argilas (FRAGA, 2011).

Cavalcante *et al.* (2018) afirmam que para o tratamento de efluentes têxteis são adotados processos simples, tratamentos biológico ou físico-químico, no entanto, para a remoção da cor são utilizados processos mais tecnológicos, entre esses: adsorção e processos oxidativos avançados (POA). E de acordo com Gadekar e Ahammed (2020) para remover a cor dos produtos derivados das atividades têxteis os métodos mais comumente utilizados, são: coagulação, sedimentação, adsorção, fotocátalise, degradação e flutuação de íons. O descarte de contaminantes no solo degrada o meio ambiente e apresenta riscos para a saúde humana, principalmente nas consequências associadas ao consumo de água contaminada (BARROS *et al.*, 2021).

De acordo com Araújo, Yokoyama e Teixeira (2006) e Raman e Kanmani (2019), as atividades têxteis geram uma série de efluentes, entre eles uma quantidade significativa de compostos "tóxicos e recalcitrantes". Além disso, geralmente são utilizados corantes de forte coloração, com alta temperatura, grandes concentrações de DQO e metais pesados. Os principais corantes utilizados para tingimento são os reativos, por apresentarem boa estabilidade na lavagem e tingimento simples, no entanto, são altamente solúveis em água e tem baixa fixação nas fibras, o que faz com que boa parte de sua composição seja perdida no efluente.

O tratamento mais comumente utilizado para tratamento dos efluentes têxteis são os tratamentos biológico, físico e químico. O processo de adsorção com carvão ativado tem sido utilizado para remoção de cor nos tratamentos de efluentes das indústrias têxteis, mas, essa e outras tecnologias apenas mudam a fase de reação do material corante, não resolvendo totalmente o problema. Portanto, o uso de Processos Oxidativos Avançados (POAs) têm se mostrado uma maneira

potencialmente viável e eficaz para remoção da cor corante (ARAÚJO; YOKOYAMA; TEIXEIRA, 2006).

3.4 BIOCHAR

De acordo com Duku, Gu e Hagan (2011), o biochar é um produto sólido da conversão termoquímica da biomassa realizada em temperaturas acima de 300 ° C na ausência de oxigênio, definida como pirólise. Biochar não é um carbono puro, mas sim, consiste em carbono (C), hidrogênio (H), oxigênio (O), nitrogênio (N), enxofre (S) e cinzas.

A pirólise é a primeira etapa da combustão, durante este processo os componentes poliméricos da biomassa passam por processos de “reticulação, despolimerização e fragmentação” de acordo com as diversas faixas de temperatura em que são submetidos. Inicialmente o processo forma produtos voláteis condensáveis, voláteis não condensáveis e carvão. As características e composição do biochar, dependem da densidade, tamanho das partículas, umidade, pH e da reação da pirólise (BROWN, 2012; DUKU; GU; HAGAN, 2011). É válido salientar que a produção do biochar se distingue da produção do carvão e do carvão vegetal, embora todos sejam produzidos a partir do aquecimento do carbono (C), pirólise. O biochar é produzido a partir da decomposição térmica da biomassa com fornecimento de oxigênio (O₂) limitado e em temperaturas inferiores a 700 °C (BROWN, 2012).

Segundo Brown (2012), o biochar é derivado de uma variação de componentes biológicos, que devido às reações químicas complexas durante o processo térmico de produção, apresenta uma estrutura heterogênea mesmo quando se analisa um único produto. Deste modo, o biochar é um material carbonáceo produzido com a finalidade específica de ser aplicado no solo para fins agrônômicos ou ambientais, apresentando uma composição química única.

Atualmente, o biochar tem sido amplamente requisitado devido sua capacidade de reter nutrientes no solo, reter água e armazenar carbono de forma sustentável. Vários tipos de biomassas são sugeridos para a produção de biochar, como: resíduos agrícolas e florestais, parte orgânica dos resíduos sólidos urbanos e estrume animal. No entanto, a escolha do tipo adequado de biomassa depende da

composição química, de fatores ambientais, econômicos e logísticos (DUKU; GU; HAGAN, 2011).

As propriedades da composição química do biochar influenciam na sorção de materiais aquosos, filtração da água percolada e altera as propriedades do solo. A compreensão destas alterações é imprescindível para garantir a qualidade e a integridade do subsistema modificado. Além disso, o biochar tem a capacidade de sequestro de carbono o que favorece a redução das emissões dos gases de efeito estufa do solo (BROWN, 2012; DUKU; GU; HAGAN, 2011; LIMA *et al.*, 2018).

No estudo de Downie, Crosky, Munroe (2012) avaliou-se a variação do tamanho das partículas de biochar, feito de pedaços de madeira, por processo de pirólise lento, constatando que o tamanho das partículas resultantes diminuía à medida que a temperatura da pirólise aumentava na faixa de 450-700 °C, concluindo assim, que o teor de cinzas influencia no rendimento e qualidade do biochar.

De acordo com Lima *et al.* (2018) o biochar é formado por uma rede fina de poros que possui a capacidade de trocar cátions e dissolver solutos, nutrientes, compostos orgânicos, e algumas vezes gases, aumentando a fertilidade no solo e favorecendo a retenção de nutrientes. Ao reter água e nutrientes, proporciona a criação de ambientes favoráveis ao desenvolvimento de microrganismos. Entre os principais efeitos da aplicação do biochar está o aumento do pH do solo, que apresenta-se como benefício para solos que geralmente são ácidos, sendo uma opção para melhoramento de solos áridos e arenosos em áreas com escassez de chuva.

Para avaliar a quantidade dos benefícios do biocarvão, um dos principais indicadores é a área da superfície específica das partículas. O biochar feito da casca do café apresenta uma alta área de superfície específica, portanto sua adição altera a porosidade do solo, além de aumentar a produtividade sem que haja a perda de nutrientes e água (LIMA *et al.*, 2018).

Dessa forma, o biochar é utilizado na agricultura, principalmente no melhoramento do solo, contribuindo para o sequestro de carbono e também para melhorar as propriedades dos solos arenosos pobres. Suas propriedades dependem principalmente do tipo de biomassa utilizado no processo de pirólise de sua produção, podendo ocorrer efeitos negativos em seu uso, nem sempre atuará no

aumento de nutrientes do solo e na produção de CO₂, apresentando algumas vezes consequências desfavoráveis em sua aplicação (LIMA *et al.*, 2018).

3.5 TRANSPORTE DE SUBSTÂNCIAS NO SOLO

3.5.1 Solos Aluvionares

Os rios localizados na região semiárida do Nordeste são em sua maioria intermitentes, com escoamento durante o período chuvoso que pode ser prolongado por alguns dias ou semanas após o término das precipitações. As enxurradas transportam ao longo do percurso argilas, areia e cascalho para o interior do leito dos rios, e, após as chuvas cessarem esses sedimentos permanecem no local dando origem as, ditas genericamente, areias de aluvião (ALVES, 2019; BRAGA *et al.*, 2016).

Durante o período de estiagem a deposição de sedimentos praticamente não ocorre, no entanto, quando há ocorrência de precipitações este processo ocorre lentamente ao longo de décadas e séculos. Quando as águas superficiais, junto ao escoamento, atingem o leito arenoso dos rios ocorre a infiltração no solo e o preenchimento das cavidades porosas das areias aluvionares. Quanto maior for a granulometria do solo, mais rápida será a percolação da água que irá saturar de baixo pra cima, do maciço rochoso até a superfície, elevando gradativamente o nível do lençol freático (BRAGA *et al.*, 2016).

No município de Santa Cruz do Capibaribe há grandes impactos e modificações no uso do solo, tanto na área urbana, como rural, devido às atividades têxteis (XAVIER, 2006). Deste modo, a compreensão dos mecanismos que regem as interações dos compostos químicos nas camadas de solo é de fundamental importância para conhecer e mitigar os efeitos degradantes do uso indiscriminado do solo (MILFONT, 2006).

3.5.2 Processo de Adsorção

A sorção de substâncias é o processo fundamental que controla a toxicidade, transporte e comportamento dos compostos orgânicos apolares no solo, e, inclui os processos de adsorção, absorção, sorção química e troca iônica (BROWN, 2012; RITTER, 1995). Além disso, através da adsorção, pela transferência de massa, alguns sólidos retêm em suas superfícies alguns compostos presentes em líquidos

ou gases (NASCIMENTO *et al.*, 2020). O uso das isotermas de sorção é essencial para descrever a adsorção e o comportamento físico-químico dos parâmetros de transporte (COVELO *et al.*, 2007). Geralmente, o processo de adsorção reduz a mobilidade dos contaminantes no solo, no entanto, com a saturação dos sítios de sorção essa mobilidade pode ser aumentada (CERQUEIRA *et al.*, 2011).

Os impactos dos efluentes têxteis dependem da mobilidade e a retenção do corante quando interage com o meio, dependendo diretamente do quanto será adsorvido enquanto o contaminante é lixiviado nas camadas do solo (GUO; WAN; HUANG, 2022). O processo de adsorção é bastante eficiente no que diz respeito aos processos de purificação, separação de substâncias e redução da contaminação hídrica através da adsorção de compostos tóxicos presentes nos efluentes, por isso, geralmente o material adsorvente é um sólido com porosidade (NASCIMENTO *et al.*, 2020).

Quando o pH do solo é alcalino favorece a baixa sorção de cátions o que aumenta o risco de contaminação da água subterrânea. Solos com pHs mais elevados apresentam maior capacidade de adsorção, e o processo tem maiores possibilidades de ser irreversível, já nos solos com maiores índices de acidez há a repulsão dos elétrons no local da ligação do sítio adsorvente reduzindo o potencial de sorção (BARROS *et al.*, 2021).

3.5.3 Ponto de Carga Zero (PCZ)

O Ponto de Carga Zero (PCZ) corresponde ao valor de pH que a carga total do solo é nula, possibilitando a movimentação livre dos íons e o aumento das forças interpartículas (LEITE, 2001). Quando o Ponto de Carga Zero é menor que o pH, há carga negativa superficial na camada de solo, o que favorece a sorção de contaminantes com carga excedente positiva (BARROS *et al.*, 2021).

No ponto de pH_{PCZ} a adsorção dos íons determinadores de potencial, H^+ e OH^- , é igual. Esse valor pode ser determinado através do cruzamento das curvas eletrolíticas obtidas por titulação potenciométrica, com isso, o valor da carga na superfície do solo corresponde à diferença do pH do solo e o pH_{PCZ} , e $pH_{solo} > pH_{PCZ}$, “o solo estará carregado negativamente, apresentando capacidade de troca catiônica (CTC)”, e se o $pH_{solo} < pH_{PCZ}$, “o solo terá carga positiva e apresentará capacidade de troca aniônica (CTA)” (PEREZ; CAMPOS; TEIXEIRA, 2017).

O PCZ é um parâmetro importante em estudos de adsorção onde os íons H^+ e OH^- governam o balanço de cargas, pois nesse valor de pH a taxa de sorção de cátions e ânions se iguala, com exceção dos íons H^+ e OH^- (LEITE, 2001). A adsorção de corantes sofre influencia do pH da solução de banho de tingimento, sendo que no PCZ a carga é neutra, mas, para $pH < pH_{PCZ}$, a fibra passível de tingimento fica com carga positiva, favorecendo a formação de ligações iônicas com as moléculas do material corante que no processo de tingimento estão carregadas com energia negativa (GIACOMNI *et al.*, 2017)

3.5.4 Modelo Convecção Dispersão (CDE)

O transporte de solutos em solos pode ser definido pelo modelo convecção-dispersão (CDE) que é definido pela Equação 1, demonstrada abaixo (MILFONT *et al.*, 2006):

$$R \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - v \frac{\partial C}{\partial z} \quad (1)$$

Onde:

- C - concentração de soluto [$M.L^{-3}$];
- D - coeficiente de dispersão hidrodinâmica [$L^2.T^{-1}$];
- v - velocidade média da água nos poros [$L.T^{-1}$];
- z - coordenada espacial [L];
- t - é o tempo [T],
- R - fator de retardo, definido na Equação 2, abaixo.

$$R = 1 + \frac{\rho_d K_d}{\theta} \quad (2)$$

Onde:

- K_d - coeficiente de partição solo-solução linear [$L^3.M^{-1}$];
- θ - umidade volumétrica [$L^3.L^{-3}$];
- ρ_d - massa específica do solo [$M.L^{-3}$].

3.5.5 Modelo Convecção Dispersão a Duas Frações de Água (CDE-MIM)

O Modelo Convecção Dispersão a Duas Frações de Água (CDE-MIM) considera que a solução no espaço poroso do solo busca um fluxo preferencial, cuja água se comporta em duas fases: móvel e imóvel. Deste modo, o modelo CDE-MIM que descreve o transporte de solutos em solos, considerando que uma parte da fase

líquida é imóvel, e que a difusão molecular é irrisória em relação a dispersão hidrodinâmica, o modelo CDE-MIM pode ser descrito pelo modelo cinético de primeira ordem de acordo com a Equação 3 (MILFONT *et al.*, 2006; GONDIM, 2014):

$$\theta_{im} \frac{\partial c_{im}}{\partial t} = \alpha(c_m - c_{im}) \quad (3)$$

Onde:

- θ_{im} - região com conteúdo de água imóvel;
- t - tempo;
- α - coeficiente de transferência de massa entre as duas frações de água;
- c_m - concentração do soluto na fase móvel;
- c_{im} - concentração do soluto na fase imóvel.

3.5.6 Modelo Convecção Dispersão a Dois Sítios de Sorção (CDE-2SS)

O modelo de convecção-dispersão a dois sítios de sorção considera o não equilíbrio nos processos de sorção e de transporte, considerando que em alguns sítios a sorção ocorre instantaneamente e nos demais é regida pelo processo cinético de primeira ordem (MILFONT *et al.*, 2008; BARIZON *et al.*, 2006). O modelo é descrito, considerando que a interação entre a matriz sólida e o soluto ocorre em dois tipos de sítios, S_1 e S_2 , dados por (SANTOS NETO, 2019):

$$S_1 = K_D C \quad (4)$$

$$S_2 = (1 - f)K_D C \quad (5)$$

$$S = S_1 + S_2 = K_D C \quad (6)$$

Onde:

- S_1 - fração sorvida pelos sítios em equilíbrio (sorção instantânea) [$M.M^{-1}$];
- K_D - coeficiente de partição solo-solução linear [$L^3 .M^{-1}$],
- C - concentração do soluto na solução [$M.L^{-3}$];
- S_2 - fração sorvida pelos sítios cinéticos de sorção [$M.M^{-1}$];
- f - fração de sítios para os quais o equilíbrio é instantâneo.
- S - fração adsorvida;

A partir das considerações de equilíbrio instantâneo, ocorrência de cinética de primeira ordem para o S_2 , regime hidrodinâmico estacionário em meio homogêneo e

admitindo que o soluto possa sofrer degradação ou transformação, o modelo CDE-2 Sítios de Sorção é expresso pela Equação 7 (SANTOS NETO, 2019):

$$\left(1 + \frac{f\rho_d K_D}{\theta}\right) \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\rho_d}{\theta} \frac{\partial S_2}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} + \sum_{j=1} \phi_j \quad (7)$$

Onde:

- ρ_d - massa específica do solo [M.L⁻³];
- θ - umidade volumétrica [L³.L⁻³];
- t - tempo;
- v - velocidade média da água nos poros [L.T⁻¹].

3.5.7 Difusão Molecular

A difusão molecular é um processo irreversível no qual um determinado soluto (material) é transportado de uma parte do sistema para outra através de movimentos moleculares aleatórios, que cessarão em uma configuração de equilíbrio e concentração uniforme da solução analisada (LEITE, 2001). Existem quatro tipos de difusão molecular: intrínseca, de traçadores, salina e interdifusão; o tipo de coeficiente a ser analisado depende do sistema utilizado para mensurá-lo (SHACKELFORD; DANIEL, 1991).

A difusão em solos geralmente é menor do que em soluções livres devido a porosidade do meio e a redução da área de fluxo. A equação que define a difusão molecular, a Primeira Lei de Fick, é expressa pela Equação 8, na qual o sinal negativo representa que a difusão ocorre inversamente ao aumento da concentração (LEITE, 2001).

$$F_D = -D_0 \frac{\partial C}{\partial x} \quad (8)$$

Onde:

- F_D - quantidade de íons difundidos por unidade de tempo (fluxo de difusão molecular);
- D_0 - coeficiente de difusão molecular na água [L².T⁻¹];
- $\partial C / \partial x$ - gradiente de concentração do soluto [M/L³/L].

3.5.8 Dispersão Hidrodinâmica

A dispersão hidrodinâmica condiz com a capacidade do soluto de se espalhar em direções que, por vezes, não correspondem ao sentido do fluxo. Os principais condicionantes deste processo são: a dispersão mecânica e a difusão molecular. A dispersão mecânica varia de acordo com a granulometria, porosidade e composição do solo (LEITE, 2001). Matematicamente a dispersão hidrodinâmica pode ser definida pela Equação 9 (PALMA; ZUQUETTE, 2005):

$$D = \alpha \cdot v \quad (9)$$

Onde:

- α = coeficiente de dispersividade do meio poroso;
- v = velocidade de percolação média da água nos poros [$L \cdot T^{-1}$].

3.5.9 Cinética de Sorção

Os estudos de cinética de sorção são uma importante ferramenta nas análises de retenção e remoção de contaminantes, pois fornecem informações indispensáveis sobre o comportamento do processo de adsorção, taxa de absorção e tempo de residência do adsorvato na interface sólido-solução, demonstrando a taxa do poluente que é removida da solução ao longo do tempo (HO; MCKAY, 1999).

No modelo de pseudo-primeira ordem da cinética de sorção considera que a taxa de adsorção é diretamente proporcional à diferença entre a concentração da solução em equilíbrio e a concentração da fase sólida ao longo do tempo, enquanto no modelo de pseudo-segunda ordem esta taxa é diretamente proporcional ao quadrado desta diferença (BARROS *et al.*, 2021). A equação Pseudo-primeira ordem é expressa conforme Equação 10, abaixo (HO; MCKAY, 1999):

$$\log(S_{e1} - S_t) = \log S_{e1} - \frac{k_1}{2,303} t \quad (10)$$

Onde:

- k_1 - constante de taxa de sorção de primeira ordem (min^{-1});
- S_{e1} - quantidade de soluto sorvida no equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$);
- S_t - quantidade de soluto sorvido na superfície do sorvente em qualquer tempo t ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

De acordo com Barros *et al.* (2021) e Revellame *et al.* (2020) o modelo de pseudo-segunda ordem se ajusta de modo mais satisfatório para processos lentos de sorção, e, se comparado ao de primeira ordem abrange uma maior quantidade de dados cinéticos, sendo considerado superior entre os dois. O modelo de Pseudo-segunda ordem é expresso pela Equação 11, demonstrada abaixo (HO; MCKAY, 1999):

$$\frac{t}{S_t} = \frac{1}{k_2 S_{e2}^2} + \frac{1}{S_{e2}} t \quad (11)$$

Onde:

- K_2 - constante de taxa de sorção de segunda ordem (min^{-1});
- S_{e2} - quantidade de soluto sorvida no equilíbrio (mg.g^{-1});
- S_t - quantidade de soluto sorvido na superfície do sorvente em qualquer tempo t (mg.g^{-1});
- t – tempo (min).

3.5.10 Isotermas de Sorção

As isotermas representam satisfatoriamente o processo de adsorção devido considerarem a influência de fatores de intensidade e capacidade a temperatura constante, além disso, representam através de análise numérica os parâmetros que influenciam a adsorção em solos. Os modelos matemáticos usualmente utilizados são as equações das isotermas de Langmuir, Freundlich e o ajuste linear (AMARH *et al.*, 2021).

Conforme Barros *et al.* (2021): “o modelo de Langmuir é baseado na hipótese de que as forças de interação entre as moléculas adsorvidas são desprezíveis e cada sítio vazio pode ser ocupado por apenas uma molécula”. Já o modelo de Freundlich considera que há energias de adsorção distintas em cada sítio de sorção e considera uma distribuição exponencial diferente para caracterizar cada um dos sítios (BARROS *et al.*, 2021).

No estudo de Lima *et al.* (2018) foram feitas isotermas de adsorção de fósforo para avaliar os efeitos da aplicação do biochar em um solo aluvionar, visto que, o solo arenoso tem um baixo teor deste elemento na sua composição, e, além disso, apresenta baixa capacidade de sorção. As isotermas de adsorção de fósforo foram estabelecidas a 25 °C, em amostras de 2 g de biochar imersas em solução de 25 ml,

com concentração de $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$, de CaCl_2 , sendo agitadas durante 72 horas para atingir o equilíbrio. As isotermas de adsorção do fósforo apresentaram a retenção de quantidades importantes de fósforo e foram melhores descritas pela equação de adsorção de Freundlich.

Quando não há equilíbrio nos sítios de sorção, analisando o comportamento gráfico das isotermas, significa que a saturação da superfície não foi atingida (BARROS *et al.*, 2021). A concentração de poluentes orgânicos no solo pode ser definida pela equação da isoterma de Freundlich, que geralmente é expressa em sua forma logarítmica pela Equação 12 (AMARH *et al.*, 2021):

$$\log(S_e) = \log(K_F) + \frac{1}{n} \log(C_e) \quad (12)$$

Onde:

- S_e – quantidade adsorvida por grama do adsorvente (mg.g^{-1});
- K_F - é a constante de interação adsorvato/adsorvente ou constante de afinidade de Langmuir (L.mg^{-1});
- C_e – concentração da substância adsorvida no estado de equilíbrio (mg.L^{-1});
- n - coeficiente de Freundlich.

A equação da isoterma de Langmuir é usada como base para o desenvolvimento de uma série de modelos matemáticos que avaliam o processo de adsorção considerando que cada sítio de sorção acomoda apenas uma molécula de adsorvato por vez, a energia das moléculas adsorvidas é idêntica em qualquer ponto da superfície, a adsorção ocorre por meio da colisão das moléculas do adsorvato, uma única camada adsorvativa é formada durante o processo e a dessorção depende apenas da quantidade de material na superfície (HILL, 1977; LANGMUIR, 1916). A equação pode ser representada na forma linearizada conforme a Equação 13, demonstrada abaixo (OLIVEIRA *et al.*, 2014):

$$\frac{C_e}{S_e} = \frac{C_e}{S_{\max}} + \frac{1}{S_{\max}K_L} \quad (13)$$

Onde:

- K_L - é a constante de Langmuir que dá a capacidade de adsorção teórica na monocamada (L.g^{-1});
- S_{\max} é uma constante relacionada com a energia de adsorção (L.mg^{-1});

- C_e - a concentração do adsorbato no equilíbrio (mg.L^{-1});
- S_e - a quantidade adsorvida por grama do adsorvente (mg.g^{-1}).

3.5.11 Deslocamento Miscível

O deslocamento miscível de solutos em solos pode ser analisado através de ensaios em colunas de solo, que simulam o contato de um fluido com um determinado material, a fim de analisar o fluxo e as interações resultantes do contato entre os compostos envolvidos (LEITE, 2001). Para Shackelford (1995), estes ensaios podem ser aplicados para: avaliar a movimentação dos nutrientes no solo, percolação de contaminantes em aquíferos, eficiência de tecnologias empregadas na descontaminação hídrica e aplicação de cromatografia para constatar a concentração de substâncias num determinado meio.

Com isso, através da correta execução dos ensaios em colunas pode-se avaliar os parâmetros que governam o comportamento dos solutos em solos, o efeito da natureza química dos contaminantes em meios porosos e avaliar a influência no transporte destas substâncias. Geralmente, os resultados dos ensaios são avaliados através das grandezas: concentração relativa, volume de poros ou tempo (LEITE, 2001; SHACKELFORD, 1995).

Gadekar e Ahammed (2020) usaram o ensaio de coluna para avaliar a retenção de corante têxtil por resíduos de tratamento de água. Para isso, adotaram o ensaio de coluna de fluxo contínuo, utilizando uma coluna acrílica cilíndrica, de 2,5 cm de diâmetro interno e 30 cm de altura. Na entrada e saída usou-se lã de vidro para evitar perdas do meio. A solução analisada foi bombeada no modo ascendente a uma taxa de fluxo de 50 mL.h^{-1} usando uma bomba peristáltica. Assim, coletaram-se as amostras em intervalos de tempo distintos e avaliou-se a remoção da cor da solução. Com isso, avaliaram o uso de resíduos de tratamento de água para a remoção de cor de efluentes têxteis, na forma úmida como coagulante e na forma seca, como adsorvente.

4 REVISÃO DE LITERATURA

4.1 PROCESSOS DE REDUÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS

Durigan, Vaz e Peralta-Zamora (2012) estudaram a descontaminação de água contendo soluções do corante Azul QR 19 através do processo foto-fenton, construindo para isso um reator fotoquímico assistido por radiação artificial. Para isso utilizou-se sulfato ferroso (FeSO_4) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) em solução aquosa. E quando foi necessário, a concentração das soluções foi determinada por espectrofotometria para o FeSO_4 e titulação permanganométrica para o H_2O_2 . E acetronitrila, metanol e água destilada foram utilizados na realização de análises cromatográficas. A análise das concentrações dos compostos presentes foi analisada através de espectroscopia UV-vis e no infravermelho dos íons formados. O sistema foto-fenton mostrou uma ótima capacidade de degradação do corante Azul QR 19.

No estudo de Araújo, Yokoyama e Teixeira (2006) avaliou-se a degradação dos corantes Azul Marinho Drimaren X-GN 150 e Vermelho Drimaren X-6BN 150, para isso utilizou-se soluções aquosas experimentais e adicionou-se peróxido de hidrogênio a mistura. Através da medição da absorbância no espectrofotômetro da radiação ultravioleta aplicada pôde-se acompanhar o processo de descoloração do material corante. Obteve-se maiores absorbâncias nos comprimentos de onda de 613 nm para o corante Azul Drimaren X-GN e de 516 nm para o corante Vermelho Drimaren X-6BN. Observou-se que quanto maior a adição de H_2O_2 , até a concentração de 20 mM, pois acima desta não houve resultados significativos, maior é a degradação do corante e conseqüentemente maior é a remoção da cor. A redução da Demanda Química de Oxigênio (DQO) da solução possibilita a redução de corantes reativos em intermediários.

Cavalcante *et al.* (2018), utilizaram o Processo Oxidativo Avançado (POA) Fenton para reduzir a Demanda Química de Oxigênio (DQO) em uma solução experimental do corante têxtil reativo Drimaren Vermelho CL 5B, analisando a toxicidade e cinética do processo, e medindo a eficácia das técnicas aplicadas através de espectrofotometria UV-visível. Antes da aplicação do reagente Fenton notou-se maior presença de material corante na faixa de 550-580 nm, e, após a conclusão do processo a cor do corante não foi mais identificada, restando apenas

uma absorção de energia na faixa de 220-250 nm, o que sugere ser resultado de algum produto insaturado resultante das reações.

Vasconcelos (2011) analisou o uso de radiação gama para a remoção dos corantes Drimaren Red, Drimaren Gold e Indosol Blue da *Clariant* em efluente têxtil. Podendo observar que a radiação foi capaz de degradar os corantes com uma eficiência superior a 95% para algumas amostras. Sendo assim, concluiu-se que o uso de radiação gama e Gama-Fenton são eficientes para a redução de corantes têxteis nos efluentes oriundos das lavanderias.

Silva (2012) avaliou a capacidade de fungos filamentosos, oriundos de material sedimentar do Rio Capibaribe, remover a cor dos efluentes têxteis contaminados com materiais corantes. Os corantes avaliados no estudo foram Índigo Carmine, Azul Brilhante de Remazol e Vermelho Congo. Para avaliar a descoloração os fungos foram isolados e identificados, com isso pode-se constatar que os fungos têm a capacidade de adsorver o material corante dos efluentes têxteis.

4.2 TRANSPORTE DE CORANTES NO SOLO

Alves *et al.* (2020) estudou a capacidade adsortiva do corante têxtil Remazol Black B (RB5) em duas camadas de um solo aluvionar coletado no leito seco do Rio Capibaribe. Pode-se classificar as camadas como areia argilosa e areia, e através dos ensaios de cinética e isoterma de adsorção observou-se que as taxas de sorção foram de 81,81 e 21,7 mg.kg⁻¹, respectivamente. Além disso, constatou-se que ambas camadas aluviais se ajustaram melhor ao modelo de cinética de sorção de pseudo-segunda ordem e que o comportamento isotérmico foi não linear, sendo o modelo de Freundlich o mais adequado para representar o processo. Concluindo, que os diferentes comportamentos das duas camadas de um mesmo perfil de solo evidenciam a importância de considerar sempre a heterogeneidade do solo em análises de transporte de solutos.

Alexandre *et al.* (2020) avaliou a sorção do corante têxtil Direct Black 22 (DB22) em duas camadas de solo aluvionar do leito seco do Rio Capibaribe, a fim de avaliar a vulnerabilidade dos aquíferos aluvionares diante dos despejos inadequados dos efluentes gerados pelas indústrias têxteis. Avaliou-se a mobilidade e retenção do corante através dos ensaios de cinética e isotermas de sorção, concluindo que

modelo cinético que obteve o melhor ajuste foi o de segunda ordem, e, os modelos de Freundlich e Linear ajustaram de modo satisfatório as isotermas de sorção para as camadas superficial e subsuperficial, respectivamente. Deste modo, observou-se que a capacidade de troca catiônica e o teor de matéria orgânica influenciam a capacidade de sorção do solo.

4.3 ESTUDOS DA APLICAÇÃO DE BIOCHAR EM SOLOS

Lima *et al.* (2018) analisaram os efeitos da aplicação de biochar em um solo arenoso. Os resultados mostram que com a adição do biochar aumentou significativamente a retenção de água, e também foi possível verificar que o biochar além de alterar a porosidade do solo, aumentou significativamente o pH, de 5,5 para 7 e o teor de carbono presente. Já a quantidade de nitrogênio disponível não teve alteração significativa, aumentando minimamente a quantidade após a aplicação do biochar.

De acordo com Lima *et al.* (2018) a adição do biochar contribui significativamente para retenção de dois elementos aniônicos: fósforo e nitrogênio. A quantidade de carbono inicial e final diminuíram com o aumento da adição do biochar, o que significa que o sequestro de carbono no solo não foi uma modificação notável proveniente da adição do biochar. Contudo, confirma-se que a adição do biochar melhora a eficiência de retenção de nutrientes e carbono, além disso, contribui para a redução das emissões de gás carbônico e óxido nitroso nas áreas áridas do nordeste brasileiro.

Shaheen, Hooda e Tsadilas (2014) avaliaram o uso das cinzas do carvão para suprir nutrientes essenciais nas plantas, corrigir o pH e melhorar as propriedades físicas do solo, como: compactação, retenção de água e capacidade drenante. Concluindo, que a aplicação desse subproduto da combustão do carvão mostra-se com alto potencial de biorremediação de solos contaminados por ser um sorvente de baixo custo, além disso, pode-se alterar o pH das cinzas tornando-o alcalino ou ácido de acordo com as propriedades do contaminante depositado no solo.

Cornelissen *et al.* (2005) estudaram a sorção de substâncias químicas em solos e materiais sedimentares. Definindo que o processo de sorção nestes materiais porosos ocorre devido a absorção de matéria orgânica e a adsorção de materiais carbonáceos, como o biochar. A sorção por materiais carbonáceos é

superior a capacidade sorbiva da matéria orgânica, e, domina as reações em soluções aquosas de baixas concentrações, contudo, para parâmetros de biorremediação devem ser avaliadas as concentrações e substâncias dissolvidas nos solos e/ou sedimentos.

Bezerra (2021) avaliou a eficiência da aplicação de biochar, em porcentagens pré-estabelecidas, em um solo aluvionar quanto a adsorção do corante têxtil Direct Black 22. Para isso realizou-se ensaios de cinética e isoterma de adsorção, os resultados cinéticos foram ajustados aos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Weber-Morris, e os dados isotérmicos aos modelos de Langmuir e Freundlich. Concluiu-se que a porcentagem de adição de 0,25% de biochar foi a que obteve o melhor desempenho no processo de adsorção e a 1,0% teve um desempenho inferior a camada natural de solo, visto que, o biochar deixou a superfície do solo carregada negativamente, dificultando a adsorção do corante.

Bogusz, Oleszczuk e Dobrowolski (2019) estudaram a aplicação de biochar em um solo alterado com lodo de esgoto, a fim de avaliar a capacidade de adsorção e dessorção dos metais: cádmio, cobre, níquel e zinco. Com os resultados foi possível concluir que a aplicação do biochar elevou o potencial de adsorção do solo quanto aos íons metálicos e que a porcentagem de 2,5% teve desempenho superior às de 5,0% e 10,0%, corroborando com Bezerra (2021), que verificou que porcentagens inferiores de adição do biocarvão adsorvem quantidades maiores de contaminantes presentes no solo. Contudo, o estudo confirmou o potencial adsorativo do biochar no processo de biorremediação de solos contaminados com metais.

4.4 ESTUDOS DE ADSORÇÃO EM SOLOS

Rabelo *et al.* (2021) avaliou o potencial de contaminação da Sulfadiazina (SDZ), um antibiótico veterinário, num reservatório de água subterrânea de um depósito aluvial no Rio Capibaribe. Realizou-se a classificação dos sedimentos, sendo definidas quatro lito fácies. Além disso, constatou-se através dos ensaios de cinética e isoterma de sorção, que o modelo que melhor descreve o comportamento cinético é o de segunda ordem e o comportamento isotérmico é mais bem ajustado pelo modelo de Freundlich. Analisou-se também o deslocamento do fluxo através do ensaio em colunas de solo que analisa o transporte de solutos e ajusta os parâmetros através do software HYDRUS-2D. Deste modo, pode-se concluir que as

propriedades hidráulicas e de transporte influenciam a movimentação de água e soluto nas camadas de solo.

Carmo (2008) e Carmo *et al.* (2010) estudaram a caracterização hidrodispersiva de dois solos da região do Vale do São Francisco através do deslocamento de líquidos miscíveis em ensaios de Colunas de Solo. Variou as vazões de injeção e as concentrações da solução e realizou o ajuste numérico do modelo convectivo-dispersivo (CDE) através do software CXTFIT obtendo assim, os parâmetros hidrodispersivos. Constatou-se que o modelo CDE ajustou satisfatoriamente as curvas de eluição, que o traçador KBr não reagiu com os solos e que a dispersividade demonstrou valores maiores no solo que possui poros maiores.

Barros (2019) avaliou a retenção e mobilidade dos metais cádmio e cobre, provenientes de efluentes têxteis, em uma camada de solo de um depósito aluvionar do Rio Capibaribe. Para o estudo realizou-se os ensaios de cinética e isoterma de sorção e em colunas de solo, os dados cinéticos foram ajustados aos modelos de primeira e de segunda ordem, e os dados isotérmicos aos modelos: linear, de Freundlich e de Langmuir. As curvas de eluição foram ajustadas ao modelo CDE através do software CXTFIT, e, concluiu-se que os metais, especialmente o cádmio apresentam alta mobilidade no solo arenoso, e, risco potencial de contaminação dos aquíferos aluvionares.

Santos Neto (2019) analisou o transporte de poluentes na zona não saturada de um depósito aluvionar e o potencial de contaminação das águas subterrâneas. Para a caracterização hidrodispersiva foram realizados ensaios de Batch e em colunas de solo e a caracterização sedimentológica foi realizada por uma técnica de prospecção geofísica, o Ground Penetrating Radar (GPR). Para a avaliação dos parâmetros de adsorção e deslocamento miscível foi usada a sulfadiazina (SDZ) como contaminante. Com isso, observou-se que o aquífero aluvionar é passível de contaminação devido a heterogeneidade da composição do solo, as propriedades hidráulicas desencadeiam fluxos preferenciais e a camada superficial de solo é mais propícia a retenção do antibiótico veterinário, SDZ.

Santos (2018) realizou a caracterização geofísica de um depósito aluvionar através de radargramas gerados pelo GPR SIR (*Subsurface Interface Radar*), e a posteriori analisou-se os dados por meio do software HYDRUS-1D. Com isso, foi

possível analisar os impactos hidrológicos que ocorrem com o manejo e remoção das camadas de solo das aluviões. Além disso, com a simulação dos parâmetros hidrodinâmicos, que avalia o transporte de solutos no solo, constatou-se que a lâmina infiltrada acumulada é o parâmetro que sofre menor variabilidade, e que a espessura das camadas aluvionares são imprescindíveis para a conservação e manutenção dos aquíferos subterrâneos.

Gondim (2014) analisou as interações físico-químicas e biológicas do descarte do sulfametoxazol (SMX), antibiótico de uso humano e veterinário, em solos de distintas naturezas: geográfica, Brasil e França; de uso, agrícola e urbano; e, climática, tropical e temperada. Para isso, foram realizados ensaios de cinética, isoterma de sorção, sorção em função do pH e deslocamento miscível em colunas de solo. Determinou-se os parâmetros hidrodispersivos dos solos e ajustou-se as curvas de eluição do traçador KBr e do SMX ao modelo CDE. Os dados cinéticos se ajustaram melhor ao modelo de segunda ordem, os isotérmicos ao modelo linear e as curvas de eluição se ajustaram satisfatoriamente ao modelo convecção-dispersão. Concluindo, que o solo brasileiro apresenta menor potencial de contaminação dos aquíferos subterrâneos que o solo da França.

Milfont (2006) avaliou o potencial de contaminação de aquíferos subterrâneos por paclobutrazol, regulador de crescimento de plantas, em plantios irrigados de manga nas cidades de Petrolina (PE) e Juazeiro (BA). A fim de analisar os mecanismos físico-químicos que regem o transporte das moléculas do regulador vegetal no solo, foram realizados ensaios de cinética, isoterma e em colunas de solo. As curvas de eluição do traçador KBr e do paclobutrazol foram ajustadas numericamente, através do software CXTFIT, aos modelos: CDE (Convecção – Dispersão), CDE-MIM (duas regiões de água Móvel e Imóvel) e CDE a 2 Sítios de Sorção. Concluindo, que a maior parte das interações das moléculas da substância analisada são com a matéria orgânica presente no solo, e, praticamente nula com os argilominerais, que o processo de dessorção ocorre mais lentamente que a sorção, e, que o transporte do soluto ocorre mais facilmente no solo da região irrigada de Petrolina, sendo esta, mais propícia a contaminação das águas subterrâneas.

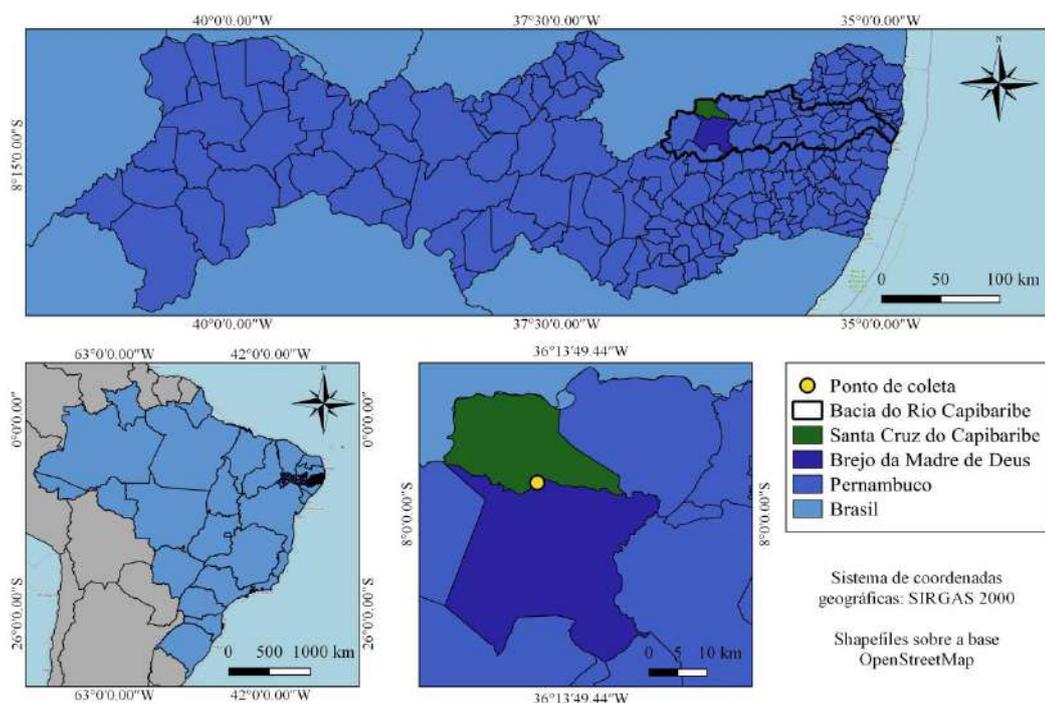
5 METODOLOGIA

5.1 ÁREA DE ESTUDO

A amostra de solo submetida à análise foi coletada na área rural do município de Santa Cruz do Capibaribe, na divisa com o município de Brejo da Madre de Deus, especificamente, na localidade nomeada de Sítio Poço da Lama (Figura 3), nas coordenadas $7^{\circ}56'57.6''$ S e $36^{\circ}17'57.2''$ W, no leito seco do Rio Capibaribe, na microrregião nomeada de Alto Capibaribe. Este local é seco nos períodos de estiagens, mas, é uma fonte de exploração hídrica devido à água armazenada no subsolo.

O Município de Santa Cruz do Capibaribe está localizado no extremo oeste da microrregião do Alto Capibaribe, no Meso-Agreste pernambucano, em uma zona de extensão do Cariri Paraibano, caracterizado por ser uma região semiárida (XAVIER, 2006). A estação chuvosa ocorre do final de novembro ao início de abril, tendo duração de quatro meses ao longo do ano, o que acarreta a escassez hídrica fazendo com que a água subterrânea retida nos depósitos aluvionares apresente-se como uma alternativa para suprir a demanda hídrica requerida pelos habitantes locais (BARROS, 2019).

Figura 3 - Localização do ponto de coleta.



Fonte: A Autora (2023).

5.2 COLETA DAS AMOSTRAS

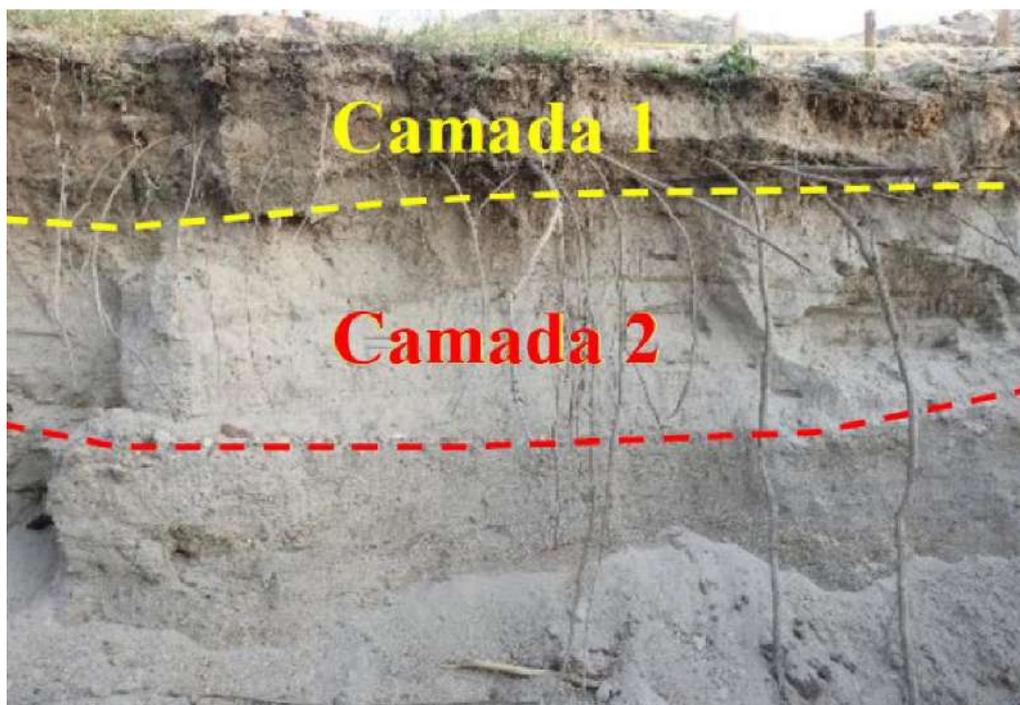
Previamente, foi aberta uma trincheira de 12,00 m de comprimento, 5,00 m de largura e 2,00 m de profundidade (Figura 4) da qual foram extraídas as amostras de solo para análise. Esta área de coleta faz parte de uma iniciativa de um grupo de pesquisa do Departamento de Energia Nuclear (DEN) da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE). Neste estudo, utilizam-se amostras retiradas da segunda camada de solo, para que a matéria orgânica, contida em maior proporção na camada superficial, não tenha grande interferência na propriedade de retenção do biochar adicionado às amostras de solo. Além disso, de acordo com Alexandre *et al.* (2020) a camada superficial apresenta maior capacidade de adsorção que a segunda camada, pois esta possui maior teor de areia, deste modo, as propriedades de retenção do biochar poderão ser melhores observadas na Camada 2, subsuperficial.

Figura 4 - Trincheira de coleta das amostras.



Fonte: Rabelo (2018).

Figura 5 - Camada subsuperficial de solo.



Fonte: Rabelo (2018).

5.3 CARACTERIZAÇÃO DO SOLO

A análise da camada aluvionar em estudo foi feita por Rabelo (2018). Deste modo, toda caracterização do solo aqui descrita foi realizada por esta autora no Laboratório de Física dos Solos do Departamento de Energia Nuclear (DEN) da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), com fundamento nos procedimentos experimentais da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - Embrapa (1997).

5.3.1 Análise Granulométrica

A análise granulométrica foi realizada por peneiramento na peneira 0,053 mm (80 *mash*) e as frações de silte e argila foram determinadas por sedimentação (Tabela 1).

Tabela 1 - Distribuição das partículas e classe textural do solo analisado.

Distribuição do tamanho das partículas		
Argila %	Silte %	Areia %
2,34	3,52	94,14
Classe Textural:		Areia

Fonte: A Autora (2023).

Nota: Adaptado de Rabelo (2018).

5.3.2 pH do solo em Água e em KCl

O pH em água e KCl (1 mol.L^{-1}) foi determinado através da introdução do eletrodo em uma solução de solo-água e solo-KCl, sendo a proporção de 1:2,5 solo-líquidos. Para a aferição da leitura, as soluções foram agitadas e deixadas em equilíbrio por 60 minutos, depois foram agitadas novamente e obteve-se os resultados demonstrados da Tabela 2.

Tabela 2 - Determinação do pH em água e KCl do solo analisado.

pH em água	6,00
pH em KCl	5,48

Fonte: A Autora (2023).

Nota: Adaptado de Rabelo (2018).

5.3.3 Teor de Matéria Orgânica

O teor de carbono orgânico foi determinado através do método Walkley e Black, que oxida a matéria orgânica com o Dicromato de Potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). No experimento o $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ foi titulado com sulfato ferroso ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Deste modo determinou-se o teor de carbono orgânico e a posteriori o teor de matéria orgânica, em porcentagem, conforme Tabela 3.

Tabela 3 - Teor de matéria orgânica do solo analisado.

Média CO (g.g-1)	0,97%
Média MO (g.g-1)	1,67%

Fonte: A Autora (2023).

Nota: Adaptado de Rabelo (2018).

5.3.4 Superfície Específica

A superfície específica foi determinada pelo método de Brunauer-Emmet-Teller (BET), que tem como fundamento experimental a adsorção de um gás pela superfície de um material sólido. Deste modo, determinou-se o valor através do software *NOVA Enhanced Data Reduction* aplicando o método BET às isotermas de adsorção do gás nitrogênio, obtendo valor de Superfície Específica igual a $2,460 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

5.3.5 Capacidade de Troca Catiônica (CTC)

A quantidade de bases trocáveis foi determinada do seguinte modo: Potássio e Sódio trocáveis por meio da aferição em um fotômetro de chamas, Cálcio e Magnésio trocáveis em um extrator com Cloreto de Potássio e a posteriori leitura de absorção atômica por espectrofotometria, e, o Alumínio trocável em um extrator com Cloreto de Potássio e após foi aferida a CTC por titulação. Obtendo, deste modo, os resultados da Tabela 4.

Tabela 4 - Capacidade de troca catiônica do solo analisado.

Bases Trocáveis (cmolc.dm⁻³)					
Ca	Mg	Na	K	Al	H
0,75	1,25	0,62	0,07	0,00	0,57
Soma das bases S (cmolc.dm⁻³)				2,7	
CTC (cmolc.dm⁻³)				3,3	
Saturação por bases V (%)				83	

S: Soma de bases trocáveis;

V: Saturação por bases.

Fonte: A Autora (2023).

Nota: Adaptado de Rabelo (2018).

5.3.6 Densidade da Partícula

A densidade da partícula depende da fração sólida do solo, e, terá valores menores quanto maior for o teor de matéria orgânica, e, terá valores maiores quando a presença de óxidos for elevada (MENDES *et al.*, 2003). Para a camada de solo analisada determinou-se que a densidade da partícula é 3,07 mg.m⁻³, além disso, constatou-se que este valor aumenta com a profundidade (RABELO, 2018).

5.3.7 Análise por Fluorescência de Raios-X (EDXRF)

Utilizou-se a análise de EDXRF para a determinação da presença dos elementos químicos nos materiais de referência SRM 2709 na camada de solo analisada, com nível de confiança de 95%, obtendo assim os resultados dispostos na Tabela 5.

Tabela 5 - Presença de óxidos determinados nos materiais de referência SRM 2709.

	Valores certificados (mg.kg⁻¹)	Valores obtidos (mg.kg⁻¹)
Mn	538 ± 17	156 ± 25
Fe	35000 ± 1100	7928 ± 443
Ni	88 ± 5	7 ± 1,4
Zn	106 ± 3	16 ± 8

Pb	18,9 ± 0,5	43 ± 10
Sr	231 ± 2	494 ± 6
Ti	3420 ± 240	1621 ± 92
Mg	15100 ± 500	5933 ± 1046
Al	75000 ± 600	58802 ± 1847
Si	296600 ± 2300	416429 ± 11468
K	20300 ± 600	31359 ± 633
Ca	18900 ± 500	6504 ± 927
V	112 ± 5	42 ± 12

Fonte: A Autora (2023).
Nota: Adaptado de Rabelo (2018).

5.4 PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO BIOCHAR

O biochar (BC) utilizado (Figura 6-a) tem como biomassa a casca de café recolhida de indústrias locais da cidade de Garanhuns-PE. Foi produzido no processo de pirólise lenta, na temperatura de 530 °C, sendo carbonizado por um tempo de 10 a 12 horas em um forno metálico caseiro (LIMA *et al.*, 2018).

As propriedades do biochar, Tabela 6, foram avaliadas a partir das recomendações do IPA (2008) e os teores de carbono e hidrogênio foram medidos pelo método de combustão a uma temperatura de 925 °C em um analisador elementar CHNS-O (Perkin Elmer PE-2400), para isso utilizou-se amostra de 3 mg (LIMA *et al.*, 2018).

O teor de fósforo foi medido através de calorimetria em um espectrofotômetro no comprimento de onda de 725 nm e as trocas iônicas foram medidas pelo método de extração de KCl de acordo com as recomendações da Embrapa (LIMA *et al.*, 2018).

Tabela 6 - Propriedades do biochar proveniente da casca de café.

	pH	P	Ca	Mg	K	Al	Na	CEC	C	N	SSA
	1:5	mg .kg ⁻¹	cmol _c .kg ⁻¹						%		m ² .g ⁻¹
CH	10,31	470,65	0,14	0,12	22,17	0	0,06	22,54	67,11	2,05	244

CEC: capacidade de troca catiônica;

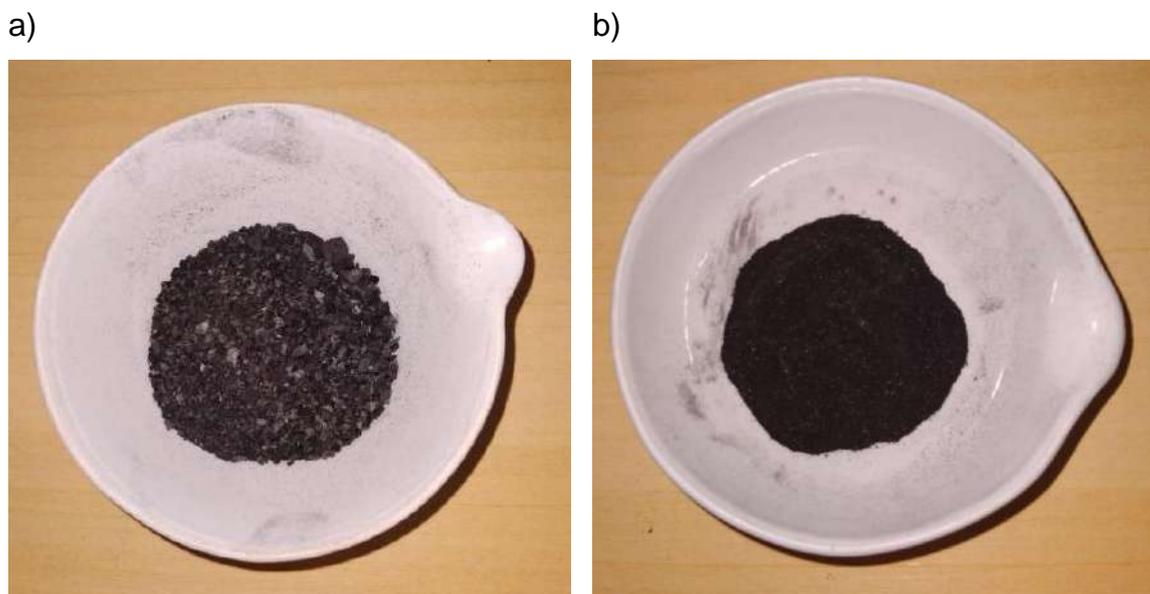
SSA: área de superfície específica.

Fonte: A Autora (2023).
Nota: Adaptado de Lima *et al.* (2018).

Este biochar foi aplicado, nesta pesquisa, a fim de avaliar sua contribuição no aumento da capacidade adsorptiva do solo aluvionar (CM2) a ser analisado. Para isso, utilizou determinadas porcentagens de biochar misturadas nas amostras de solo. As porcentagens avaliadas foram 0,25% e 1,0% de acordo com o estudo de Bezerra (2021), que analisou biochar produzido de biomassa semelhante e constatou que a maior adsorção ocorreu para a porcentagem de 0,25% de adição de biochar e que a partir de 1,0% de biochar adicionado não houve aumento significativo na capacidade de adsorção do solo da CM2, subsuperficial.

Para facilitar a homogeneização do biochar na fração de solo, este foi macerado com o auxílio de um almofariz (Figura 6-b), de modo a deixar as partículas mais finas e misturar mecanicamente da maneira mais uniforme, visualmente, possível.

Figura 6 - Biochar proveniente da casca de café a) biochar bruto; b) biochar macerado.



Fonte: A Autora (2023).

5.5 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

O ensaio foi executado no Laboratório de Química (LQ), Universidade Federal de Pernambuco, no Centro Acadêmico do Agreste, UFPE-CAA. Realizou-se a análise de espectroscopia por infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) a fim de identificar a composição química do solo e do solo adicionado de biochar,

através da energia vibracional e rotacional das moléculas que compõem esses materiais (COUGO, 2017).

Para isso, as amostras de solo, solo+0,25%BC, solo+0,50%BC, solo+0,75%BC, e solo+1,0%BC foram peneiradas na peneira 200 *Mash*, abertura de malha de 0,075 mm, homogeneizadas com Brometo de Potássio (KBr) e compactadas em prensa mecânica (Figura 7-a), resultando em uma pastilha translúcida, com 14,0mm de diâmetro, e, massa de 0,20g, aproximadamente, composta 1,0% do material a ser analisado e o restante de KBr.

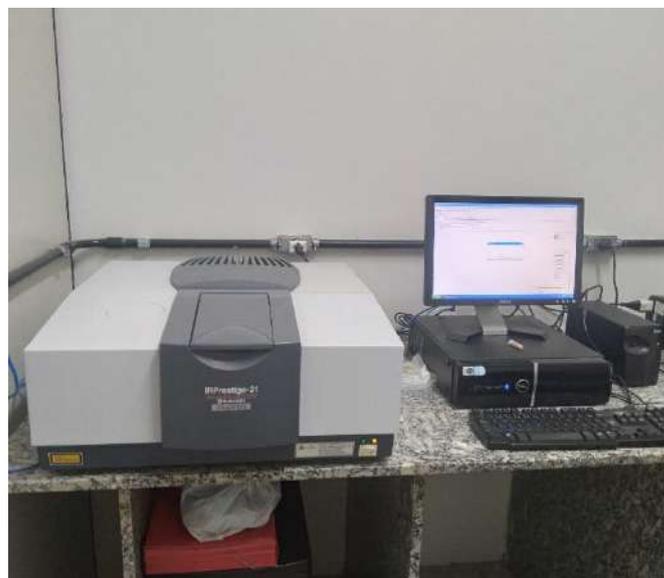
O equipamento utilizado foi o espectrofotômetro *IRPretige-21* da *Shimadzu* (Figura 7-b), e, analisou-se os espectros de transmitância nos comprimentos de onda 4000 a 400 cm^{-1} . Com os picos e bandas presentes serão identificados os grupos funcionais que compõem os materiais de acordo com a literatura.

Figura 7 - Análise de FTIR, a) Prensa mecânica; b) espectrofotômetro IRPretige-21 da Shimadzu.

a)



b)



Fonte: A Autora (2023).

5.6 PH EM ÁGUA E EM KCL

A determinação do pH em água destilada e em KCl (1 mol.L^{-1}) das amostras de solo adicionadas das porcentagens de 0,25%, 0,50%, 0,75% e 1,0% de biochar foi determinada através da aferição do potencial hidrogeniônico de soluções montadas na proporção de 1:2,5 (solo-solução). O ensaio foi realizado em triplicata, a fim de garantir a acurácia dos resultados. As amostras foram agitadas, e depois

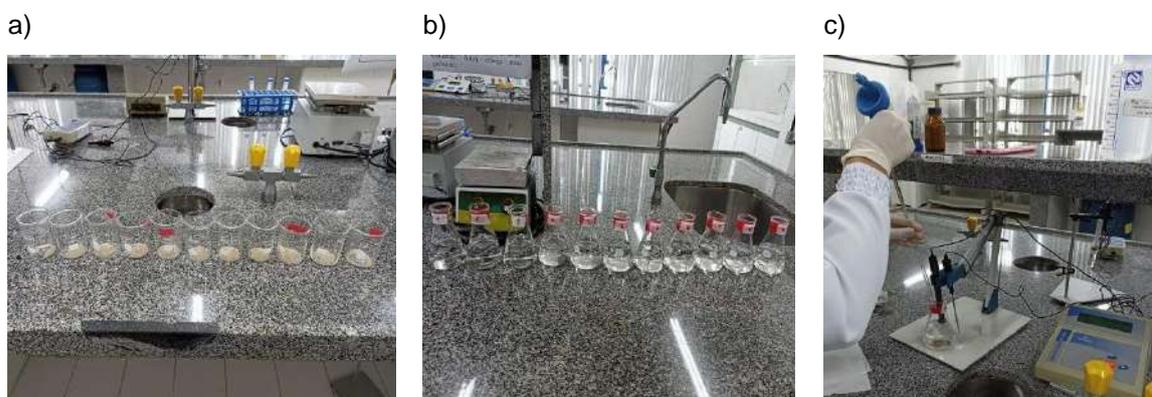
permaneceram em repouso pelo tempo de 60 minutos, após esse tempo foram agitadas com bastão de vidro e o pH foi determinado por um pHmetro digital *PG 1800 GEHAKA*, mergulhando o eletrodo na suspensão homogeneizada (EMBRAPA, 2017).

5.7 PONTO DE CARGA ZERO (PCZ)

Para a determinação dos pontos de carga zero (PCZ) adotou-se o Método dos 11 Pontos (ROBLES; REGALBUTO, 2004), que consiste em manter as amostras analisadas numa solução de água destilada, com pHs ajustados em 11 valores distintos, sob agitação por um tempo determinado (FRAGA et al., 2020; ALEXANDRE, 2019; BEZERRA, 2021). O ensaio foi realizado no Laboratório de Química (LQ), Universidade Federal de Pernambuco, no Centro Acadêmico do Agreste, UFPE-CAA.

Inicialmente, adicionou-se 100 mL de água destilada em 11 *Erlenmeyer* de 125 mL, em cada um deles foram adicionados 1,0 g de solo. Esse procedimento foi repetido para as porcentagens equivalentes de biochar: 0,25%, 0,50%, 0,75% e 1,0%. Em seguida, ajustou-se os pHs das 11 amostras para os valores: 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12; com soluções de ácido sulfúrico, H_2SO_4 0,1 N, e de hidróxido de sódio, NaOH 0,1 N (Figura 8).

Figura 8 - a) Amostras de solo pesadas; b) Soluções com água destilada preparadas nos Erlenmeyers; c) Ajuste dos pHs das soluções.

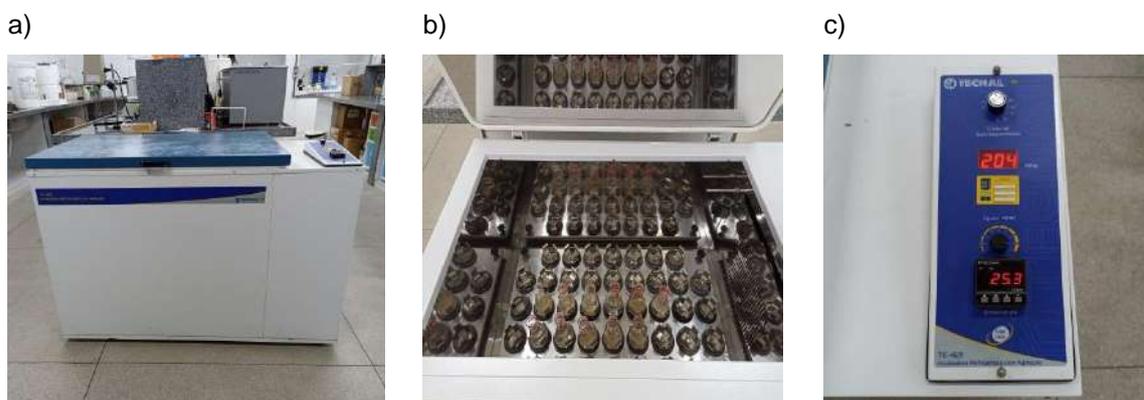


Fonte: A Autora (2023).

Feito isso, os *Erlenmeyer* foram colocados sob agitação em uma incubadora refrigerada com agitação *TE-421 TECNAL* em uma velocidade de 200 ± 10 e temperatura de $25 \pm 0,5$ °C por um período de 24 horas (Figura 9).

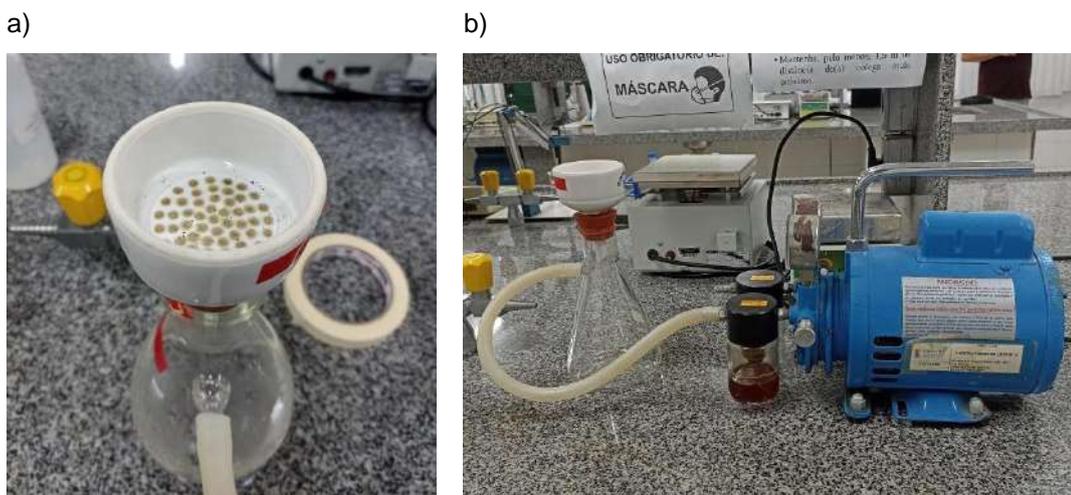
Após o período de agitação as amostras foram retiradas e filtradas em membranas 0,45 μm de éster de celulose *Millipore*, com uso de um funil de *Buchner*, *Kitassato* e bomba a vácuo da marca *Marte* (Figura 10). As medições dos pHs finais, assim como os ajustados, foram aferidas com um pHmetro digital PG 1800 GEHAKA.

Figura 9 - a) Incubadora TE-421; b) Amostras no interior da incubadora; c) Ajuste de velocidade e temperatura.



Fonte: A Autora (2023).

Figura 10 - a) Funil de Buchner; b) Sistema de filtração montado.



Fonte: A Autora (2023).

Deste modo, os PCZs foram determinados através da plotagem dos dados de $\text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{inicial}}$ (eixo das ordenadas) e $\text{pH}_{\text{inicial}}$ (eixo das abscissas), sendo o valor de PCZ de cada amostra o valor nulo de $\text{pH}_{\text{inicial}}$ para a curva plotada.

5.8 SOLUÇÃO DO CORANTE

O corante utilizado foi o *Drimaren Red CL-5B*, amplamente utilizado no processo de tingimento nas lavanderias da região, que possui massa molar de $1026,41 \text{ g.mol}^{-1}$, fórmula molecular $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{NaO}_4\text{S}$, número no catálogo do *Color Index* (Índice de Cores) de RR241, com picos de comprimento de onda máximos de magnitude 517 e 541 nm (SILVA; SILVA; SILVA, 2017).

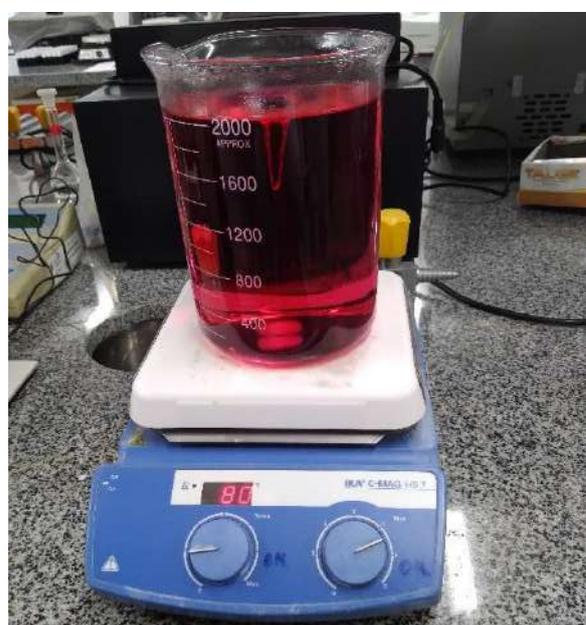
A solução estoque do corante foi produzida no Laboratório de Química (LQ), Universidade Federal de Pernambuco, no Centro Acadêmico do Agreste, UFPE-CAA, na concentração de 25 mg.L^{-1} , magnitude próxima aos valores reais identificados no meio ambiente (EL BOURAIE; EL DIN, 2016; ALVES, 2019), a respectiva massa do corante foi dissolvida em água destilada. A fim de reproduzir o banho de tingimento que é feito nas lavanderias, a solução foi hidrolisada. Inicialmente o pH foi ajustado para $11,00 \pm 0,05$, aqueceu-se até a temperatura de $80,00 \pm 10,00 \text{ }^\circ\text{C}$, manteve esta temperatura por uma hora, deixou arrefecer à temperatura ambiente, e, ajustou o pH para $5,00 \pm 0,05$ (Figura 11). Os ajustes de pH foram feitos com as soluções de NaOH 20% (m/v), para elevar o pH e HCl 30% (v/v) para reduzir (ALBUQUERQUE *et al.*, 2005; BEZERRA, 2021; MARTINA; EFFENDY; SOETEDJO, 2018).

Figura 11 - a) Ajuste de pH antes da hidrólise; b) Processo de hidrólise a 80°C .

a)



b)



Fonte: A Autora (2023).

Com a solução estoque hidrolisada preparou-se soluções secundárias com as concentrações de 1,0; 5,0; 10,0; 15,0 e 20,0 mg.L⁻¹ (Figura 12), e realizou-se as leituras de absorvância no comprimento de onda máximo identificado, 541 nm, e, construiu-se a curva padrão do corante, de modo, que a concentração remanescente nos ensaios de adsorção possa ser identificada.

Figura 12 - Soluções obtidas a partir da diluição da solução estoque.



Fonte: A Autora (2023).

5.9 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Os ensaios de cinética e isoterma de sorção foram realizados no Laboratório de Química (LQ), Universidade Federal de Pernambuco, no Centro Acadêmico do Agreste, UFPE-CAA. E os ensaios em colunas de solo foram realizados no Laboratório de Física dos Solos (LFS) e Laboratório de Transportes de Solutos (LTS), no Departamento de Energia Nuclear na Universidade Federal de Pernambuco, DEN-UFPE, Recife. Todos os procedimentos foram feitos em triplicata, a fim de garantir a acurácia dos resultados (BARROS *et al.*, 2021).

5.9.1 Ensaio de Cinética de Sorção

Os ensaios de cinética de sorção foram realizados a 25±0,5 °C, e agitados a 200±10 RPM em uma incubadora refrigerada com agitação. Usou-se o corante VD CL-5B na concentração de 25,0 mg.L⁻¹, e, as amostras de solo, solo+0,25%BC e solo+1,0%BC, foram preparadas na proporção 1:10 solo-corante, 5,0g de solo em 50 mL da solução corante dispostas em *Erlenmeyer* de 125 mL (Figura 13-a). Os

tempos de contato analisados foram: 0,17; 0,33; 0,50; 1, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 24, 48 e 72 horas, conforme Bezerra (2021) e Alves (2019). A cada intervalo de tempo as amostras foram retiradas, filtradas em sistema composto por seringa, *holder* de policarbonato e membranas de 0,45 μm *Unifil* (Figura 13-b). A solução filtrada foi colocada em uma cubeta de vidro e aferida a absorbância em um espectrofotômetro *Evolution Thermo*, UV-Vis, podendo determinar, deste modo, a concentração resultante em cada amostra (BEZERRA, 2021; MILFONT, 2006).

Figura 13 - a) Triplicata de amostras de solo em solução corante; b) Sistema de filtragem.

a)



b)



Fonte: A Autora (2023).

5.9.2 Ensaio de Isoterma de Sorção

Para os ensaios de isoterma adotou-se o tempo de contato entre o sorvente e a solução de 24 horas, para cada uma das três amostras; solo, solo+0,25%BC e solo+1%BC, tempo considerado suficiente para a maior taxa de sorção ser alcançada (AKRAWI; AL-OBAIDI; ABDULRAHMAN, 2021; SUNDARI *et al.*, 2018; DEUS *et al.*, 2022). As concentrações adotadas, resultantes da dissolução da solução estoque, foram: 1,0; 5,0; 10,0; 15,0; 20,0 e 25,0 mg.L^{-1} (Figura 14-a), valores selecionados de modo que os pontos aferidos abranjam a faixa de concentrações desde o zero até o valor máximo avaliado no estudo. Os ensaios foram realizados sob agitação de 200 ± 10 RPM, na temperatura de $25 \pm 0,5$ °C. Ao término do período de agitação, as amostras foram retiradas, filtradas (Figura 14-b) e tiveram suas absorbâncias aferidas, concomitantemente ao ensaio de cinética (BEZERRA, 2021; ALVES, 2019).

Figura 14 - a) Amostras de solo em solução para o ensaio de isoterma de sorção; b) Holder após filtragem da amostra.

a)



b)



Fonte: A Autora (2023).

5.9.3 Ensaio em Colunas de Solo

O comportamento do corante VD CL-5B na camada aluvionar abordada neste estudo foi analisado através do ensaio em colunas de solo. Para isso, foram utilizadas colunas de vidro *Cytiva*, com 10,0 cm de comprimento e diâmetro interno de 2,6 cm, bomba peristáltica *IPC Ismatec*, coletor de frações *Spectrum Labs*, balanças digitais *Shimadzu*, para medição da massa das soluções a serem injetadas, capilares de teflon de 2,2 mm de diâmetro interno e condutivímetro *DM-31 Digimed*, usado para aferição da condutividade das amostras resultantes da injeção do traçador KBr. O acondicionamento do solo, na coluna, foi feito em camadas de aproximadamente 0,5 cm, com compactação manual, levando em consideração a massa específica de campo de $1,63 \text{ g.cm}^{-3}$ (GONDIM, 2014; RABELO, 2018). A montagem dos equipamentos para a realização dos ensaios está disposta na Figura 15.

Figura 15 - Dispositivos experimentais para realização do ensaio em colunas de solo.



Fonte: A Autora (2023).

A injeção de fluxo foi feita de maneira ascendente a uma vazão de $0,3 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ conforme valor adotado por Santos Neto (2019). Inicialmente as colunas foram saturadas com solução de CaCl_2 na concentração de $1,20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ($0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). Após a completa saturação das colunas foram injetados um volume de poros de solução do traçador não reagente KBr na concentração $35,70 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ($0,3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) e medida a condutividade das frações coletadas (Figura 16-a) a fim de obter a curva de eluição do traçador; e, um volume de poros do VD CL-5B, solução reagente, na concentração de $25,0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, que teve medida a absorvância das frações coletadas (Figura 16-b), no espectrofotômetro UV-Vis *Evolution Thermo*, a fim de gerar a curva de eluição do corante. A partir da aferição da concentração relativa, C/C_0 , e do volume de poros, V/V_0 , do traçador, e, da variação de concentração do corante, pode-se simular o comportamento do soluto em contato com o solo ao longo do tempo e determinar os parâmetros hidrodispersivos e de transporte (SANTOS NETO, 2019; ALVES, 2019; MILFONT, 2006; MILFONT *et al.*, 2006).

Figura 16 - a) Condutivímetro DM-31; b) Cubeta do espectrofotômetro com a fração filtrada.

a)



b)



Fonte: A Autora (2023).

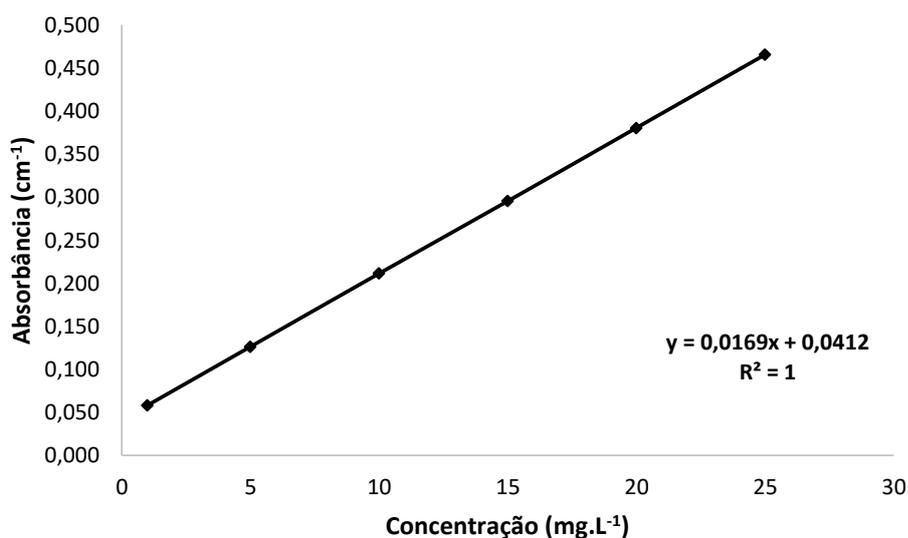
6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 CURVA PADRÃO

A curva padrão do corante VD CL-5B foi montada aferindo as respectivas absorvâncias das concentrações: 1,0; 5,0; 10,0; 15,0; 20,0 e 25,0 mg.L⁻¹. Obtendo, graficamente, a reta demonstrada na Figura 14. Através do ajuste linear pode-se determinar a linha de tendência que define a correlação das duas grandezas de acordo com a Equação 14, apresentando um ajuste preciso com R² = 1.

$$\text{Absorbância} = 0.0169. \text{Concentração} + 0.0412 \quad (14)$$

Figura 17 - Curva padrão do corante VD CL-5B.



Fonte: A Autora (2023).

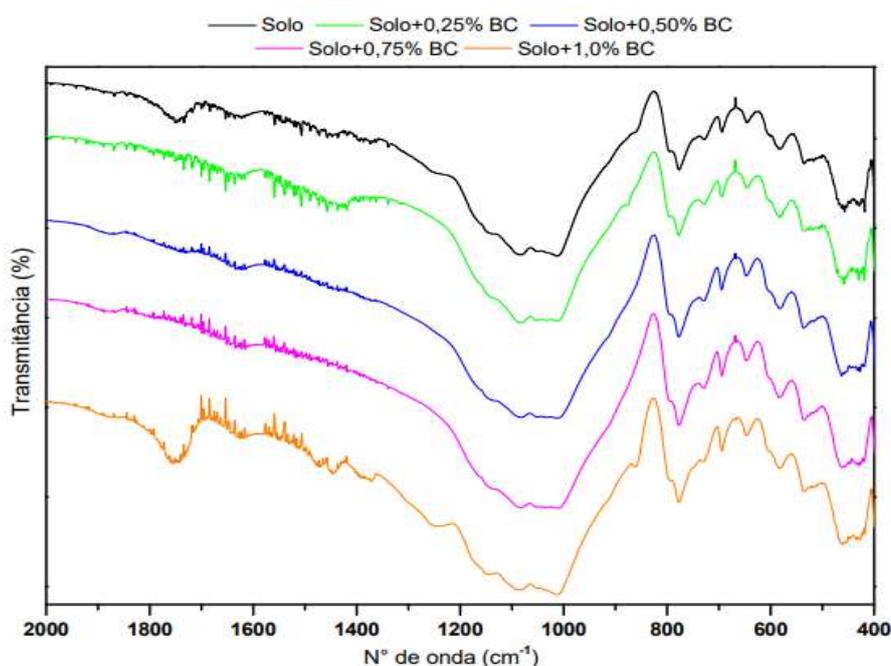
6.2 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Com a análise dos espectros de transmitância foi possível identificar os grupos funcionais amina e amida nos pontos de comprimento de onda 1579 cm⁻¹ e 1604 cm⁻¹, e, em 1664 cm⁻¹ o estiramento da carbonila (FRAGA *et al.*, 2020; LIU *et al.*, 2021). A presença do grupo amina indica que o material adsorvente possui elevada capacidade de sorção, estabilidade química e pode adsorver bem o CO₂ (LIU *et al.*, 2021). Além disso, grupos funcionais que contém em sua estrutura química o nitrogênio favorecem o processo de biossorção, e, quando há a formação do grupo amida, este coordena as principais cargas positivas do material adsorvente

(ASHKENAZY; GOTTLIEB; YANNAI, 1997). Du *et al.* (2012) avaliou a sorção do corante metálico *Acid Black 172* e constatou que o grupo amina possui forte influência em seu processo adsortivo.

Como observa-se, na Figura 18, as configurações que obtiveram maiores vibrações espectrais nos picos mencionados foram as de solo adicionado de 0,25%BC e 1%BC, evidenciando uma capacidade adsortiva maior para estas conformações e demonstrando que a adição do biochar melhora a capacidade adsortiva natural do solo.

Figura 18 - FTIR dos grupos funcionais das amostras na faixa espectral de 2000 a 400 cm^{-1} .



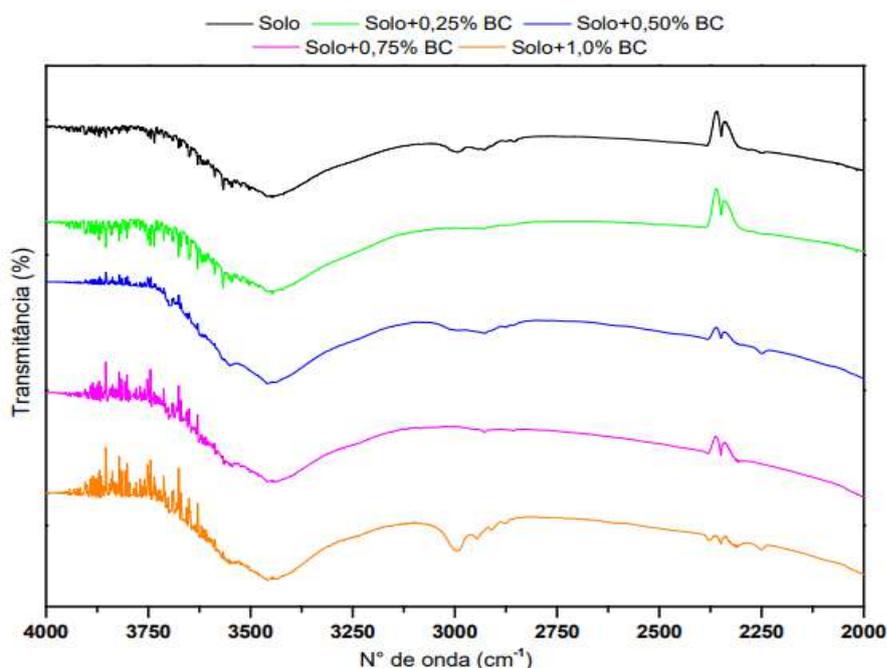
Fonte: A Autora (2023).

A banda de absorção com comprimento de onda 1360 cm^{-1} sinaliza a presença do ânion bivalente carbonato (CO_{3-2}) e o ânion sulfato (SO_{42-}) geralmente vibra no espectro de 1122 cm^{-1} . A região com comprimentos de onda inferiores a 1000 cm^{-1} são equivalentes à vibração da enzima lactato desidrogenase (LDH). Além disso, o alongamento dos grupos sulfonatos ($-\text{SO}_3^-$) vibra nas bandas de 1049 e 1150 cm^{-1} , e as ligações azo em 1449 cm^{-1} . Geralmente, a ligação dupla nitrogênio ($\text{N}=\text{N}$) é identificada entre os comprimentos de 1400 e 1600 cm^{-1} . Estes são grupos característicos de corantes têxteis aniônicos reativos que interagem diretamente

com a estrutura química do material adsorvente (FRAGA *et al.*, 2020; KIMURA *et al.*, 1999).

A Figura 19 demonstra que os grupos amina e amida também vibram, com menor intensidade, numa banda do espectro entre 3300 e 3500 cm^{-1} , podendo ser observado um estiramento da faixa espectral neste intervalo (FRAGA *et al.*, 2020). E os picos em 2980 cm^{-1} e 1369 cm^{-1} pode ser atribuído à vibração do grupo funcional metila (ASHKENAZY; GOTTLIEB; YANNAI, 1997). E as bandas na região de magnitude 2800-3600 cm^{-1} corresponde ao estiramento simétrico de uma ligação simples oxigênio-hidrogênio (CARJA *et al.*, 2011). No entanto, a vibração características de grupos funcionais que influenciam no processo de sorção é mais bem observada para vibrações espectrais na faixa 2000-400 cm^{-1} devido à presença de elementos químicos como: enxofre, carbono e nitrogênio.

Figura 19 - FTIR dos grupos funcionais das amostras na faixa espectral de 4000 a 2000 cm^{-1} .



Fonte: A Autora (2023).

6.3 DETERMINAÇÃO DO PH

A determinação do pH de substâncias em água contribui para a análise do transporte de contaminantes em meio aquoso, uma vez que esse parâmetro afeta as cargas superficiais e a ionização do soluto (WANG *et al.*, 2021; ROCHA *et al.*, 2012). A Tabela 7 demonstra o resultado para cada uma das configurações. Os pHs

verificados em água são maiores que os em KCl, isso devido o efeito catiônico do KCl que age aumentando a acidez da solução (JANC; VLACHY; LUKŠIČ, 2018).

Tabela 7 - pH das amostras em água e em KCl.

	BC	Solo	Solo+0,25%BC	Solo+0,50%BC	Solo+0,75%BC	Solo+1,00%BC
Água	10,31	6,75	6,84	7,07	7,76	8,11
KCl	9,83	6,41	6,58	6,72	7,12	7,83

Fonte: A Autora (2023).

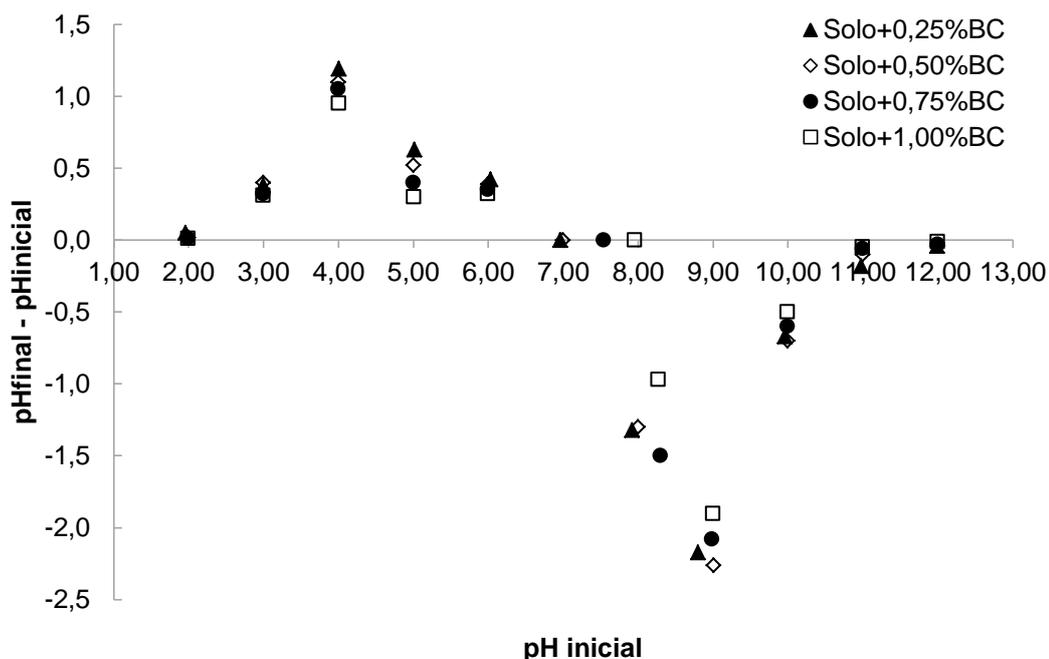
Além disso, pode-se observar que a adição de biochar aumentou gradativamente o pH das amostras, tanto na solução de água quanto na de KCl, esse fato pode ser correlacionado ao aumento do teor de matéria orgânica no meio que a adição de biochar (produto de uma biomassa) ocasiona, pois, quando adicionado em solos possui o efeito de calagem (BEZERRA, 2021; LUNARDI NETO *et al.*, 2008; ZHANG *et al.*, 2021).

6.4 PONTO DE CARGA ZERO (PCZ)

Quando o pH do adsorvato (solução corante) é maior que o seu pH_{PCZ} ($pH > pH_{PCZ}$) ocorre a desprotonação dos grupos carboxila e hidroxila, favorecendo a adsorção de substâncias catiônicas. Deste modo, a adsorção do Vermelho Drimaren é favorecida quando $pH < pH_{PCZ}$ por ele ser um corante aniônico. Esta condição ocorre pela redução dos grupos funcionais carboxila e hidroxila.

Deste modo, obteve-se os valores de PCZ iguais a: 6,96; 7,00; 7,54; e, 7,96, para as proporções Solo+0,25%BC, Solo+0,50%BC, Solo+0,75%BC e Solo+1,00%BC, respectivamente (Figura 20). Portanto, nota-se que quanto maior a adição de biochar menos eletronegativo fica o adsorvente, constatação feita também por Bezerra (2021). Contudo, o PCZ da camada natural de solo é $6,0 \pm 0,05$, de acordo com Bezerra (2021) e Alexandre (2019), tendo potencial adsorptivo inferior de substâncias aniônicas se comparado às amostras adicionadas de biochar.

Figura 20 - PCZ das amostras de solo natural e adicionado de biochar.



Fonte: A Autora (2023).

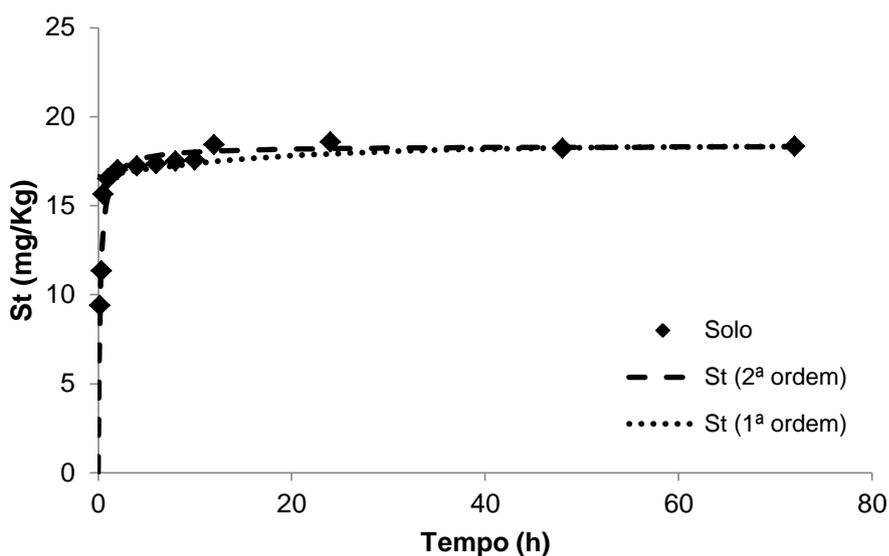
Portanto, através destas constatações confirma-se que as amostras de Solo+0,25%BC possuem maior capacidade de adsorver o corante VD CL-5B, visto que, o pH medido em água é 6,84, inferior ao seu valor de PCZ igual 6,96, sendo, deste modo, a camada com maior tendência de adsorção de substâncias aniônicas. Contudo, a camada de solo natural e as configurações de Solo+0,50%BC, Solo+0,75%BC e Solo+1,00%BC possuem valores de pH maiores que seus PCZs, o que confirma que as porcentagens de biochar superiores a esses valores não terão influência significativa do pH no processo de adsorção. No entanto, todas as amostras com adição de biochar terão capacidade adsorptiva superior às amostras com apenas solo, pois esta foi a que teve maior disparidade na diferença dos dois resultados, demonstrando a influência positiva do biochar na redução da mobilidade do corante têxtil.

6.5 CINÉTICA DE SORÇÃO

Com os valores de absorvância obtidos a partir das amostras submetidas à agitação por variados intervalos de tempo, pode-se determinar o momento do equilíbrio cinético de sorção e a taxa do VD CL-5B que foi adsorvida neste tempo. A partir dos ajustes de modelos cinéticos a transferência de massa entre soluto e

adsorvente pode ser simulada com eficiência (FINKEL; GRATHWOHL; CIRPKA, 2016). A camada de solo alcançou o equilíbrio num tempo de 24 horas, aproximadamente, adsorvendo o equivalente a $18,56 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Figura 21), valor próximo aos constatados por Bezerra (2021) e Alves (2019) que avaliando a sorção dos corantes aniônicos *Direct Black 22* e *Remazol Black B*, para a mesma camada de solo, obtiveram os valores de $20 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ e $21,7 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, respectivamente.

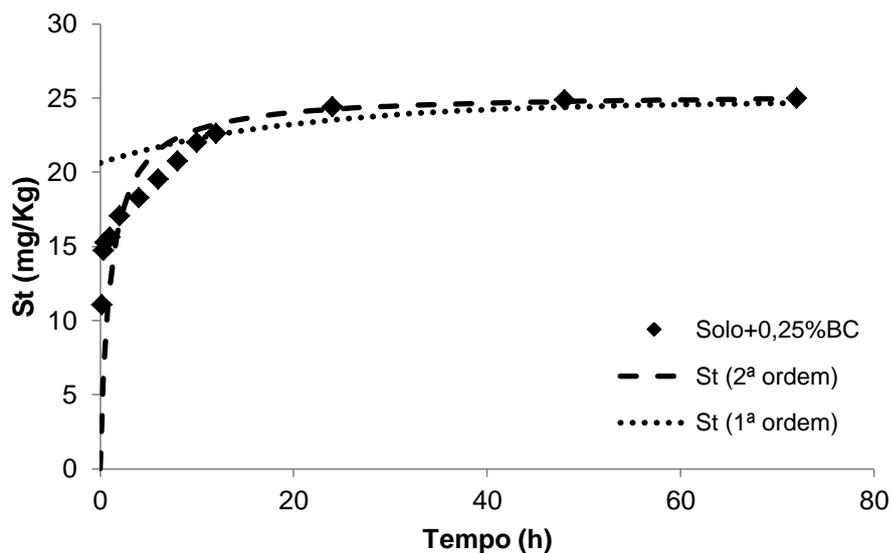
Figura 21 - Ajuste dos dados cinéticos para a camada de solo.



Fonte: A Autora (2023).

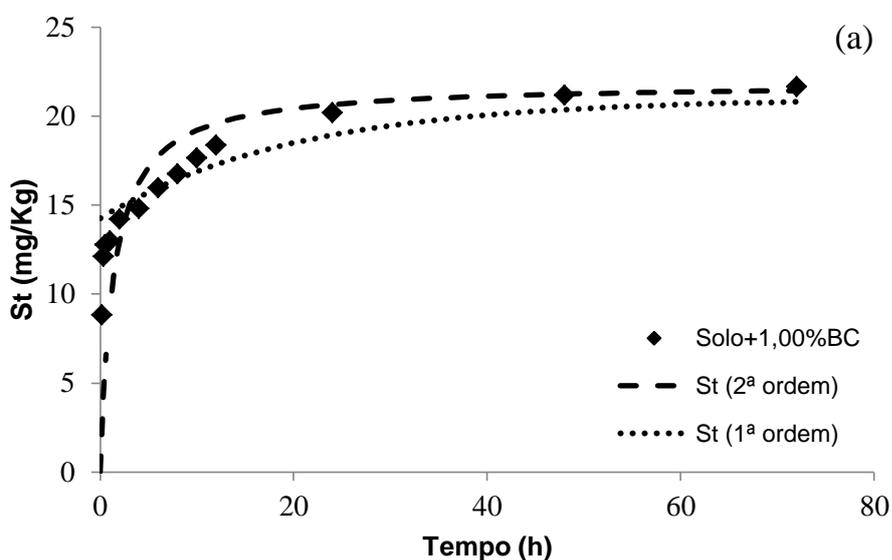
Já as camadas adicionadas de 0,25%BC e 1,00%BC adsorveram respectivamente $24,44 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ e $20,16 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Figuras 22 e 23), com tempo de equilíbrio também de 24 horas. Sendo observado um aumento da capacidade adsorptiva natural do solo de 31,68% para as amostras de solo+0,25%BC e de 8,62% para as amostras de solo+1,00%BC. De acordo com o comportamento da curva representativa do processo de adsorção Bertolini e Fungaro (2011) sugerem uma cobertura por monocamada das partículas do material adsorvente pela solução corante. Além disso, através dos dados cinéticos pode-se analisar os fatores intervenientes do processo de adsorção, como: difusão, transferência de massa e reações químicas envolvidas (ROCHA *et al.*, 2012).

Figura 22 - Ajuste dos dados cinéticos para a camada de solo+0,25%BC.



Fonte: A Autora (2023).

Figura 23 - Ajuste dos dados cinéticos para a camada de solo+1,00%BC.

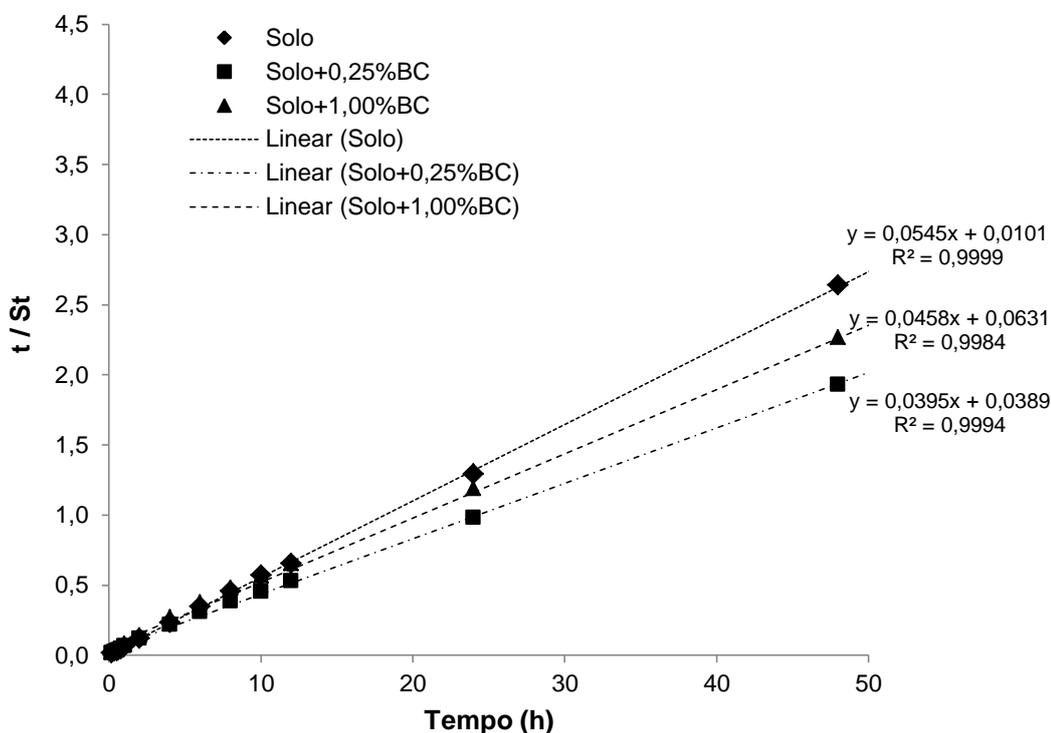


Fonte: A Autora (2023).

De acordo com o comportamento do processo de sorção cada substância se ajusta de maneira singular a um processo específico: 1ª ou 2ª ordem. A Figuras 24 demonstra a aplicabilidade do modelo cinético de pseudo-segunda ordem para a sorção do VD CL-5B em cada uma das amostras analisadas. Podendo observar, que de acordo com os resultados, este modelo ajustou os dados com maior precisão

e adequação que o de 1ª ordem, visto que, os coeficientes de determinação (R^2) em todas as situações (Tabela 8) possui magnitude maior.

Figura 24 - Ajuste ao modelo cinético de segunda ordem para as amostras de solo, solo+0,25%BC e solo+1,00%BC.



Fonte: A Autora (2023).

Um melhor ajuste ao modelo cinético de segunda ordem também foi observado nos estudos de Rabelo (2018), Santos Neto (2019), Alves (2019), Alexandre (2019), Barros (2019) e Bezerra (2021), que analisaram o processo de cinética de sorção no mesmo tipo de solo. Deste modo, a Tabela 8, resume os parâmetros observados para cada modelo, evidenciando que o de pseudo-segunda ordem descreve de melhor forma o processo de adsorção do corante têxtil aniônico VD CL-5B.

Tabela 8 - Parâmetros de Ajuste de Cinética de Sorção.

Modelo Cinético	Amostras	Capacidade de Sorção	Taxa de Sorção	Coeficiente de Determinação
		($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	(h^{-1})	
1ª ordem	Solo	$S_{e1} = 1,74$	$k_1 = 0,0573$	$R^2 = 0,5669$

2ª ordem		$S_{e2}= 18,34$	$k_2=0,2940$	$R^2= 0,9999$
1ª ordem	Solo+0,25%BC	$S_{e1}= 4,13$	$k_1=0,0502$	$R^2=0,3493$
2ª ordem		$S_{e2}= 25,32$	$k_2=0,0369$	$R^2=0,9994$
1ª ordem	Solo+1,00%BC	$S_{e1}= 6,73$	$k_1= 0,0495$	$R^2= 0,7497$
2ª ordem		$S_{e2}=21,83$	$k_2= 0,0332$	$R^2= 0,9984$

Fonte: A Autora (2023).

Inbaraj *et al.* (2006), Du *et al.* (2012) e Ofomaja (2008) avaliaram a cinética de sorção para os corantes básicos *Auramina O*, *Rodamina B* e *Safranina O*; corante complexo metálico *Acid Black 172* e corantes *Azul de Metileno* e *Violeta de Metila*, respectivamente, concluindo que o modelo cinético de pseudo segunda ordem é o que representa de maneira mais satisfatória o processo de sorção.

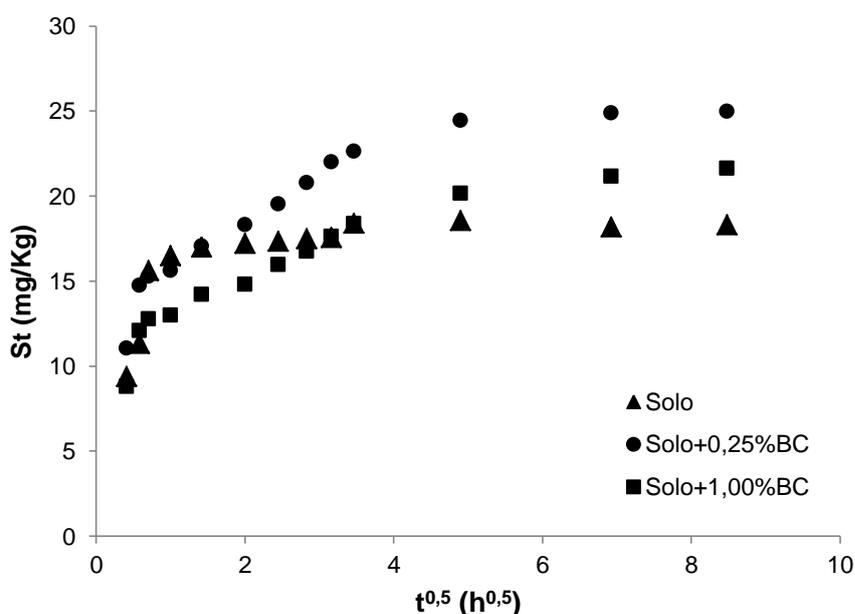
Os valores de S_e correspondem à capacidade de sorção, quantidade em miligramas do corante que foi adsorvido por quilograma do material adsorvente. As taxas de sorção k , as constantes de cada modelo. E os coeficientes de determinação R^2 determinam a adequação de cada modelo através de uma regressão matemática dos dados observados, plotando uma linha de tendência.

A adsorção ocorre através de três mecanismos principais: transporte de partículas do adsorvato para a camada externa do adsorvente por difusão através da camada líquida solução, difusão deste adsorvato até os poros do material adsorvente e posterior adsorção nos sítios ativos na superfície interior dos poros (HAMEED; EL-KHAIARY, 2008). De acordo com Rabelo (2018) e Milfont (2006) o ajuste da difusão intra-partícula aos dados de cinética demonstra o comportamento do soluto nos macroporos e poros de transição da camada de solo. Onde para maiores valores do coeficiente angular (k_i) a difusão ocorre nos macroporos, enquanto que em baixos valores a difusão ocorre nos poros de transição.

Na Figura 25 observa-se o ajuste ao modelo de difusão intra-partícula dos dados de cinética do VD CL-5B, onde os valores iniciais de $S_t \times t^{0,5}$ não estão passando pela origem do sistema, o que indica que a difusão intra-partícula não é o processo determinante da transferência de massa e ocorrência do processo de adsorção que, geralmente, ocorre atuando em conjunto com outros fatores (BERTOLINI; FUNGARO, 2011).

Na Tabela 9 são demonstrados os valores para as taxas de sorção e coeficientes de determinação do ajuste ao modelo de difusão intra-partícula para cada uma das amostras. Neste caso, pode-se observar que a amostra de solo natural possui o maior valor de k_i , o que indica que a difusão da solução do VD CL-5B ocorreu através dos macroporos do material adsorvente e para as demais amostras, adicionadas de biochar, essa difusão ocorreu nos poros de transição, estes resultados são próximos aos observados por Bezerra (2021) e Alves (2019) que analisaram o comportamento cinético de corantes aniônicos na mesma camada de solo.

Figura 25 - Ajuste ao modelo de difusão intra-partícula dos dados de cinética do VD CL-5B.



Fonte: A Autora (2023).

Tabela 9 - Dados cinéticos ajustados ao modelo de difusão intra - partícula para o VD CL-5B.

Modelo Cinético	Amostras	Taxa de Sorção	Coefficiente de
		(mg.kg-1.h-0,5)	Determinação
Difusão intra-partícula	Solo	$k_i = 1,4300$	$R^2 = 0,3810$
	Solo+0,25%BC	$k_i = 0,6358$	$R^2 = 0,7905$
	Solo+1,00%BC	$k_i = 0,7078$	$R^2 = 0,8509$

Fonte: A Autora (2023).

Além disso, os coeficientes de determinação (R^2) para os modelos de 1ª ordem e difusão intra-partícula (Tabelas 8 e 9) não retornaram valores tão elevados, indicando que estes modelos não definem o processo de adsorção do VD CL-5B.

6.6 ISOTERMA DE SORÇÃO

As isotermas tem o propósito de demonstrarem a quantidade adsorvida de determinado composto e a quantidade que restou na solução de equilíbrio, avaliando a transferência das substâncias de uma fase gasosa ou líquida para um adsorvente sólido, onde as curvas descrevem a retenção em várias concentrações, demonstrando a mobilidade da substância analisada no meio ambiente (BARROS, 2019; LIMOUSIN *et al.*, 2007). Através dos ajustes correspondentes, os modelos isotérmicos representam o processo de sorção e dessorção de uma determinada substância em um material adsorvente (WOODRUFF; REVIL, 2011; LIMOUSIN *et al.*, 2007). A Tabela 10 demonstra o ajuste dos dados isotérmicos aos modelos: linear, de Freundlich e Langmuir para cada uma das configurações ensaiadas.

Tabela 10 - Parâmetros de sorção ajustados aos modelos: Linear, Freundlich e Langmuir

	Parâmetros	Solo	Solo+0,25%BC	Solo+1,00%BC
Linear	Kd (L.kg ⁻¹)	1,3479	1,1079	0,3585
	R ²	0,9705	0,9446	0,9168
Freundlich	K _F	1,8806	9,3600	1,1000
	R ²	0,3705	0,8254	0,8564
Langmuir	K _L	0,0279	0,0213	0,0448
	R ²	0,2561	0,6246	0,4269

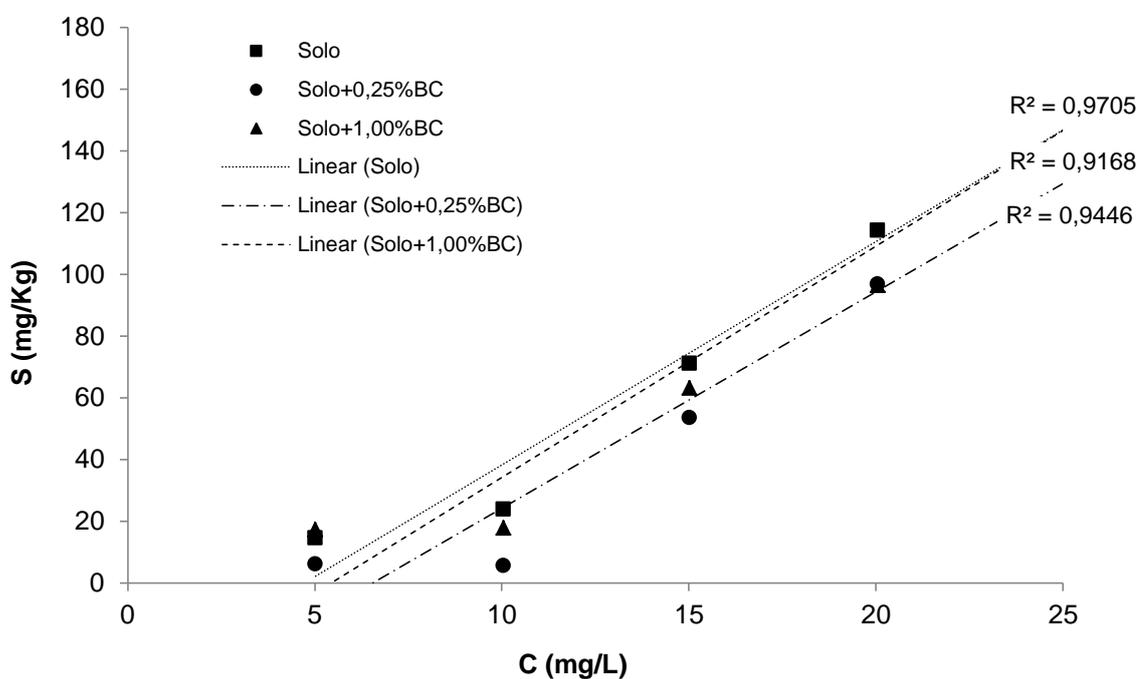
Fonte: A Autora (2023).

Como observa-se o modelo linear descreveu de melhor forma a ocorrência do processo de sorção para todas as amostras, com coeficiente de determinação superior a 0,90 em todas as situações. Já o modelo de Freundlich retornou bons valores de ajuste para as amostras adicionadas de biochar, com coeficientes de determinação superiores a 0,80, mas, para as amostras de solo natural esse valor foi bem inferior. E o modelo de Langmuir apresentou ajuste inferior aos outros dois modelos em todas as situações, demonstrando que não descreve de maneira satisfatória o processo de sorção.

Esse comportamento também foi observado por Alves (2019) e Bezerra (2021) que estudaram a sorção de corantes aniônicos na mesma camada de solo e concluíram que os modelos linear e de Freundlich descrevem de melhor forma o processo de isoterma de sorção. Além disso, segundo Amosa *et al.* (2016) e Bezerra (2021) quando a constante de Langmuir, K_L , corresponde a valores negativos ou muito próximos a zero, como neste estudo, significa que o modelo não possui significado físico e não é válido para analisar os dados das amostras, pois as ligações entre soluto e adsorvente são fracas.

Para o ajuste dos dados ao modelo linear as isotermas são do tipo “C”, mantendo uma relação igualitária entre a quantidade adsorvida e remanescente na solução para qualquer concentração, essa razão é expressa pelo coeficiente de distribuição, K_d (LIMOUSIN *et al.*, 2007).

Figura 26 - Dados de isoterma de sorção das amostras ajustados ao modelo linear.



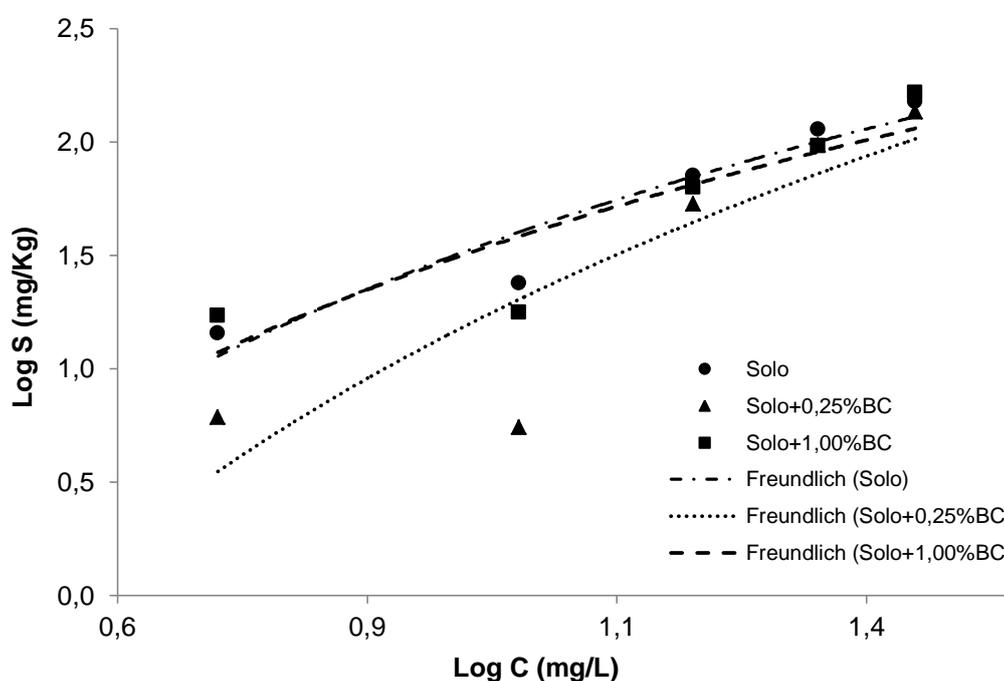
Fonte: A Autora (2023).

Para o ajuste de Freundlich, a constante K_F representa uma maior capacidade de sorção do adsorvente quanto maior for sua magnitude, e, de acordo com o comportamento das curvas ajustadas ao modelo, Figura 27, as isotermas são do tipo S_1 de acordo com a classificação de Giles *et al.* (1960), para todas as amostras

(ALVES, 2019). O que representa, segundo Alves (2019), que quanto maior for a quantidade de soluto adsorvido maior será a tendência de parcelas se tornarem fixas, gerando a atração lateral entre as moléculas da solução adsorvidas pela matriz sólida.

Já de acordo com a metodologia de Limousin *et al.* (2007) as isotermas ajustadas ao modelo de Freundlich são do tipo “L”, estando entre os tipos mais usuais para o referido modelo. Ainda, de acordo com os autores, esse tipo de curva tem uma pequena concavidade que se baseia na relação do soluto adsorvido e a quantidade remanescente, não alcançando um platô com o aumento da concentração. A inclinação das curvas é definida como a constante n_F , que retornou os valores de 0,7949; 1,0291 e 0,6746 para as amostras de solo, solo+0,25%BC e solo+1,00%BC, respectivamente. Para $n_F < 1,0$, considera-se que as isotermas apresentam facilidade de ajuste ao modelo linear, e, para $n_F > 0,5$ há favorecimento do processo adsorativo (LIMOUSIN *et al.*, 2007; BEZERRA, 2021). Portanto, a configuração que corresponde a maior facilidade de adsorver o VD CL-5B é a de solo adicionado de 0,25%BC, e a de solo+1,00%BC demonstra um potencial inferior as amostras de solo natural.

Figura 27 - Dados de isoterma de sorção das amostras ajustados ao modelo de Freundlich.



Fonte: A Autora (2023).

Peruchi, Fostier e Rath (2015) avaliaram a sorção de norfloxacin em quatro tipos de solos, ajustando os dados obtidos ao modelo logarítmico de Freundlich, obtendo coeficiente de determinação (R^2) superior a 0,97 demonstrando a eficiência de ajuste do modelo, o que possibilitou concluir que o soluto analisado possui baixa mobilidade nos materiais adsorventes analisados. Lu *et al.* (2021) avaliou a sorção de cádmio no processo de fitorremediação usando girassóis, os dados foram ajustados ao modelo de Freundlich a fim de determinar a absorção do Cd e avaliar as alterações mediante a variação de pH. Elbana *et al.* (2018) avaliaram a sorção de metais pesados em nove amostras de solo, ajustando os dados ao modelo Freundlich concluiu-se que os solos com maiores pH e teor de carbono adsorveram com eficiência os metais pesados Cd, Cu, Ni, Pb e Zn, e, através do coeficiente de distribuição de Freundlich, K_F , pode-se constatar aumento de sorção variável para o sistema solos-metals, visto que, esse parâmetro corresponde a capacidade de adsorção do material adsorvente.

Carmo, Hundal e Thompson (2000) avaliaram o teor de carbono orgânico e a heterogeneidade na estrutura física do processo de sorção de compostos orgânicos hidrofóbicos, ajustando os dados isotérmicos ao modelo de Freundlich, por ser o mais indicado devido a não uniformidade fisiológica do soluto em contato com o material sorvente. Gustafsson, Akram e Tiberg (2015) usaram uma expressão estendida do modelo de Freundlich para avaliar os processos de sorção e dessorção de sulfatos em solo, a fim de avaliar as influências do pH em sistemas com baixa energia de ionização, concluindo que o modelo é eficaz para simular sistemas com reações dinâmicas. Os estudos de Padilla, Gaston e Selim (2022), Coles e Yong (2006), Rushton, Karns e Shimizu (2005), Caceres-Jensen *et al.* (2020) e Krauss *et al.* (2002) também ajustaram com eficiência os dados de sorção das substâncias analisadas, em concentrações variáveis, através do modelo de Freundlich.

Suazo-Hernández *et al.* (2022) avaliaram o efeito de nanopartículas projetadas no processo de sorção de fosfato nos solos para isso usou modelagem de cinética de sorção e uma combinação dos modelos Langmuir e Freundlich, concluindo que o ajuste combinado dos modelos isotérmicos é eficaz para analisar as quantidades críticas de nanopartículas de cobre e prata no meio ambiente. Umpleby *et al.* (2001), Haghtalab, Nabipoor e Farzad (2012) e Pereira *et al.* (2023),

também fizeram uso da combinação dos modelos para descrever a retenção de substâncias em concentrações variadas.

Geralmente, quando o material adsorvente possui limitação dos sítios de sorção, o modelo linear não retorna um bom ajuste devido a formação de um platô de saturação, onde a isoterma mantém a quantidade adsorvida constante para as concentrações mais elevadas, este comportamento se adequa ao modelo de Langmuir. No entanto, neste caso as isotermas demonstram não haver este platô na quantidade adsorvida, logo não é válida a consideração do modelo de que todos os sítios de sorção são idênticos e retém uma única molécula do soluto, com estrutura energética independente da quantidade do composto adsorvido (LIMOUSIN *et al.*, 2007). Portanto, observa-se que a estrutura heterogênea do biochar compromete um adequado ajuste do modelo, visto que, este considera a adsorção em uma única camada e uniformidade no material adsorvente (BEZERRA, 2021).

6.7 DESLOCAMENTO MISCÍVEL

Através dos ensaios em colunas de solo foi possível fazer o ajuste aos modelos que definem o transporte de solutos e efetuar a caracterização hidrodispersiva para cada configuração estudada, e com a injeção do VD CL-5B, em fluxo ascendente, determinou-se os parâmetros de transporte, através de ajuste numérico. A Tabela 11 demonstra as condições físicas de montagem das colunas ensaiadas, em triplicata, para injeção do traçador não reativo e do corante têxtil VD CL-5B nas amostras de solo, solo+0,25%BC e solo+1,00%BC.

Tabela 11 - Condições experimentais da injeção de KBr para as amostras analisadas.

Amostras	h_{coluna} (cm)	ρ_d (g.cm ⁻³)	V_p (cm ³)	θ (cm ³ .cm ⁻³)	q (cm.h ⁻¹)	V (cm.h ⁻¹)	T_{pulso} (h)
Solo	10,110	1,612	22,280	0,409	2,667	6,357	1,572
	10,075	1,618	20,880	0,399	2,455	6,269	1,593
	10,090	1,615	21,210	0,397	2,538	6,317	1,577
Média		1,615	21,457	0,402	2,553	6,314	1,581
Desvio Padrão		0,003	0,732	0,006	0,107	0,044	0,011
Solo + 0,25%BC	10,070	1,619	21,260	0,405	2,678	6,686	1,489
	10,100	1,614	22,300	0,417	2,816	6,711	1,493
	10,110	1,612	23,350	0,435	2,453	5,617	1,802
Média		1,615	22,303	0,419	2,649	6,338	1,595
Desvio Padrão		0,003	1,045	0,015	0,183	0,625	0,180

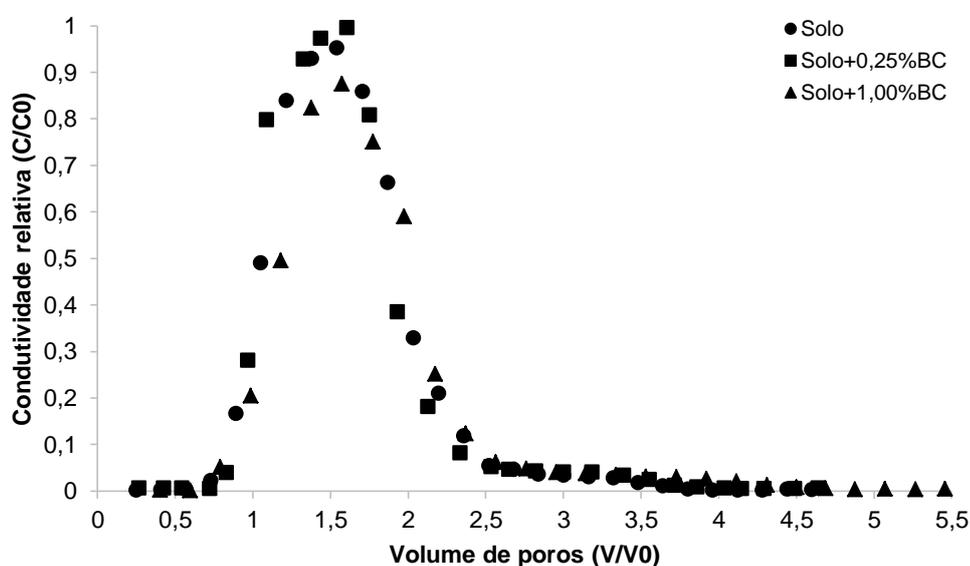
Solo + 1,00%BC	10,030	1,625	18,790	0,354	3,157	8,920	1,120
	10,050	1,622	19,940	0,376	2,951	7,856	1,270
	10,060	1,620	20,570	0,387	2,815	7,266	1,380
Média		1,622	19,767	0,372	2,974	8,014	1,257
Desvio Padrão		0,002	0,903	0,017	0,172	0,838	0,131

Fonte: A Autora (2023).

6.7.1 Parâmetros Hidrodispersivos

A Figura 28 demonstra as curvas de eluição médias das amostras de solo, solo+0,25%BC e solo+1,00%BC, com os valores aferidos para cada uma das configurações analisadas.

Figura 28 - Curva de eluição média para os ensaios de deslocamento miscível de KBr para as amostras analisadas.



Fonte: A Autora (2023).

Como observa-se, as curvas de solo e solo+1,00%BC estão levemente deslocadas do ponto $V/V_0 = 1,0$ e $C/C_0 = 0,5$, que pode ser devido as condições de execução do ensaio ou alguma reação entre o KBr e o solo analisado (BARROS, 2019). Já a curva de solo adicionado de 0,25% biochar teve um ajuste perfeito passando exatamente sobre as referidas coordenadas, demonstrando a eficiência de uso do KBr como traçador não reativo (MILFONT *et al.*, 2008). Os parâmetros de

ajuste dos dados ao modelo convecção-dispersão (CDE) são demonstrados na Tabela 12.

Tabela 12 - Parâmetros hidrodispersivos médios ajustados ao modelo CDE a partir da injeção do traçador KBr.

Amostras	D	R	λ	R²	Pe
Solo	5,4231	1,1220	0,5427	0,9586	18,4475
Solo+0,25%BC	3,1074	1,2946	0,2985	0,9474	20,3998
Solo+1,00%BC	3,5923	1,0003	0,2882	0,9679	20,0752

Onde: D - coeficiente de dispersão hidrodinâmica; R - fator de retardo; λ - Dispersividade; R² - coeficiente de determinação; Pe - nº de Péclet.

Fonte: A Autora (2023).

Através do D observa-se que a camada de solo natural apresenta maior mobilidade que as amostras adicionadas de biochar, que retornaram menores valores para o coeficiente de dispersão hidrodinâmica. O fator de retardo (R) deve ter valores próximos a 1,0, de modo a expressar a não reatividade do KBr em contato com as amostras de solo, para valores inferiores considera-se a ocorrência de exclusão aniônica, e para valores superiores a adsorção do traçador. Como observa-se, não ocorreu exclusão em nenhuma das configurações, no entanto, houve pequenas ocorrências do processo de adsorção. A dispersividade, λ , está relacionada ao diâmetro das partículas, sendo as amostras de solo sem adição de biochar as que demonstraram ser mais dispersivas, o que deve-se ao arranjo das partículas e variação dos seus tamanhos (GONDIM, 2014; MILFONT *et al.*, 2006). E o número de Péclet, Pe, com valores superiores a 10, indica que o processo de convecção foi predominante no transporte do soluto.

Considerando o não equilíbrio físico no deslocamento do KBr, indicado pela ocorrência de caudas nas curvas de eluição (RABELO, 2018), os dados foram ajustados ao modelo convecção-dispersão a duas regiões de água (CDE-MIM). Os parâmetros determinados são demonstrados na Tabela 13.

Tabela 13 - Parâmetros hidrodispersivos médios ajustados ao modelo MIM a partir da injeção do traçador KBr.

Amostras	D	R	β	λ	ω	R ²	Pe
Solo	3,4630	1,1031	0,8754	0,5484	0,0220	0,9968	18,2337
Solo+0,25%BC	3,1020	1,3193	0,8895	0,4894	0,0170	0,9957	20,4320
Solo+1,00%BC	3,9860	1,7042	0,8489	0,4974	0,0205	0,9962	20,1054

Fonte: A Autora (2023).

Os fatores β , parâmetro de espalhamento, e ω são coeficientes de transferência de massa adimensionais com pouca limitação, portanto, requerem atenção nos ajustes que devem passar por várias repetições a fim de determina-se parâmetros de transporte precisos e o significado físico do processo (SANTOS NETO, 2019). Deste modo, pode-se constatar que os valores obtidos estão com magnitudes próximas aos determinados por Milfont *et al.* (2006), Alves (2019) e Santos Neto (2019) evidenciando um ajuste satisfatório destes parâmetros. Os coeficientes de determinação, R², ajustados ao modelo CDE-MIM (0,9957 - 0,9968) são superiores aos ajustados ao modelo CDE (0,9474 - 0,9679), demonstrando que o modelo a duas regiões de água descreve de melhor forma o comportamento do deslocamento do traçador para todas as amostras.

Larsson *et al.* (1999) analisaram o fluxo preferencial na lixiviação em solos arenosos ajustando os dados observados a modelagem móvel-imóvel (CDE-MIM), obtendo bons ajustes e parâmetros de transporte consistentes. Morsali *et al.* (2019) avaliaram os parâmetros de transporte para os metais pesados Zn, Cd e Ni, ajustando os dados para quatro modelos que avaliam o transporte de solutos em solos, entre estes, os que retornaram melhores ajustes foram os de convecção-dispersão (CDE) e o modelo de duas frações móvel-imóvel (CDE-MIM). Gao *et al.* (2009) estudaram a aplicação de cinco modelos distintos para avaliar o transporte de solutos através de ensaios em colunas de solos, podendo concluir que o modelo CDE, entre outros, não descreveu satisfatoriamente os parâmetros anômalos diante da evolução inconsistente da curva de eluição, resultando em uma cauda prolongada e traçado irregular, enquanto que o modelo CDE-MIM descreveu com eficiência o comportamento do fluxo analisado.

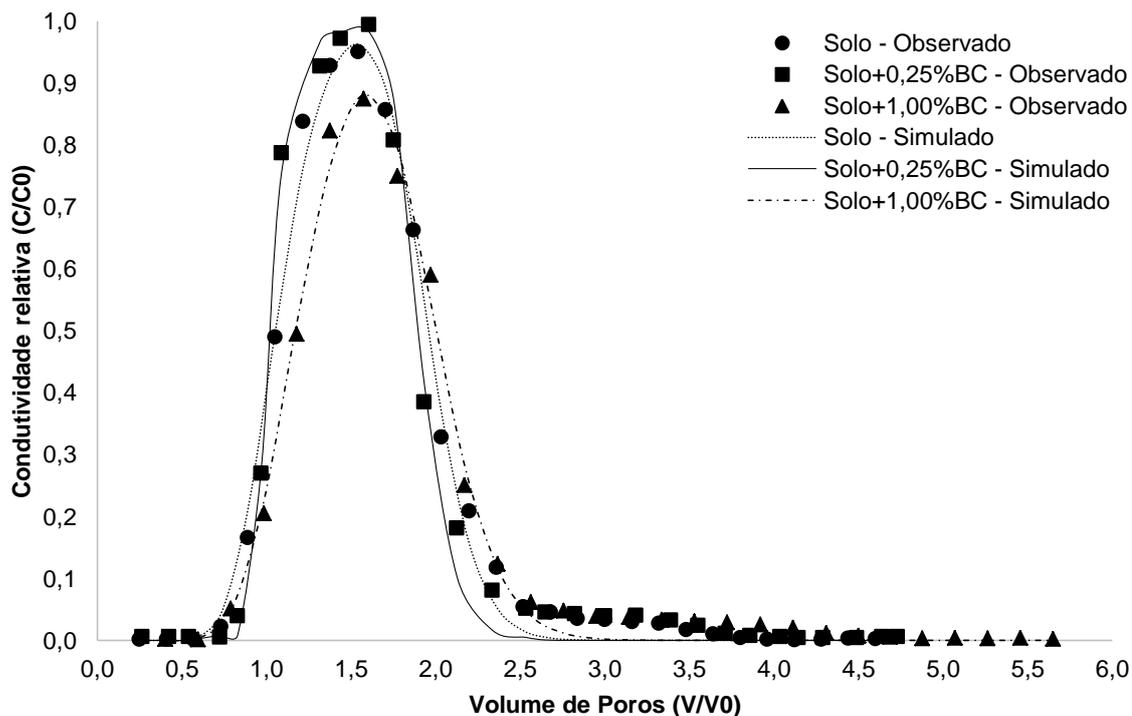
Oliver e Smettem (2003) avaliaram a aplicação dos modelos CDE e CDE-MIM para estudos de transportes de solutos em solos arenosos, partindo da premissa

que estes solos possuem até 40% de frações de água imóvel, onde ambos modelos descreveram satisfatoriamente o processo, sendo que para lixiviação em camadas de solo mais baixas o modelo CDE-MIM é mais adequado. Abbasi, Feyen e Van Genuchten (2004) validaram dados de transporte de solutos no software HYDRUS-2D através dos modelos convecção-dispersão (CDE) e de não equilíbrio físico móvel-imóvel (CDE-MIM), verificando parâmetros semelhantes para os dois modelos e descrição imprecisa das concentrações observadas. Colombani *et al.* (2014) analisaram o transporte da adição de zeólitas em um solo siltoso-argiloso através do HYDRUS-1D, ajustando os parâmetros aos modelos CDE e CDE-MIM, onde pode-se determinar a capacidade de retenção de água e as modificações nas propriedades do solo mediante influência das zeólitas.

Oberdorster *et al.* (2010) realizaram um experimento de transporte de um traçador salino e ajustaram os parâmetros aos modelos CDE e CDE-MIM, observando, a partir dos dados, a existência de um fluxo preferencial, e que os modelos resultaram em parametrizações similares. Jacques *et al.* (2002) abordaram os modelos CDE e CDE-MIM para descrever fluxo em uma escala de campo e em condições naturais de transporte a partir da otimização de parâmetros, sendo observadas modelagens semelhantes entre os dois modelos, e comportamento superior do CDE-MIM com relação ao ajuste de cauda, e descrição aceitável das curvas de avanço próximo a superfície, em baixas profundidades. Thevenot e Dousset (2015) analisaram as curvas de Brometo em ensaios de colunas de solo através dos modelos CDE e CDE-MIM, constatando que o modelo CDE obteve bons ajustes para todas as amostras, o que sugere um fluxo homogêneo de água, e o CDE-MIM se sobressaiu em algumas colunas, sugerindo partição do fluxo de água, 15-50% do fluxo da matriz sólida.

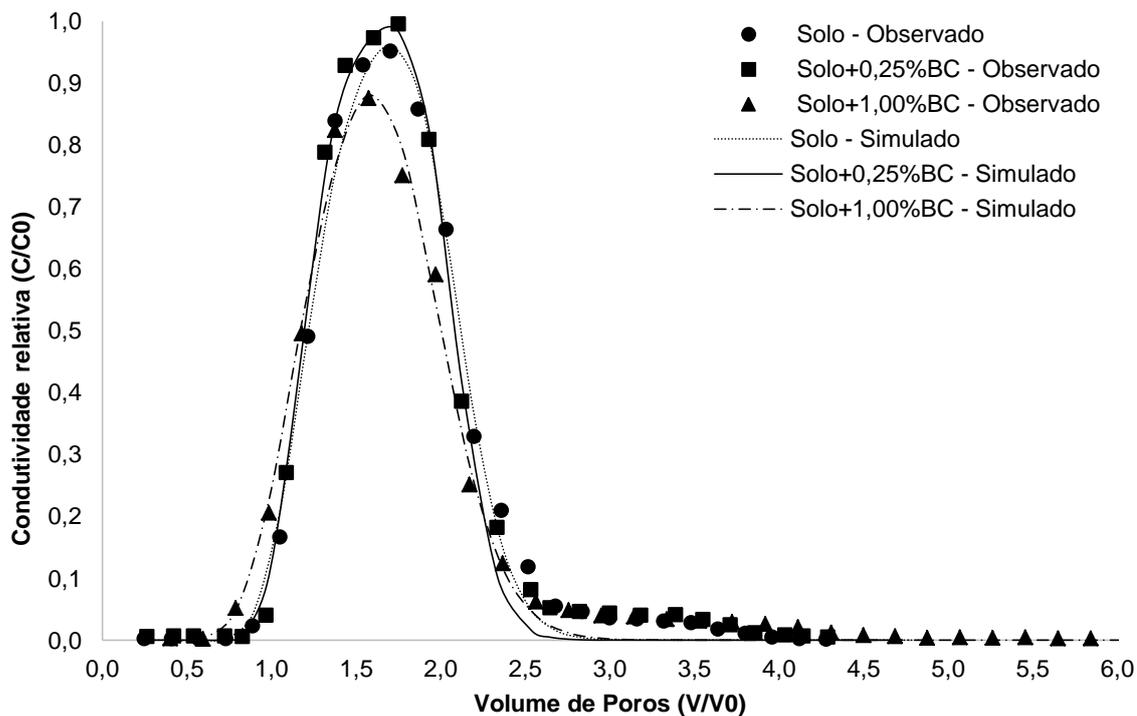
O deslocamento e caudas das curvas de eluição pode ser corrigido conforme ajuste aos modelos CDE e CDE-MIM, demonstrados nas Figuras 29 e 30. Nestas, observa-se que as curvas possuem simetria entre os trechos ascendentes e descendentes o que representa um ajuste satisfatório aos modelos CDE e CDE-MIM (GONDIM, 2014).

Figura 29 - Dados simulados das curvas de eluição do traçador KBr ajustadas ao modelo CDE.



Fonte: A Autora (2023).

Figura 30 - Dados simulados das curvas de eluição do traçador KBr ajustadas ao modelo CDE-MIM.

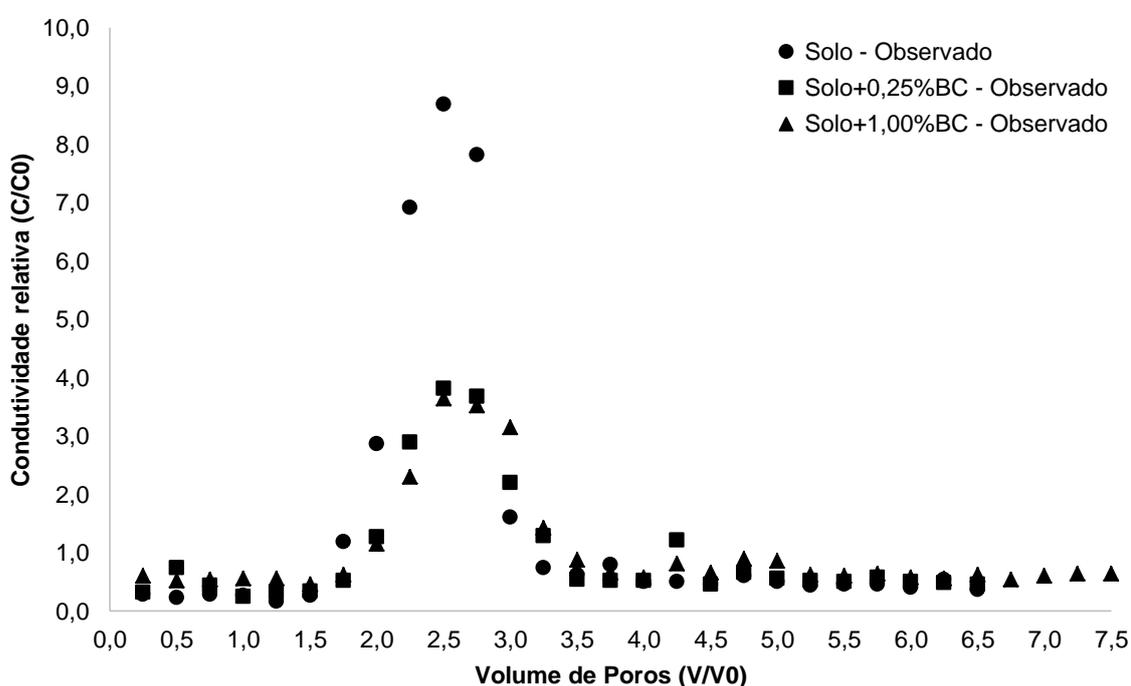


Fonte: A Autora (2023).

6.7.2 Parâmetros de Transporte

As curvas de eluição com os dados médios para cada uma das conformações deste estudo são demonstradas na Figura 31. Todas possuem uma cauda prolongada, o que indica um não equilíbrio químico (BARROS, 2019; ALVES, 2019) e reatividade entre o corante VD CL-5B e a matriz sólida, observada pelo deslocamento para direita, em relação às curvas do KBr, resultante do atraso do soluto em passar pela coluna. Percebem-se também as diferenças entre os picos das curvas, onde as amostras de solo natural tiveram um pico médio próximo a 9,0 mg/L e as amostras adicionadas de biochar tiveram este valor reduzido a magnitudes próximas a 4,0 mg/L, o que confirma o excelente efeito de melhoramento da capacidade adsortiva que a adição do biochar proporciona.

Figura 31 - Curvas de eluição dos dados médios observados para o VD CL-5B.



Fonte: A Autora (2023).

Apesar da assimetria das curvas, observada pelo prolongamento das caudas, os dados foram ajustados ao modelo CDE, e os parâmetros médios são demonstrados abaixo na Tabela 14.

Tabela 14 - Parâmetros do Modelo CDE ajustados às curvas de eluição médias do VD CL-5B.

Amostras	D	R	R²
Solo	4,298	1,4164	0,9354
Solo+0,25%BC	2,176	1,9237	0,9539
Solo+1,00%BC	2,089	1,9720	0,9425

Fonte: A Autora (2023).

Os valores de D e R estão consistentes com o comportamento observado por Alves (2019) que aplicou o modelo ao transporte de um corante aniônico na mesma camada de solo. Observa-se que o coeficiente de dispersão hidrodinâmica diminui com a adição de biochar e o fator de retardo tem valores mais elevados. E de acordo com os coeficientes de determinação (0,9354-0,9539) o modelo se adequa ao conjunto de dados. No entanto, como o corante reage com o material adsorvente, uma melhor análise pode ser observada pelo ajuste ao modelo de dois sítios de sorção, que leva em consideração a ocorrência do não equilíbrio químico. A Tabela 15 demonstra os parâmetros de ajuste a este modelo.

Tabela 15 - Parâmetros ajustados para as curvas de eluição médias do VD CL-5B para o modelo de dois sítios de sorção.

Amostras	D	R	β	ω	R²
Solo	2,8092	2,5072	0,8904	0,014	0,9923
Solo+0,25%BC	1,7592	3,0738	0,7823	0,009	0,9881
Solo+1,00%BC	1,3160	3,1621	0,7397	0,005	0,9825

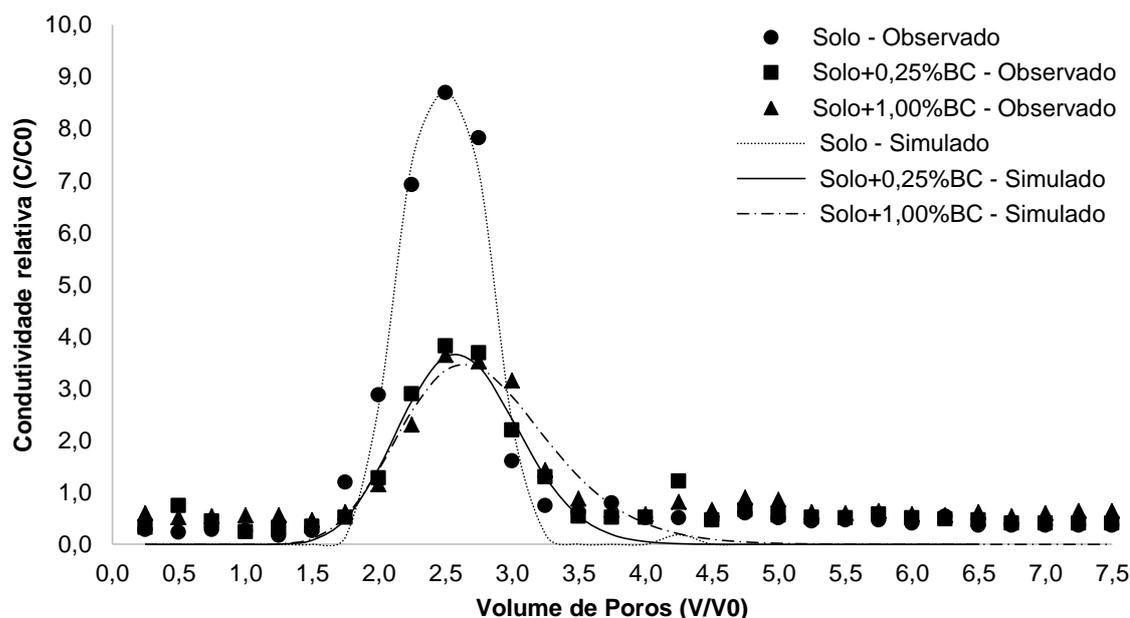
Fonte: A Autora (2023).

Observa-se que a variação dos parâmetros ocorre de maneira similar ao modelo convecção-dispersão (CDE), onde D, β e ω decrescem com a adição do biochar e o fator de retardo é acrescido, justificando uma maior retenção do VD CL-5B nas amostras adicionadas de biochar. E conforme Alves (2019) para parâmetros de espalhamento inferiores a 1,0, como os demonstrados para todas as amostras, há indicação de não equilíbrio químico, pois esse equilíbrio pode ocorrer apenas para valores próximos a unidade (RADCLIFFE; SIMUNEK, 2010). Além disso, os coeficientes de determinação retornaram valores muito próximos a 1,0, o que indica um ajuste satisfatório de aplicação do modelo.

Florido *et al.* (2010) avaliaram a sorção do cobre através da realização de ensaios em coluna, preenchidas com engaço de uva, e posterior ajuste ao modelo de dois sítios de sorção com modelagem numérica no CXTFIT, podendo determinar os fatores de retardo e observar a influência do tamanho das partículas, concluindo que o modelo de não-equilíbrio obteve bom ajuste para os parâmetros de sorção e transporte de soluto. Žukauskaitė *et al.* (2019) estudaram a sorção em colunas preenchidas com musgos *Ptilium Crista-castrensis*, para a determinação dos parâmetros de transporte adotou o modelo de dois sítios de sorção, podendo determinar parâmetros de dispersão, advecção e decaimento, observando que o modelo teve um bom ajuste aos dados experimentais. Caceres-Jensen *et al.* (2020), Yang *et al.* (2023), e, Pang, Close e Flintoft (2005), também obtiveram bons ajuste dos parâmetros de transporte de solutos a partir do modelo de dois sítios de sorção.

O ajuste dos dados médios ao modelo de dois sítios de sorção é demonstrado na Figura 32.

Figura 32 - Dados simulados das curvas de eluição para o VD CL-5B ajustados ao modelo dois sítios de sorção.



Fonte: A Autora (2023).

A partir do ajuste, obteve-se maior simetria nas curvas e redução das caudas, o que representa eficiência no ajuste do modelo.

7 CONCLUSÕES

Através da análise da influência do pH, dos grupos funcionais que compõem a estrutura química, parâmetros de cinética e isoterma de sorção, parâmetros hidrodispersivos e de transporte do soluto (corante) nas amostras de solo, solo+0,25%BC e solo+1,00%BC pode-se determinar a influência da adição do biochar quanto a mobilidade do VD CL-5B numa camada subsuperficial de um depósito aluvionar.

A partir dos ensaios de pH em água e KCl e Ponto de Carga Zero (PCZ) observou-se que a configuração adicionada de 0,25%BC é a mais suscetível a adsorver o corante VD, devido sua natureza aniônica. Com a realização dos ensaios de FTIR constatou-se que há forte presença do grupo amina, principalmente, nas amostras adicionadas de biochar, e que esse grupo funcional favorece o processo de adsorção.

Com a realização dos ensaios de sorção observou um melhor ajuste dos dados cinéticos ao modelo de segunda ordem, os dados isotérmicos ajustaram-se de melhor forma ao modelo linear, demonstrando sorção lenta, e ao de Freundlich, evidenciando a heterogeneidade das partículas. Na análise dos parâmetros hidrodispersivos os modelos CDE e CDE-MIM retornaram bons ajustes, mas, o CDE-MIM se mostrou superior por envolver uma modelagem mais ampla com a inclusão de mais parâmetros. E no estudo de transporte do corante VD, soluto reativo, o modelo de dois sítios de sorção foi o que melhor se adequou aos dados experimentais, pois há a ocorrência de não equilíbrio químico no sistema corante-matriz.

A partir da determinação dos parâmetros de sorção e transporte, constatou-se que a adição do biochar reduz consideravelmente a mobilidade do VD CL-5B na camada natural de solo, devido o aumento da reatividade entre o material adsorvente e o corante. Portanto, o biocarvão mostra-se como um aditivo adequado para biorremediar solos contaminados com efluentes têxteis e diminuir a vulnerabilidade de contaminação dos aquíferos aluvionares, que são uma fonte de água essencial para a população difusa residente da região do Alto Capibaribe.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Sugere-se para trabalhos futuros:

- Analisar a influência da variação de distintos valores de pH, observando a influência no processo de adsorção e nas trocas energéticas do soluto com a matriz sólida;
- Usar como soluto reativo uma combinação de vários corantes têxteis de naturezas, aniônica e catiônica, distintas, a fim de simular um efluente real descartado pelas lavanderias;
- Estudar o comportamento na sorção de soluções corantes de concentrações variadas e mais elevadas, analisando o impacto e a eficiência do material adsorvente;
- Variar as vazões de injeção nos ensaios em coluna, a fim de avaliar a influência na sorção e reatividade.

REFERÊNCIAS

- ABBASI, F.; FEYEN, J.; VAN GENUCHTEN, M. T. Two-dimensional simulation of water flow and solute transport below furrows: model calibration and validation. **Journal of Hydrology**, v. 290, n. 1-2, p. 63-79, 2004.
- AGUIAR, W. J. **O papel dos conselhos gestores municipais na implementação de políticas e práticas ambientais: o caso do Alto Capibaribe, Pernambuco-Brasil**. 2017. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Pernambuco.
- AKRAWI, H. S. Y.; AL-OBAIDI, M. A.; ABDULRAHMAN, C. H. Evaluation of Langmuir and Freundlich isotherm equation for Zinc Adsorption in some calcareous soil of Erbil province north of Iraq. In: IOP Conference Series: **Earth and Environmental Science**. IOP Publishing, Vol.761, p.12017, 2021.
- 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. **Análise da sorção do corante DB22 em solo aluvionar para Compor um sistema alagado construído**. 2019. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Pernambuco.
- 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. **Retenção e mobilidade do corante remazol black B em solos aluvionares do alto Capibaribe**. 2019. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Pernambuco.
- ALVES, A. T. A.; SILVA, L. T. M. D. S.; ALCÂNTARA, L. R. P. D.; BARROS, V. H. D. O.; SANTOS NETO, S. M. D.; LIMA, V. F. D.; LIMA, J. R. D. 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, 2020.
- AMARH, F., VOEGBORLO, R. B., ESSUMAN, E. K., AGORKU, E. S., TETTEY, C. O., & KORTEI, N. K. Effects of soil depth and characteristics on phosphorus adsorption isotherms of different land utilization types: Phosphorus adsorption isotherms of soil. **Soil and Tillage Research**, v. 213, p. 105139, 2021.
- 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 área adsorbent: Mechanistic pathway and statistical analysis. **Cogent Engineering**, v.3, p.1–18. 2016.

ARAUJO, F. V. D. F.; YOKOYAMA, L.; TEIXEIRA, L. A. C.. Remoção de cor em soluções de corantes reativos por oxidação com H₂O₂/UV. **Química nova**, 29(1), 11-14, 2006.

ASHKENAZY, R.; GOTTLIEB, L.; YANNAL, S. Characterization of acetone-washed yeast biomass functional groups involved in lead biosorption. **Biotechnology and bioengineering**, v. 55, n. 1, p. 1-10, 1997.

BARIZON, R. R. M.; LAVORENTI, A.; REGITANO, J. B.; PRATA, F.; TORNISIELO, V. L. Simulação do transporte e da sorção de imazaquin em colunas de solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 30, p. 615-623, 2006.

BARROS, V. H. O. **Retenção e mobilidade de metais pesados num solo aluvionar do Alto do Capibaribe**. 2019. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Pernambuco.

BARROS, V. H. O.; COUTINHO, A. P.; ALVES, A. T. A.; SANTOS NETO, S. M.; ASSIS, F. X.; LIMA, V. F.; LIMA, J. R. S.; ANTONINO, A. C. D. Sorption studies of Cd and Cu on Brazilian alluvial soils. **Revista Ambiente & Água**, v. 16, 2021.

BELTRAME, L. T. C. **Caracterização de efluente têxtil e Proposta de tratamento, em Natal/RN**. Dissertação. Natal: Universidade Federal do Rio Grande do Norte; 2000.

BELTRÃO, B. A.; MASCARENHAS, J. de C.; MIRANDA, J. L. F. de; SOUZA JUNIOR, L. C. de; GALVÃO, M. J. T. G.; PEREIRA, S. N. (Orgs.). **Projeto cadastro de fontes de abastecimento por água subterrânea: estado de Pernambuco: diagnóstico do município de Santa Cruz do Capibaribe**. Recife: CPRM, 21 p., 2005.

BERTOLINI, T. C.; FUNGARO, D. A. Estudos de equilíbrio e modelagem cinética da adsorção do corante cristal violeta sobre zeólitas de cinzas leve e pesada de carvão. **International Workshop - Advances in Cleaner Production**. São Paulo, 3 ed., 2011.

BEZERRA, A. M. N. **Efeito da aplicação de biochar na retenção e mobilidade do corante Direct Black 22 num solo aluvionar do Alto Capibaribe**. 2021. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Pernambuco.

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

BRAGA, R. A. P.; SILVA, S. R.; BARBOSA, I. M. B. R.; PAIVA, A. L. R.; CABRAL, J. J. S. P. *et al.* **Águas de Areias**. Recife: Editora Clã, 336p, 2016.

BRAGA, R. A. P.; FARIAS, C. R. de O.; SILVA, S. R.; CAVALCANTI, E. R. **Gestão e educação socioambiental na Bacia do Capibaribe**. Recife: Clã, 140 p., 2015.

BRASILEIRO, R. S. Alternativas de desenvolvimento sustentável no semiárido nordestino: da degradação à conservação. **Scientia Plena**, v. 5, n. 5, 2009.

BROWN, R.. Biochar production technology. In: **Biochar for environmental management**. Routledge, 2012. p. 159-178.

BUSS, M. V. Tratamento dos efluentes de uma lavanderia industrial: avaliação da capacidade de diferentes processos de tratamento. **Revista de Engenharia Civil**. Porto Alegre, 2015.

CACERES-JENSEN, L., RODRIGUEZ-BECERRA, J., ESCUDEY, M., JOO-NAGATA, J., VILLAGRA, C. A., DOMINGUEZ-VERA, V., NEIRA-ALBORNOZ, A.; CORNEJO-HUENTEMILLA, M. Nicosulfuron sorption kinetics and sorption/desorption on volcanic ash-derived soils: Proposal of sorption and transport mechanisms. **Journal of Hazardous Materials**, v. 385, p. 121576, 2020.

CARJA, G.; HUSANU, E.; GHERASIM, C.; IOVU, H. Hidróxidos duplos em camadas reconstruídos em solução aquosa de NiSO₄ como fotocatalisadores altamente eficientes para a degradação de dois corantes industriais. **Catálise Aplicada B: Ambiental**, 107 (3-4), 253-259, 2011.

CARMO, A. I. **Caracterização hidrodispersiva de dois solos da região irrigada do Vale do São Francisco**. 2008. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Pernambuco.

CARMO, A. I.; ANTONINO, A. C.; M NETTO, A.; CORRÊA, M. M. Caracterização hidrodispersiva de dois solos da região irrigada do Vale do São Francisco. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 14, p. 698-704, 2010.

CARMO, A. M.; HUNDAL, L. S.; THOMPSON, M. L. Sorption of hydrophobic organic compounds by soil materials: application of unit equivalent Freundlich coefficients. **Environmental Science & Technology**, v. 34, n. 20, p. 4363-4369, 2000.

CAVALCANTE, M.K.B.; CAVALCANTI, J.V.F.L.; MOTTA SOBRINHO, M.A.; CHAVES, A.M.C.B.; LIMA, A.B.; ANDRADE, F.M.; GUSMAO, C.A.. **Tratamento do corante da indústria têxtil Drimaren vermelho CL 5B através do processo oxidativo avançado Fenton**. XXII Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2018.

CERQUEIRA, B.; COVELO, E.F.; ANDRADE, L.; VEJA, F.A. The influence of soil properties on the individual and competitive sorption and desorption of Cu and Cd. **Geoderma**, v. 162, p. 20–26, 2011.

CIDADE BRASIL. **Microrregião do Alto Capibaribe**. Disponível em: <<https://www.cidade-brasil.com.br/microrregiao-do-alto-capibaribe.html>>. Acesso em: 02 de setembro de 2022.

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

COLES, C. A.; YONG, R. N. Use of equilibrium and initial metal concentrations in determining Freundlich isotherms for soils and sediments. **Engineering geology**, v. 85, n. 1-2, p. 19-25, 2006.

COLOMBANI, N.; MASTROCICCO, M.; DI GIUSEPPE, D.; FACCINI, B.; COLTORTI, M. Variation of the hydraulic properties and solute transport mechanisms in a silty-clay soil amended with natural zeolites. **Catena**, v. 123, p. 195-204, 2014.

CORNELISSEN, G.; GUSTAFSSON, Ö.; BUCHELI, T. D.; JONKER, M. T.; KOELMANS, A. A.; VAN NOORT, P. C. Extensive sorption of organic compounds to black carbon, coal, and kerogen in sediments and soils: mechanisms and consequences for distribution, bioaccumulation, and biodegradation. **Environmental science & technology**, v. 39, n. 18, p. 6881-6895, 2005.

CORREIA, R. C.; KIILL, L. H. P.; MOURA, M. S. B.; CUNHA, T. J. F., JESUS JÚNIOR, L. A.; ARAÚJO, J. L. P. A região semiárida brasileira. In: VOLTOLINI, T. V. (Ed.). **Produção de caprinos e ovinos no Semiárido**. Petrolina: Embrapa Semiárido, v. 1, p. 21-48, 2011.

COUGO, C. D. G. **Utilização da técnica infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) para estimativa das concentrações de carboidratos e de lipídeos em scenedesmus sp.** 2017. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

COVELO, E.F.; VEGA, F.A.; ANDRADE, M.L. Heavy metal sorption and desorption capacity of soils containing endogenous contaminants. **Journal of Hazardous Materials**, v. 142, p. 419-430, 2007.

CRUZ, J. C.; TUCCI, C. E. M. Estimativa da disponibilidade hídrica através da curva de permanência. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v. 13, n. 1, p. 111-124, 2008.

DEUS, F. P.; CHAVES NETO, R.; THEBALDI, M. S.; LIMA, L. A.; LEMOS, L. T. O. Magnetic Treatment of Fertigation Solutions Can Change the Phosphorus Adsorption Dynamics on a Typic Hapludox Soil. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, p. 1-9, 2022.

DÍEZ, A. M.; PAZOS, M.; SANROMÁN, M. A. Synthesis of magnetic-photo-Fenton catalyst for degradation of emerging pollutant. **Catalysis Today**, v. 328, p. 267-273, 2019.

DOWNIE, Adriana; CROSKY, Alan; MUNROE, Paul. Physical properties of biochar. In: **Biochar for environmental management**. Routledge, 2012. p. 45-64.

DU, L. N.; WANG, B.; LI, G.; WANG, S.; CROWLEY, D. E.; ZHAO, Y. H. Biosorption of the metal-complex dye Acid Black 172 by live and heat-treated biomass of *Pseudomonas* sp. strain DY1: kinetics and sorption mechanisms. **Journal of Hazardous Materials**, v. 205, p. 47-54, 2012.

DUKU, M. H.; GU, S.; HAGAN, E. B. Biochar production potential in Ghana—a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 8, p. 3539-3551, 2011.

DURIGAN, M. A. B.; VAZ, S. R.; PERALTA-ZAMORA, P. Degradação de poluentes emergentes por processos fenton e foto-fenton. **Química Nova**, v. 35, p. 1381-1387, 2012.

EL BOURAIE, M.; EL DIN, W. S. Biodegradation of Reactive Black 5 by *Aeromonas hydrophila* strain isolated from dye-contaminated textile wastewater. **Sustainable Environment Research**, v. 26, n. 5, p. 209-216, 2016.

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

EMBRAPA, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de métodos de análise de solos**. 3. ed. rev. e ampl. – Brasília, DF: EMBRAPA, 2017.

FINKEL, M.; GRATHWOHL, P.; CIRPKA, O. A. A travel time-based approach to model kinetic sorption in highly heterogeneous porous media via reactive hydrofacies. **Water Resources Research**, v. 52, n. 12, p. 9390-9411, 2016.

FLORIDO, A.; VALDERRAMA, C.; ARÉVALO, J. A.; CASAS, I.; MARTÍNEZ, M.; MIRALLES, N. Application of two sites non-equilibrium sorption model for the removal of Cu (II) onto grape stalk wastes in a fixed-bed column. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, n. 2, p. 298-304, 2010.

FRAGA, T. J. M. **Avaliação da terra de filtro de laminação usada como adsorvente de corantes reativos**. 2011. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Pernambuco.

FRAGA, T. J. M.; SILVA, L. F. F.; LIMA FERREIRA, L. E. M.; SILVA, M. P.; MARQUES FRAGA, D. M. D. S.; ARAÚJO, C. M. B.; CARVALHO, M. N.; CAVALCANTI, J. V. F. L.; GHISLANDI, M. G.; MOTTA SOBRINHO, M. A. Amino-Fe₃O₄-functionalized multi-layered graphene oxide as an ecofriendly and highly effective nanoscavenger of the reactive drimaren red. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, n. 9, p. 9718-9732, 2020.

GADEKAR, M. R.; AHAMMED, M. M. Use of water treatment residuals for colour removal from real textile dye wastewater. **Applied Water Science**, v. 10, n. 7, p. 1-8, 2020.

GAO, G.; ZHAN, H.; FENG, S.; HUANG, G.; MAO, X. Comparison of alternative models for simulating anomalous solute transport in a large heterogeneous soil column. **Journal of hydrology**, v. 377, n. 3-4, p. 391-404, 2009.

GEOGERAL. **Alto Capibaribe**. Disponível em: <<https://geogeral.com/h/m/b1/peac.htm>>. Acesso em: 02 de setembro de 2022.

GIACOMNI, F.; MENEGAZZO, M. A. B.; SILVA, M. G. D.; SILVA, A. B. D.; BARROS, M. A. S. D. D.Importância da determinação do ponto de carga zero como característica de tingimento de fibras proteicas. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 22, 2017.

GILES, C. H; MACEWAN, T. H.; NAKHWA, S.N.; SMITH, D. Estudos em adsorção. Parte XI. Um sistema de classificação de isotermas de adsorção de soluções e seu uso no diagnóstico de mecanismos de adsorção e na medição de áreas de superfície específicas de sólidos. **Journal of the Chemical Society**, p. 3973-3993, 1960.

GONDIM, M. V. S. **Estudo das transferências e transformações do antibiótico sulfametoxazol em solos no contexto tropical e temperado**. 2014. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Pernambuco.

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

GUO, M.; WAN, J.; HUANG, K. Solute transport characteristics and influencing factors in a coastal unconfined aquifer under tidal action identified by image monitoring in a laboratory experimental setup. **Hydrogeology Journal**, v. 30, n. 3, p. 989-1004, 2022.

GUSTAFSSON, J. P.; AKRAM, M.; TIBERG, C.. Predicting sulphate adsorption/desorption in forest soils: evaluation of an extended Freundlich equation. **Chemosphere**, v. 119, p. 83-89, 2015.

HAGHTALAB, A.; NABIPOOR, M.; FARZAD, S. Kinetic modeling of the Fischer-Tropsch synthesis in a slurry phase bubble column reactor using Langmuir-Freundlich isotherm. **Fuel Processing Technology**, v. 104, p. 73-79, 2012.

HAMEED, B. H.; EL-KHAIARY, M. I. Sorption kinetics and isotherm studies of a cationic dye using agricultural waste: broad bean peels. **Journal of Hazardous Materials**, v. 154, n. 1-3, p. 639-648, 2008.

HILL, C. **An Introduction to Chemical Engineering Kinetics and Reactor Design**. New York: John Wiley and Sons, 594 p. 1977.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second-order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, p. 451-465, 1999.

INBARAJ, B. S.; CHIEN, J. T.; HO, G. H.; YANG, J.; CHEN, B. H. Equilibrium and kinetic studies on sorption of basic dyes by a natural biopolymer poly (γ -glutamic acid). **Biochemical Engineering Journal**, v. 31, n. 3, p. 204-215, 2006.

IPA, Instituto Agrônomo de Pernambuco. **Recomendação de adubação para o Estado de Pernambuco: 2ª aproximação**, 3 ed. IPA, Recife, 2008.

JACQUES, D.; ŠIMŮNEK, J.; TIMMERMAN, A.; FEYEN, J. Calibration of Richards' and convection-dispersion equations to field-scale water flow and solute transport under rainfall conditions. **Journal of hydrology**, v. 259, n. 1-4, p. 15-31, 2002.

JANC, T.; VLACHY, V.; LUKŠIČ, M. Calorimetric studies of interactions between low molecular weight salts and bovine serum albumin in water at pH values below and above the isoionic point. **Journal of Molecular Liquids**, v. 270, p. 74-80, 2018.

JANUSCHEWSKI, E.; BISCHOF, G.; THANH, B. N.; BERGMANN, P.; JERZ, G.; WINTERHALTER, P.; HEINZ, V.; JUADJUR, A. Rapid uv/vis spectroscopic dye authentication assay for the determination and classification of reactive dyes, monascus pigments, and natural dyes in coloring foodstuff. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 68, n. 42, p. 11839-11845, 2020.

JERÔNIMO, T.B.; GALVÃO M.B.; FALCÃO, J.M.S.L. Proposta de utilização do environment to businesses em projetos de recursos hídricos de despejo de produtos químicos: estudo de caso das lavanderias no município de Toritama. **Revista Eletrônica Serviços e Gestão**, v. 7, p. 366-378. 2012.

KHAN, H.; AHMAD, N.; YASAR, A., SHAHID, R. Advanced Oxidative Decolorization of Red CI-5B: Effectsof Dye Concentration, Process Optimization and Reaction Kinetics, **Polish Journal of Environmental Studies**, v.19, n.1, p.83-92, 2010.

KIMURA, I. Y.; GONÇALVES JR, A. C.; STOLBERG, J.; LARANJEIRA, M.; FÁVERE, V. T. D. (1999). Efeito do pH e do tempo de contato na adsorção de corantes reativos por microesferas de quitosana. **Polímeros**, v. 9, p. 51-57, 1999.

KRAUSS, M.; WILCKE, W.; KOBZA, J.; ZECH, W. Predicting heavy metal transfer from soil to plant: potential use of Freundlich-type functions. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, v. 165, n. 1, p. 3-8, 2002.

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

LANGMUIR, I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. **Journal of the American Chemical Society**, v. 38, n. 11, p. 2221–2295, 1916.

LARSSON, M. H.; JARVIS, N. J.; TORSTENSSON, G.; KASTEEL, R. Quantifying the impact of preferential flow on solute transport to tile drains in a sandy field soil. **Journal of Hydrology**, v. 215, n. 1-4, p. 116-134, 1999.

LEITE, A. L. **Migração de íons inorgânicos em alguns solos tropicais, com ênfase nos processos de sorção e difusão molecular**. 2001. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

LIMA, J. R. S.; SILVA, W. M.; MEDEIROS, E. V.; DUDA, G. P.; CORRÊA, M. M.; MARTINS FILHO, A. P.; 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.

LIMA, L. R. **Custos ambientais e a externalidade negativa das lavanderias têxteis do Polo de Confecções do Agreste de Pernambuco**. 2014. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Pernambuco.

LIMOUSIN, G.; GAUDET, J. P.; CHARLET, L.; SZENKNECT, S.; BARTHES, V.; KRIMISSA, M. Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. **Applied Geochemistry**, v. 22, n. 2, p. 249-275, 2007.

LIU, H.; LIANG, Z.; WANG, S.; MA, N.; CHEN, S. Synthesis and characterization of a thermosensitive solid amine biomass adsorbent for carbon dioxide adsorption. **Journal of Environmental Management**, v. 292, p. 112722, 2021.

LU, H.; HUANG, Y.; QIAO, D.; HAN, Y.; ZHAO, Y.; BAI, F. Examination of Cd Accumulation Within Sunflowers Enhanced by Low Molecular Weight Organic Acids in Alkaline Soil Utilizing an Improved Freundlich Model. **Journal of Soil Science and Plant Nutrition**, v. 21, n. 4, p. 2626-2641, 2021.

LUNARDI NETO, A.; ALBUQUERQUE, J. A.; ALMEIDA, J. A. D.; MAFRA, Á. L.; MEDEIROS, J. C.; ALBERTON, A. Atributos físicos do solo em área de mineração de carvão influenciados pela correção da acidez, adubação orgânica e revegetação. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 32, p. 1379-1388, 2008.

MAITI, S.; SINHA, S. S.; SINGH, M. Microbial decolorization and detoxification of emerging environmental pollutant: Cosmetic hair dyes. **Journal of hazardous materials**, v. 338, p. 356-363, 2017.

MARENGO, J. A.; ALVES, L. M.; BESERRA, E. A.; LACERDA, F. F. Variabilidade e mudanças climáticas no semiárido brasileiro. **Recursos hídricos em regiões áridas e semiáridas**, v. 1, p. 385-422, 2011.

MARTINA, A.; EFFENDY, D. S.; SOETEDJO, J. N. M. Aplikasi Koagulan Biji Asam Jawa dalam Penurunan Konsentrasi Zat Warna Drimaren Red pada Limbah Tekstil Sintetik pada Berbagai Variasi Operasi. **Jurnal Rekayasa Proses**, Vol.12 (2), p.40, 2018.

MENDES, I.C.; SOUZA, L.V.; RESCK, D.V.S.; GOMES, A.C. Propriedades biológicas em agregados de um Latossolo VermelhoEscuro sob plantio convencional e direto no Cerrado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.27, p.435-443, 2003.

MENEZES, T. M.; ASSIS, C. R. D.; SILVA NETO, A. M.; GUBERT, P.; GHISLANDI, M. G.; NEVES, J. L. Probing the toxic interactions between the reactive dye Drimaren Red and Human Serum Albumin. **BioRxiv**, 2021.

MILFONT, M. L. B. **Transporte e sorção do agroquímico paclobutrazol em solos irrigados cultivados com manga**. 2006. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Pernambuco.

MILFONT, M. L. B.; ANTONINO, A. C. D.; MARTINS, J. M. F.; NETTO, A. M.; CORRÊA, M. M. Caracterização hidrodispersiva de dois solos do Vale do Rio São Francisco. **Revista Brasileira de Ciências Agrárias**, v.1, p. 81-87, 2006.

MILFONT, M. L. B.; ANTONINO, A. C. D.; MARTINS, J. M. F.; NETTO, A. M.; GOUVEIA, E. R.; CORREA, M. M. Transporte do paclobutrazol em colunas de solos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 32, p. 2165-2175, 2008.

MORSALI, S.; BABAZADEH, H.; SHAHMOHAMMADI-KALALAGH, S.; SEDGHI, H. Simulating Zn, Cd and Ni transport in disturbed and undisturbed soil columns: comparison of alternative models. **International Journal of Environmental Research**, v. 13, p. 721-734, 2019.

OBERDORSTER, C.; VANDERBORGHT, J.; KEMNA, A.; VEREECKEN, H. Investigating Preferential Flow Processes in a Forest Soil Using Time Domain Reflectometry and Electrical Resistivity Tomography. **Vadose Zone Journal**, v. 9, n. 2, p. 350-361, 2010.

OFOMAJA, A. E. Kinetic study and sorption mechanism of methylene blue and methyl violet onto mansonia (*Mansonia altissima*) wood sawdust. **Chemical Engineering Journal**, v. 143, n. 1-3, p. 85-95, 2008.

OLIVEIRA, C. M. B. D.; GATIBONI, L. C.; MIQUELLUTI, D. J.; SMYTH, T. J.; ALMEIDA, J. A. Capacidade máxima de adsorção de fósforo e constante de energia em Latossolo Bruno em razão de diferentes ajustes do modelo Langmuir. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 38, p. 1805-1815, 2014.

OLIVER, Y. M.; SMETTEM, K. R. J. Parameterisation of physically based solute transport models in sandy soils. **Soil Research**, v. 41, n. 4, p. 771-788, 2003.

PADILLA, J. T.; GASTON, L. A.; SELIM, H. M. A Freundlich-type multi-component approach for modeling the sorption of nickel and phosphate in soil. **Soil Science Society of America Journal**, v. 86, n. 3, p. 664-677, 2022.

PALMA, J. B.; ZUQUETTE, L. V. Avaliação do comportamento de frente de contaminação em função dos diferentes valores dos coeficientes de dispersividade. **Boletim Paranaense de Geociências**, v. 56, 2005.

PANG, L.; CLOSE, M.; FLINTOFT, M. Degradation and sorption of atrazine, hexazinone and procymidone in coastal sand aquifer media. **Pest Management Science: Formerly Pesticide Science**, v. 61, n. 2, p. 133-143, 2005.

PAULINO, W. D.; TEIXEIRA, F. J. C. A questão ambiental e a qualidade da água nas bacias hidrográficas do Nordeste. In: MAGALHÃES, A. R. (Coord.). **A questão da água no Nordeste**. Brasília: CGEE, 2012. p. 217-244.

PEDDE, S.; KROEZE, C.; RODRIGUES, L. N. Escassez hídrica na América do sul: situação atual e perspectivas futuras. **XX Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos**, 2013.

PEREIRA, S. K.; KINI, S.; PRABHU, B.; JEPPU, G. P. A simplified modeling procedure for adsorption at varying pH conditions using the modified Langmuir-Freundlich isotherm. **Applied Water Science**, v. 13, n. 1, p. 1-13, 2023.

PEREZ, D. V.; DE CAMPOS, D. V. B.; TEIXEIRA, P. C. Ponto de carga zero (PCZ). **Embrapa Solos-Capítulo em livro técnico (INFOTECA-E)**, 2017.

PERUCHI, L. M.; FOSTIER, A. H.; RATH, S. Sorption of norfloxacin in soils: analytical method, kinetics and Freundlich isotherms. **Chemosphere**, v. 119, p. 310-317, 2015.

RABELO, A. E. C. G. C. **Retenção e mobilidade da sulfadiazina em um aluvionar do Alto Capibaribe**. 2018. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Pernambuco.

RABELO, A. E. C. G. C.; SANTOS NETO, S. M.; COUTINHO, A. P.; ANTONINO, A. C. D. Sorption of sulfadiazine and flow modeling in an alluvial deposit of a dry riverbed in the Brazilian semiarid. **Journal of Contaminant Hydrology**, 241, 103818, 2021.

RADCLIFFE, D. E.; SIMUNEK, J.. Soil physics with Hydrus: Modeling and Applications. **CRC Press**, 373 f. 2010.

RAMAN, C. D.; KANMANI, S. Decolorization of mono azo dye and textile wastewater using nano iron particles. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v. 38, n. s1, p. S366-S376, 2019.

REVELLAME, E. D.; FORTELA, D.L.; SHARP, W.; HERNANDEZ, R.; ZAPPI, M. E. Modelagem cinética de adsorção usando leis de taxa de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem: Uma revisão. **Cleaner Engineering and Technology**, v. 1, p. 100032, 2020.

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

ROCHA, O. R. S. D.; NASCIMENTO, G. E. D.; CAMPOS, N. F.; SILVA, V. L. D.; DUARTE, M. M. M. B. Avaliação do processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo BF-2R. **Química nova**, v. 35, p. 1369-1374, 2012.

RUSHTON, G. T.; KARNS, C. L.; SHIMIZU, K. D. A critical examination of the use of the Freundlich isotherm in characterizing molecularly imprinted polymers (MIPs). **Analytica Chimica Acta**, v. 528, n. 1, p. 107-113, 2005.

SANTOS NETO, S. M. **O efeito da heterogeneidade estrutural do solo nos processos de transporte de poluentes em aluvião do Rio Capibaribe-Pernambuco**. 2019. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Pernambuco.

SANTOS, C. N.; CARMO, B. C. O desafio da sustentabilidade nas lavanderias industriais de Cianorte. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 10, p. 83771-83785, 2020.

SANTOS, G. T. L. **Influência da espessura da zona não saturada na dinâmica da água em depósito aluvionar no semiárido**. 2018. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Pernambuco.

SANTOS, V. L.; SILVA, P. T. de S.; SILVA, R. F.; ALBUQUERQUE, E. C.. Avaliação do processo Fenton solar no tratamento de efluente gerado por lavanderia de jeans

de Pernambuco. In: **Embrapa Semiárido-Artigo em anais de congresso (ALICE)**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 19., 2012, Búzios. Anais... São Paulo: Associação Brasileira de Engenharia Química, 2012.

SHACKELFORD, C. D. Column testing for geoenvironmental applications. In: **Geo-Environmental Issues Facing the Americas**. ASCE, 1995. p. 117-125.

SHACKELFORD, C. D.; DANIEL, D. E. Diffusion in saturated soil. II: Results for compacted clay. **Journal of Geotechnical Engineering**, v. 117, n. 3, p. 485-506, 1991.

SHAHEEN, S. M.; HOODA, P. S.; TSADILAS, C. D. Opportunities and challenges in the use of coal fly ash for soil improvements—a review. **Journal of environmental management**, v. 145, p. 249-267, 2014.

SILVA, B. L.; XAVIER, M. G. P. Inovação e tecnologia em lavanderias de jeans do polo têxtil do agreste Pernambucano e a implementação das atividades de reuso de água. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 6, p. 41458-41476, 2020.

SILVA, G. L.; BARROS, C. R.; REZENDE, R. B. Diagnóstico ambiental das lavanderias de jeans de Toritama. In: **23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**. 2005.

SILVA, R. F.; SILVA, G. L.; SILVA, R. O. Photo-Fenton Process: Degradation of Drimaren Red CL-5B Dye and Ecotoxicity Study of Jeans Laundry Effluent. **Journal of Environmental Science and Pollution Research**, v.3, 219–224, 2017

SUAZO-HERNÁNDEZ, J.; KLUMPP, E.; ARANCIBIA-MIRANDA, N.; JARA, A.; POBLETE-GRANT, P.; SEPÚLVEDA, P.; BOL, R.; DE LA LUZ MORA, M. Combined Effect of Soil Particle Size Fractions and Engineered Nanoparticles on Phosphate Sorption Processes in Volcanic Soils Evaluated by Elovich and Langmuir–Freundlich Models. **Journal of Soil Science and Plant Nutrition**, v. 22, n. 3, p. 3685-3696, 2022.

SUDENE, Superintendência do Desenvolvimento do Nordeste. **Delimitação do Semiárido**. Recife, 2017. Disponível em: <<http://antigo.sudene.gov.br/delimitacao-do-semiarido>>. Acesso em: 13/02/2022.

SUNDARI, C. D. D.; SETIADJI, S.; ROHMATULLAH, Y.; SANUSI, S.; NURBAETI, D. F.; NOVIANTI, I.; FARIDA, I.; NUROHMAH, A.; IVANSYAH, A. L. Synthesis of zeolite L using rice husk ash silica for adsorption of methylene blue: kinetic and adsorption isotherm. In: **MATEC Web of Conferences**. Vol. 197, p. 05002, EDP Sciences, 2018.

THATCHER, Margaret. **Pensador**. 1979, p.1. Disponível em: <<https://www.pensador.com/frase/MTQ1NDgzMw/>>. Acesso em: 16 de março de 2023.

THEVENOT, M.; DOUSSET, S. Compost effect on diuron retention and transport in structured vineyard soils. **Pedosphere**, v. 25, n. 1, p. 25-36, 2015.

UMPLEBY, R. J.; BAXTER, S. C.; CHEN, Y.; SHAH, R. N.; SHIMIZU, K. D. Characterization of molecularly imprinted polymers with the Langmuir– Freundlich isotherm. **Analytical Chemistry**, v. 73, n. 19, p. 4584-4591, 2001.

VASCONCELOS, C. J. F. **Tratamento de efluentes têxteis com uso de radiação Gama**. 2011. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Pernambuco.

VICTORINO, C. J. A. **Planeta água morrendo de sede: uma visão analítica na metodologia do uso e abuso dos recursos hídricos**. Edipucrs, 2007.

WANG, J.; ARMSTRONG, M. D.; GRZEBYK, K.; VICKERS, R.; CORONELL, O. Effect of feed water pH on the partitioning of alkali metal salts from aqueous phase into the polyamide active layers of reverse osmosis membranes. **Environmental science e technology**, v. 55, n. 5, p. 3250-3259, 2021.

WOODRUFF, W. F.; REVIL, A. CEC-normalized clay-water sorption isotherm. **Water Resources Research**, v. 47, n. 11, 2011.

XAVIER, M. G. P. **O processo de produção do espaço urbano em economia retardatária: a aglomeração produtiva de Santa Cruz do Capibaribe (1960-2000)**. 2006. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Pernambuco.

XAVIER, T. M. C. Polo de Confecções do Agreste de Pernambuco: Formação de aglomerado produtivo e suas dinâmicas espaciais. **Caminhos de Geografia**, v. 21, n. 73, p. 429-444, 2020.

YANG, S.; ZHU, Q.; WEN, Z.; JAKADA, H. (2023). Non-equilibrium solute transport in dipole flow tracer test (DFTT) considering the mixing effect in the wellbore. **Journal of Hydrology**, v. 616, p. 128752, 2023.

ZANELLA, M. E. Considerações sobre o clima e os recursos hídricos do semiárido nordestino. **Caderno Prudentino de Geografia**, v. 1, n. 36, p. 126-142, 2014.

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.

ŽUKAUSKAITĖ, Z., LUKŠIENĖ, B., FILISTOVIČ, V., TARASIUK, N., MACEIKA, E., & KAZAKEVIČIŪTĖ-JAKUČIŪNIENĖ, L. Experimental and modelling studies of radiocesium sorption/desorption processes in the fixed-bed moss column. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 203, p. 1-7, 2019.