



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

ADRIANA THAYS ARAÚJO ALVES

**RETENÇÃO E MOBILIDADE DO CORANTE REMAZOL BLACK B EM SOLOS
ALUVIONARES DO ALTO DO CAPIBARIBE**

Caruaru

2019

ADRIANA THAYS ARAÚJO ALVES

**RETENÇÃO E MOBILIDADE DO CORANTE REMAZOL BLACK B EM SOLOS
ALUVIONARES 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^o. Dr. Artur Paiva Coutinho

Coorientador: Prof^o. Dr. José Romualdo de Sousa Lima

Caruaru

2019

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

A474r Alves, Adriana Thays Araújo.
Retenção e mobilidade do corante remazol black B em solos aluvionares do alto Capibaribe. / Adriana Thays Araújo Alves. – 2019.
89 f.; il.: 30 cm.

Orientador: Artur Paiva Coutinho.
Coorientador: José Romualdo de Sousa Lima.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco, CAA, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental, 2019.
Inclui Referências.

1. Clima de regiões áridas - Pernambuco. 2. Rios aluviais - Pernambuco. 3. Reservatórios subterrâneos - Pernambuco. 4. Corantes. 5. Poços – Pernambuco. 6. Água - Consumo - Pernambuco. I. Coutinho, Artur Paiva (Orientador). II. Lima, José Romualdo de Sousa (Coorientador). III. Título.

CDD 620 (23. ed.) UFPE (CAA 2019-136)

ADRIANA THAYS ARAÚJO ALVES

**RETENÇÃO E MOBILIDADE DO CORANTE REMAZOL BLACK B EM SOLOS
ALUVIONARES DO ALTO DO CAPIBARIBE**

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

Aprovada em: 18/07/2019.

BANCA EXAMINADORA

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

Prof^a. Dr^a Roberta Pereira Dias (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^a. Dr^a Tássia dos Anjos Tenório de Melo (Examinador Externo)
Universidade Federal da Paraíba

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

À minha avó,
Luzia.
Aos meus pais,
Pedro e
Neuza

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por ter concluído mais essa importante etapa da minha formação.

Aos meus pais, Pedro e Neuza, por todo apoio que sempre me deram em todos os aspectos da minha vida. Ao Eryc pelo carinho, amizade, presença e incansável apoio para concretização dessa pesquisa. Aos meus irmãos, Filipe e Henrique, por sempre me apoiarem com palavras de incentivo e conforto.

À toda minha família, nas pessoas dos meus primos, tios e avós, que tanto se alegram comigo a cada conquista realizada.

À Vaires, Fátima e José Anchieta, pela amizade, palavras de incentivo e apoio diante de dias conturbados.

Ao meu orientador, professor Artur Coutinho, e meu coorientador, professor José Romualdo, pela oportunidade dada, pelas orientações no presente trabalho, cobranças e incentivos, meus mais sinceros agradecimentos.

Aos professores Roberta Pereira, Tássia Melo e Severino Martins pela participação na banca de defesa do presente trabalho e pelas contribuições valiosas.

Aos amigos do mestrado Vitor Hugo, Luisa, Lucas Ravellys, Jeisiane, Guilherme, França Neto, àqueles que conheci durante os ensaios no DEN, Rosário, Cássia e Severino, que de algum modo contribuíram para realização desta pesquisa.

Ao Laboratório de Física dos Solos do Departamento de Energia Nuclear, e ao técnico Maurício, por ceder espaço para realização dos ensaios desta pesquisa.

Ao Luís Lucena, técnico do Laboratório de Engenharia Ambiental do CAA, pelo auxílio inicial aos ensaios de batelada e todo conhecimento passado.

Ao secretário do PPGECAM, Marcelo e a Euclécia, por todo o auxílio durante esses dois anos de mestrado.

À Universidade Federal de Pernambuco (UFPE) pela oportunidade de realização do curso de mestrado.

À Fundação de Amparo à Ciência e Tecnologia do Estado de Pernambuco (FACEPE) e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de mestrado e aporte financeiro para realização desta pesquisa.

Por fim, estendo este agradecimento a todos aqueles que de algum modo contribuíram para realização desta pesquisa.

RESUMO

O Agreste Pernambucano está inserido no cenário de escassez hídrica, característico de regiões semiáridas. Para obtenção de água para consumo, no período de estiagem, muitas comunidades rurais dessa região utilizam os reservatórios subterrâneos, como os depósitos aluviais através da escavação de poços no leito seco de rios, como o Capibaribe. Ao longo do curso desse rio, também são lançados efluentes da indústria têxtil local, comprometendo a qualidade da água. Nessa perspectiva, o presente trabalho tem por objetivo estudar o comportamento do corante Remazol Black B (RB5) através do ensaio de batelada e deslocamento em colunas de solo em duas camadas de um solo aluvionar proveniente do leito seco do Rio Capibaribe. Verificou-se a máxima taxa de sorção para camada superior (CM 1) de $81,81 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ e $21,7 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ da camada inferior (CM 2). O modelo cinético de pseudo-segunda ordem foi mais adequado para descrever a cinética de sorção para ambas camadas de solo. As isotermas se mostraram não lineares, sendo o modelo de Freundlich adequado para descrever o processo tanto para CM 1 quanto para CM 2. Os valores encontrados para k_f foram $8,6407 \text{ l}\cdot\text{kg}^{-1}$ para CM 1 e $0,1868 \text{ l}\cdot\text{kg}^{-1}$ para CM 2. O deslocamento de KBr em colunas de solo mostrou um não equilíbrio físico para ambas camadas, e exclusão iônica para CM 2. No deslocamento de RB5 em colunas de solo, o pico de concentração para CM 1 ficou entre 0,7 e 0,8, e para CM 2 foi de 0,9. O parâmetro R foi maior para CM 1 (2,145) que para CM 2 (1,428) enquanto que o parâmetro D foi maior para CM 2 (2,914) em comparação com CM 1 (1,978), o que corrobora com a maior reatividade do RB5 com CM 1 verificado no ensaio de batelada. Todos esses resultados indicam para CM 1 uma menor lixiviação quando comparado a CM 2, a qual se mostra mais móvel para uma contaminação pelo corante RB5.

Palavras-chave: Semiárido. Sorção. Coluna. Batelada.

ABSTRACT

The Agreste Pernambucano is inserted in the scenario of water scarcity, characteristic of semiarid regions. To obtain water for consumption during the drought period, many rural communities in the region use underground reservoirs such as alluvial deposits by digging wells in the dry riverbed, such as Capibaribe. Along the course of this river, effluents from the local textile industry are also launched, compromising the quality of the water. In this perspective, the objective of this work is to study the behavior of the Remazol Black B dye (RB5) through the batch experiments and displacement in soil columns two layers of a soil alluvial of the Capibaribe river's dry bed. The maximum sorption rate for upper layer (CM 1) of 81.81 mg·kg⁻¹ and 21.7 mg·kg⁻¹ of the lower layer (CM 2) was verified. The kinetic model of pseudo-second was more adequate to describe the kinetics of sorption for the two layers of soil. The isotherms were nonlinear, with the Freundlich model being suitable for describing the process for both soils. The values found for k_f were 8.6407 l·kg⁻¹ for CM 1 and 0.1868 l·kg⁻¹ for CM 2. The displacement of KBr in soil columns showed a physical non-equilibrium for both soils, and ionic exclusion in the CM 2. At the displacement of RB5 in soil columns, the peak concentration in the CM 1 was between 0.7 and 0.8, and in the CM 2 it was 0.9. The parameter R was found to be higher in the CM 1 (2,145) than in the CM 2 (1,428). The parameter D was found to be higher in the CM 2 (2,914) than in the CM 1 (1,978), which corroborates the higher reactivity of RB5 with CM 1 verified in the batch test. All these results indicate for CM 1 a lower leaching when compared to CM 2, which is more mobile for a contamination by RB5 dye.

Keywords: Semi-arid. Sorption. Column. Batch.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	10
1.1	OBJETIVO GERAL.....	12
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	12
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	13
2.1	O SEMIÁRIDO BRASILEIRO.....	13
2.1.1	Aluviões no Semiárido do Brasil	15
2.2	A BACIA HIDROGRÁFICA DO CAPIBARIBE.....	16
2.3	O PROCESSAMENTO TÊXTIL.....	16
2.3.1	A indústria têxtil de Pernambuco	18
2.4	POLUENTES EMERGENTES.....	20
2.5	OS CORANTES TÊXTEIS.....	20
2.5.1	Corante Remazol Black B	23
2.6	O SOLO.....	24
2.6.1	Granulometria e textura do solo	26
2.6.2	Índices físicos	27
2.7	MOVIMENTO DA ÁGUA NO SOLO.....	30
2.7.1	Fluxo de água em solo saturado	30
2.8	TRANSPORTE DE SOLUTOS.....	32
2.8.1	Processos físicos de transporte de solutos	33
3	REVISÃO DE LITERATURA	36
3.1	ESTUDOS DE CORANTES EM SOLOS.....	36
3.2	FATORES INTERVENIENTES NA SORÇÃO DE CORANTES.....	41
4	MATERIAIS E MÉTODOS	47
4.1	ÁREA DE ESTUDO.....	47
4.2	ETAPAS METODOLÓGICAS.....	48
4.3	INVESTIGAÇÕES DE LABORATÓRIO.....	49
4.3.1	Análises físico-químicas	49
4.3.2	Preparo da solução de corante	50
4.3.3	Cinética de sorção	50
4.3.4	Isoterma de sorção	51
4.3.5	Ensaio de coluna	51
4.4	MODELAGEM PARA OS DADOS EXPERIMENTAIS.....	52
4.4.1	Modelagem de cinética de sorção	52
4.4.2	Modelagem de isoterma de sorção	53
4.4.3	Modelagem do transporte de solutos em colunas de solo	54

4.4.4	Estimativa dos parâmetros hidrodispersivos em ensaios de coluna	57
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
5.1	ANÁLISE DOS SOLOS	58
5.2	ENSAIO DE BATCH	60
5.2.1	Cinética de sorção	60
5.2.2	Isoterma de sorção	63
5.3	DESLOCAMENTO DE SOLUTOS EM COLUNAS DE SOLO	66
5.3.1	Deslocamento do traçador KBr	66
5.3.2	Deslocamento de RB5	73
6	CONCLUSÕES	81
7	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	82
	REFERÊNCIAS	83

1 INTRODUÇÃO

O ritmo acelerado dos processos de urbanização e industrialização têm afetado os diversos compartimentos ambientais, especialmente o solo e os recursos hídricos. A qualidade do solo tem sido perturbada de forma significativa pelo acúmulo excessivo de contaminantes emergentes (RAI *et al.*, 2018). Esses poluentes compreendem centenas de compostos que têm sido detectados tanto em solo, água e ar, que podem ocasionar algum risco ao ecossistema e que não estão incluídos em programas de monitoramento de rotina (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017).

Nesse contexto de comprometimento da qualidade ambiental, o setor têxtil apresenta um destaque especial devido ao grande volume de efluentes gerados, os quais, quando não tratados corretamente, podem causar graves problemas de contaminação ambiental (KUNZ *et al.*, 2002). As águas residuais têxteis podem conter substâncias químicas, tais como, sais, ácidos, bases, compostos orgânicos clorados, corantes e metais pesados (FIL *et al.*, 2014).

Dentro do processamento têxtil, o tingimento é um dos fatores fundamentais no êxito comercial dos produtos, justificando a grande diversidade de corantes disponíveis (CARNEIRO; NOGUEIRA; ZANONI, 2007). O processo de tingir ocorre através da migração das moléculas de corante do banho para superfície sólida da fibra (FERRERO; PERIOLATTO, 2011). Estima-se que cerca de 15% da produção mundial total de corantes é perdida durante as operações de tingimento e acabamento, sendo liberada nas águas residuais, tornando a atividade uma relevante fonte de contaminação ambiental (JAYANTHY *et al.*, 2014).

Os corantes do tipo azo, caracterizados por conter uma ou mais ligações duplas de nitrogênio ($-N,N-$), são amplamente utilizados pela indústria de tingimento atual e constituem uma porção significativa dos corantes disponíveis (JAYANTHY *et al.*, 2014). Estima-se que cerca da metade da produção mundial da indústria de corante é pertencente a essa classe (STAGNARO; VOLZONE; HUCK, 2015, LUCIO; LAURENT; ROGER, 2008). O remanescente desses corantes, derramados para o meio como resíduos, pode produzir compostos nocivos aos organismos vivos quando reduzidos a aminas potencialmente cancerígenas (STAGNARO; VOLZONE; HUCK, 2015; JAYANTHY *et al.*, 2014), além de interferir na atividade fotossintética de algumas plantas aquáticas (STAGNARO; VOLZONE; HUCK, 2015).

A função azo inclui os principais tipos de corantes reativos (CATANHO; MALPASS; MOTHEO, 2006). Essa classificação refere-se à ligação do corante com a fibra têxtil, que no caso de corantes reativos é do tipo covalente, sendo característica dessa classe a alta solubilidade em água (GUARATINI; ZANONI, 2000). Dado seu elevado desempenho, os corantes reativos têm participação de mercado crescente, correspondendo a cerca de 20 a 30% do mercado total (DOJČINOVIĆ *et al.*, 2012). O tratamento de corantes azo reativos, como o corante Remazol Black B (RB5), por meio de métodos comuns de tratamentos químicos ou físicos é relativamente difícil devido à sua alta solubilidade em água (WANYOUYI *et al.*, 2019).

Conforme Andrade, Rocha e Moura (2016) o setor têxtil e de confecções no Estado de Pernambuco assumem papel de relevância em termos de emprego e produção, sendo verificada uma aglomeração dessa cadeia produtiva nos municípios de Recife, Caruaru, Toritama e Santa Cruz do Capibaribe. Tanto Caruaru, Toritama e Santa Cruz do Capibaribe fazem parte do chamado Polo do Agreste. A esse polo ainda se integram os municípios de Agrestina, Brejo da Madre de Deus, Cupira, Riacho das Almas, Surubim, Taquaritinga do Norte e Vertentes (SEBRAE, 2013). Apesar da importância econômica dessa atividade fabril para a economia desses municípios, conforme Lucena (2018), o problema da poluição ambiental gerado pelo setor é uma realidade, sendo necessárias soluções para atenuar os danos ambientais causados.

Diante da problemática da poluição ambiental gerado pela atividade têxtil no Agreste de Pernambuco, surge a necessidade de soluções viáveis para avaliar os impactos causados por essa atividade. Em se tratando da poluição do solo e conseqüentemente das águas subterrâneas, a contaminação ambiental pode ser mesurada em laboratório por meio de estudos de retenção e mobilidade através de ensaios de cinética e isoterma de sorção e deslocamento miscível em colunas de solo.

Nesse sentido, o presente estudo busca estudar o comportamento do corante reativo azoico Remazol Black *B* em relação ao transporte e sorção em um solo aluvionar do Alto Capibaribe, em um trecho compreendido entre os municípios de Santa Cruz do Capibaribe e Brejo da Madre de Deus, região marcada economicamente pela atividade fabril têxtil.

1.1 OBJETIVO GERAL

Avaliação da retenção e mobilidade do corante Remazol Black *B* proveniente da indústria têxtil em um depósito aluvionar característico do leito seco do Rio Capibaribe, na parte alta da bacia.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

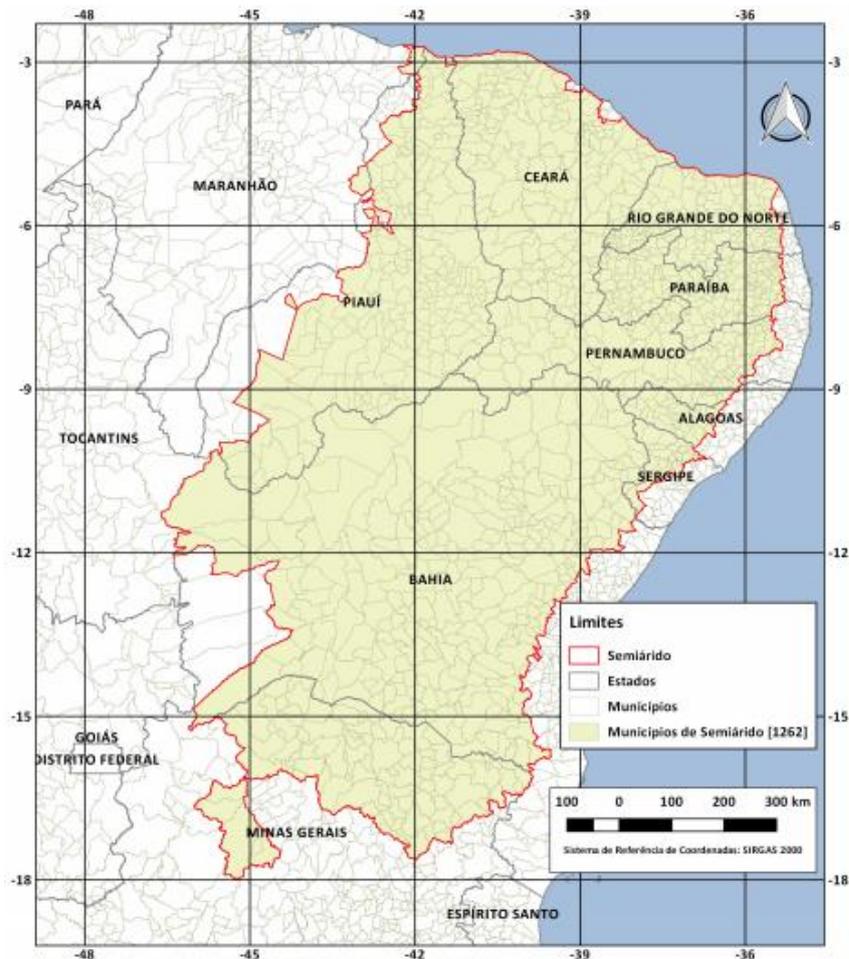
- Avaliar a sorção do corante Remazol Black B com duas camadas de um solo aluvionar característico do leito seco do rio Capibaribe;
- Determinar os parâmetros hidrodispersivos de um solo aluvionar do Alto Capibaribe;
- Analisar o transporte do corante Remazol Black B em duas camadas do solo aluvionar utilizando formulações numéricas.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 O SEMIÁRIDO BRASILEIRO

A região nordeste concentra a maior parte do semiárido do Brasil, o qual, com exceção do Maranhão onde é menos expressivo, recobre parcela considerável ou quase total do território dos estados nordestinos (MAPA 1). Além do Nordeste, o semiárido ainda contempla parte de Minas Gerais na região Sudeste, englobando ao todo 1.262 municípios. Como critérios para delimitação dessa região tem-se: precipitação pluviométrica média anual igual ou inferior a 800 mm; índice de Aridez de Thornthwaite igual ou inferior a 0,50; percentual diário de déficit hídrico igual ou superior a 60%, considerando todos os dias do ano (BRASIL, 2017).

MAPA 1 - Delimitação do Semiárido brasileiro



FONTE: INSA, 2017

A região semiárida é marcada por baixos valores pluviométricos que associados a sua grande variedade espaço-temporal, resultam em frequentes dias sem chuva, e conseqüentemente, em eventos de seca. Além disso, devido aos elevados índices de radiação solar incidentes nas áreas de baixas latitudes, são verificadas elevadas taxas de evapotranspiração, o que reduz a umidade do solo e o volume de água armazenada nos reservatórios, que em conjunto com as precipitações reduzidas e irregulares promovem um balanço hídrico anual negativo (CORREIA *et al.*, 2011).

Outro fator que influencia na deficiência hídrica do semiárido está nas formações geológicas. Apesar de existirem bacias sedimentares sobretudo nos Estados do Piauí, Maranhão e Bahia, que alimentam rios perenes através do escoamento subterrâneo, o solo semiárido é predominantemente raso, característico de rochas de embasamento cristalino. Dessa formação decorre a baixa infiltração e escoamento rápido das águas, impossibilitando a formação de reserva hídrica significativa (BRAGA *et al.*, 2016). Ainda quanto à estrutura geológica, conforme Cirilo (2008), enquanto as bacias sedimentares permitem a captação de água com boa qualidade e vazão, da ordem de dezenas a centenas de m³/h, na formação cristalina predominam águas com elevado teor de sais, captados em poços de baixas vazões, da ordem de 1m³/h.

No Estado de Pernambuco verifica-se uma predominância de embasamento cristalino pré-cambriano com rochas magmáticas e metamórficas, representando 86,4% do território. Cerca de 3% dessa área encontra-se recoberta por sedimentos recentes, sobretudo depósitos aluviais. A área sedimentar compreende 13,6% do Estado, sendo representada por bacias costeiras e interiores (PERNAMBUCO, 1999).

Dentre as bacias sedimentares do Estado, destacam-se no semiárido pernambucano as do Araripe, Jatobá e São José do Belmonte. Quanto a potencialidade hídrica de subsuperfície além das formações sedimentares já citadas, as águas subterrâneas podem se localizar no freático de aluviões, em fissuras do cristalino e em manchas de aquíferos profundos. Em relação a malha hidrográfica do Estado, a mesma constitui-se por rios intermitentes e perenes. Os primeiros drenam água do Sertão e parte do Agreste dirigindo-se ao Rio São Francisco (rios interioranos), enquanto os outros dirigem-se para o Litoral (rios litorâneos). No entanto, mesmo esses últimos que nascem no Agreste possuem seu seguimento

superior com intermitência de vazão, como ocorre no Capibaribe e no Ipojuca (BRAGA *et al.*, 2016).

2.1.1 Aluviões no Semiárido do Brasil

No semiárido brasileiro os rios são naturalmente intermitentes, com vazão apenas no período chuvoso, podendo estender-se algumas semanas após o término das chuvas. Na chegada das precipitações, o escoamento instantâneo no solo raso ou pedregoso leva às enxurradas e a chegada da frente de água no leito seco, transportando cascalhos, argilas e areias para dentro do leito do rio. Quando passadas as chuvas, a maior parte desse sedimento permanece no leito, sendo chamado genericamente de areias de aluvião. Na ocorrência de longos períodos de seca essa deposição praticamente não ocorre, e nos anos normais de seca e estiagem, esse processo de formação ocorre lentamente, ao longo de décadas ou séculos (BRAGA *et al.*, 2016).

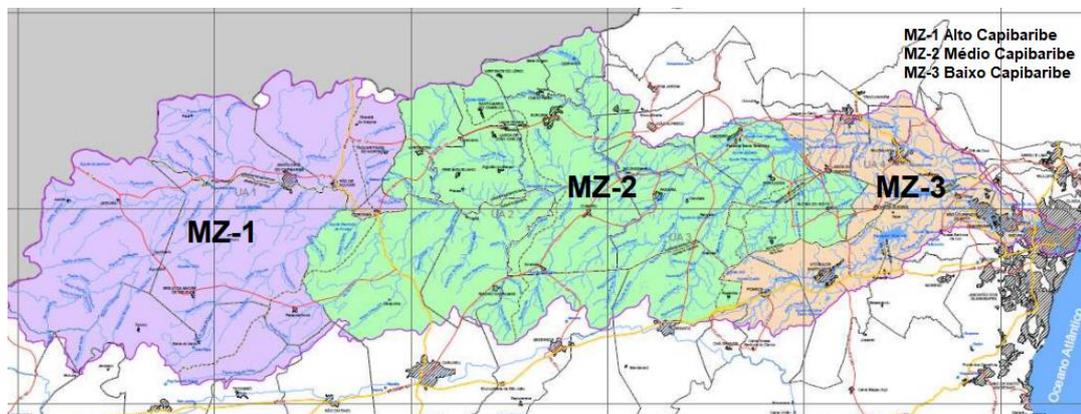
Simultaneamente ao escoamento das águas pelo leito arenoso ocorre a infiltração no solo poroso, com o preenchimento das cavidades existentes entre os grãos de areia de aluvião, sendo a percolação tão rápida quanto maior for a granulometria do sedimento. A saturação do solo ocorre progressivamente da base rochosa até a superfície, elevando progressivamente o nível freático. Quando cessadas as chuvas, as águas contidas nas areias de aluvião permanecem por mais tempo, perdurando pelo período de estiagem, podendo atravessar o longo período de seca (BRAGA *et al.*, 2016).

A camada de areia mais próxima à superfície ainda sofre perda de água pela evaporação, conseqüentemente ocorre o enxugamento da coluna de areia, até o limite em que a água na camada inferior perde conectividade hidráulica com o estrato superior do solo. Nessas condições, as areias de aluvião configuram-se como um grande reservatório de água, onde a camada superior funciona como tampa que impede a transmissibilidade do líquido. A depender do relevo, essa reserva hídrica poderá escoar devido a inclinação do curso para jusante, ou pode ficar retida devido a ondulações do embasamento rochoso, que forma uma barreira intransponível para águas e sedimentos (BRAGA *et al.*, 2016).

2.2A BACIA HIDROGRÁFICA DO CAPIBARIBE

A bacia hidrográfica do Capibaribe situa-se na porção nordeste do Estado de Pernambuco, abrangendo as Zonas do Agreste, Mata e Litoral, com área aproximada de 7.455 km². Essa bacia pode ser dividida em três macrozonas: MZ-1, MZ-2, MZ-3, identificadas como Alto, Médio e Baixo Capibaribe (MAPA 2). Tanto o Alto quanto o Médio Capibaribe apresentam déficit hídrico, onde a quantidade de chuvas anuais é insuficiente para alimentar os mananciais e atender aos usos múltiplos da água (BRAGA *et al.*, 2015).

MAPA 2 - Bacia hidrográfica do Capibaribe



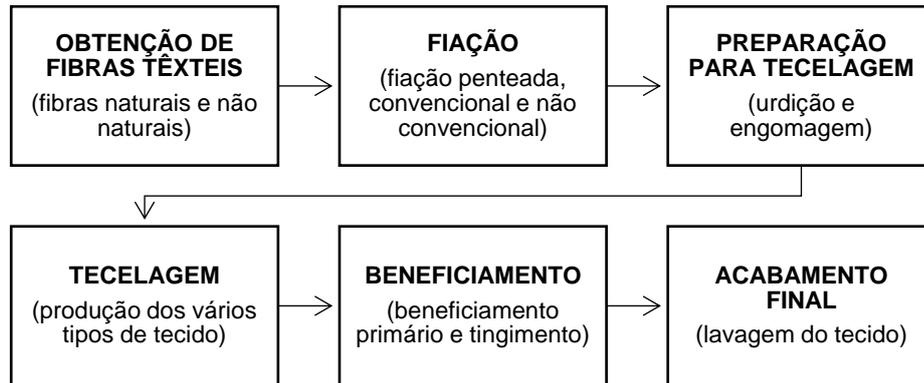
FONTE: Pernambuco, 2010

Geologicamente a bacia do Capibaribe apresenta-se como predominantemente cristalina, com ocorrência de unidades sedimentares no Baixo Capibaribe. A altitude varia de 900 metros no Alto Capibaribe, decrescendo para menos de 100 metros na Zona da Mata, e chegando ao nível do mar na planície costeira. Em relação às precipitações pluviométricas verifica-se uma grande amplitude, com valores que variam de 600 a 2400 mm/ano, aumentado à medida que se aproxima do litoral. A evapotranspiração potencial possui tendência inversa, sendo maior no Agreste e menor no Litoral (BRAGA *et al.*, 2015).

2.30 PROCESSAMENTO TÊXTIL

O processo produtivo da fabricação de tecidos pode ser resumido conforme esquematizado no Fluxograma 1:

Fluxograma 1 - Etapas do processo produtivo têxtil simplificado



FONTE: A Autora, 2019

NOTA: Adaptado de Alcântara e Daltin, 1996

Existem três categorias principais de fibras têxteis: naturais, artificiais e sintéticas (GOMES; COSTA; MOHALLEM, 2016). As fibras naturais compreendem aquelas de origem animal, como seda e lã, vegetal, como algodão e linho, e mineral, como o amianto. Já as fibras sintéticas são produzidas a partir de matérias primas da indústria petroquímica, como poliamida e poliéster, e as fibras artificiais, como viscose e acetato são produzidas a partir da celulose da madeira (ALCÂNTARA; DALTIM, 1996).

O processo de fiação compreende a produção de fios a partir das fibras têxteis. Cada fibra produzida pelos diversos processos possui características que a diferencia das demais (GOMES; COSTA; MOHALLEM, 2016). No caso do algodão, matéria prima mais frequente no Brasil, os fios chegam em forma de fardos, os quais passam por um processo de abertura seguindo para o batedor, onde ocorre a limpeza e desagregação das fibras. As fibras seguem então para uma máquina conhecida como carda, onde formam uma manta de fibras. Essa manta sofrerá o processo de paralelização obtendo-se fibras paralelas que facilitam a produção de fios. A manta é então cortada em fitas que sofrerão processo de estiragem, podendo haver um incremento a sua resistência por processos sucessivos de retorcimento e estiramento (ALCÂNTARA; DALTIM, 1996).

Após a escolha da fibra e produção do fio, inicia-se a fase de produção do tecido (GOMES; COSTA; MOHALLEM, 2016). O processo mais tradicional de produção de tecido consiste na urdição, ou seja, paralelização dos fios formando o rolo de urdume, seguido pela engomagem, onde os fios são revestidos por substâncias adesivas de modo a ganhar um incremento na sua resistência para que não rompam no momento

da tecelagem propriamente dita. Já engomados, os urdumes passam para a tecelagem, processo que é caracterizado tradicionalmente pelo cruzamento de fios (ALCÂNTARA; DALTIM, 1996).

Para que o tecido chegue às mãos do consumidor com as características desejadas são necessários alguns acabamentos (GOMES; COSTA; MOHALLEM, 2016). O tecido passa primeiro pelo beneficiamento primário, com atividades como a desengomagem, lavagem e alvejamento químico. Após esse tratamento prévio, o tecido pode ser tingido pela aplicação de corantes. No processo, o corante é transferido da solução para a superfície da fibra têxtil por esgotamento ou por impregnação. No primeiro, o produto têxtil fica em contato com o banho de tingimento por longo período, enquanto na impregnação, há o auxílio de força mecânica, através de rolos que presam o tecido após o banho de corante (ALCÂNTARA; DALTIM, 1996).

A última etapa do processo consiste no tratamento final, onde ocorre a lavagem do produto têxtil para retirada do excesso de corantes (ALCÂNTARA; DALTIM, 1996).

2.3.1 A indústria têxtil de Pernambuco

No Estado de Pernambuco tem sido verificado uma concentração da produção têxtil nas cidades de Santa Cruz do Capibaribe, Toritama, Caruaru, Agrestina, Brejo da Madre de Deus, Cupira, Riacho das Almas, Surubim, Taquaritinga do Norte e Vertentes, que compõem do chamado núcleo ampliado do Polo do Agreste (Mapa 3). Algumas outras cidades do Estado também possuem produção têxtil significativa como Abreu e Lima, Camaragibe, Jaboatão dos Guararapes, Olinda, Recife e Paulista, na Região Metropolitana do Recife (SEBRAE, 2013).

MAPA 3 - Localização espacial dos municípios que compõem o núcleo ampliado do Polo do Agreste



FONTE: A Autora, 2019

NOTA: Adaptado de Sebrae, 2013

Em termos de pessoas ocupadas na atividade têxtil, o arranjo produtivo do Polo do Agreste emprega-se cerca de 100 mil pessoas, entre empregos formais e informais. De modo comparativo, toda a indústria do Estado emprega, formalmente, cerca de 200 mil pessoas. Como característica do modelo de produção do Polo, destaca-se a predominância de micro e pequenos empreendimentos, alta incidência de informalidade e produção majoritária de artigos de consumo popular (SEBRAE, 2013).

Nesse conjunto de cidades produtoras destacam-se os municípios de Santa Cruz do Capibaribe, Caruaru e Toritama, cidades que juntas possuem 77% do produto interno bruto (PIB) total das cidades que compõem o Polo. A maior concentração de unidades produtivas do setor têxtil está justamente nesses três municípios, primeiramente Santa Cruz do Capibaribe (38% do total de unidades produtivas), seguida de Caruaru (24%) e Toritama (15%). Em termos de pessoas ocupadas na atividade, esses três municípios respondem por 76% do conjunto do Polo (SEBRAE, 2013).

2.4 POLUENTES EMERGENTES

Devido ao grande número de poluentes que ocorrem no ambiente tem-se que aqueles atualmente regulamentados representam apenas uma pequena fração da poluição química total. A longa lista de poluentes químicos é aumentada pela detecção e identificação gradual de novos poluentes emergentes (STEFANAKIS; BECKER, 2015).

Esses poluentes, de acordo com Montagner, Vidal e Acayaba (2017), compreendem centenas de compostos que têm sido detectados em diferentes compartimentos ambientais, como solo, água e ar, que podem ocasionar algum risco ao ecossistema e que não estão incluídos em programas de monitoramento de rotina. Em uma perspectiva semelhante, conforme Stefanakis e Becker (2015) os poluentes emergentes representam grupos de contaminantes recentemente descobertos e desregulados que ocorrem em águas superficiais e subterrâneas, cuja maioria era desconhecida há 15 ou 20 anos, tendo emergido recentemente como contaminantes associados a potenciais riscos ambientais.

Também quanto a definição, conforme Sauv e e Desrosiers (2014), poluentes podem ser considerados emergentes a partir de três defini es. Na primeira, agrupam-se novos compostos ou moléculas que não eram conhecidos anteriormente ou que começaram a aparecer na literatura apenas recentemente. Na segunda, tem-se os poluentes que já eram conhecidos, porém questões relativas   contamina o ambiental não foram totalmente apreendidas. Por fim, encontram-se contaminantes já estudados e para os quais haja novas informa es que interferem na compreensão dos riscos ambientais e   saúde humana.

2.5 OS CORANTES TÊXTEIS

Os corantes podem ser de origem natural, derivados de plantas, ou sint ticos, fabricados pelo homem (AZAR *et al.*, 2012). Conforme Guaratini e Zanoni (2000), a forma em que os corantes se fixam às fibras geralmente ocorre em soluço aquosa envolvendo basicamente quatro tipos de intera es: liga es i nicas, de Van der Waals, de hidrog nio e covalentes.

Os principais grupos de corantes podem ser divididos em (GUARATINI; ZANONI, 2000):

- **Corantes à tina:** os corantes à tina são subdivididos em dois grupos, os indigóides e os antraquinônicos. Como característica química, esses corantes possuem um grupo cetônico ($>C=O$). São essencialmente insolúveis em água, onde a solubilização se dá por redução em solução alcalina/redutora e o produto obtido recebe o nome de LEUCO. O grupo cetônico toma a forma reduzida ($>C-OH$), solúvel em água, e o corante passa a ter afinidade química com a fibra celulósica.
- **Corantes reativos:** os corantes reativos se caracterizam por terem pelo menos um grupo cromóforo e um grupo reativo, sendo solúveis em água. O grupo cromóforo é responsável pela cor e o grupo reativo é a parte química do corante que reage com os grupamentos hidroxílicos (OH) da celulose.
- **Corantes dispersos ou plastosolúveis:** os corantes dispersos são definidos como substâncias insolúveis em água, de caráter não iônico, que possuem afinidade com fibras hidrofóbicas, como o acetato de celulose. São aplicados a partir de uma fina dispersão aquosa. Também são empregados para tingir poliéster, acetato, triacetato e em alguns casos poliamida e acrílicas.
- **Corantes diretos:** são definidos como corantes aniônicos, com grande afinidade para a celulose. São aplicados a partir de um banho neutro ou levemente alcalino, com temperatura próxima ao ponto de ebulição, e aplicação de cloreto ou sulfato de sódio.
- **Corantes ácidos:** são corantes aniônicos, bastante solúveis em água. Sua aplicação se dá em fibras nitrogenadas como a lã, seda, couro e algumas fibras acrílicas modificadas. Não possui afinidade com fibras celulósicas. Possui uma ampla gama de coloração e, também, as mais diversas propriedades com relação ao tipo de tingimento e solidez. Alguns corantes ácidos possuem elevada rigidez podendo permanecer estáveis durante o processo de tingimento não liberando o metal de sua estrutura, mesmo com grande variação de pH e de temperatura.
- **Corantes catiônicos (básicos modificados):** são corantes que produzem soluções coloridas catiônicas devido presença de grupamento amino (NH_2). São solúveis em água com aplicações em fibras acrílicas, e, em casos, lã,

seda e acetato de celulose. Difere dos corantes básicos (catiônicos não modificados), já em desuso, fornecem cores bastante vivas de boa solidez.

- **Corantes ao enxofre (sulfurosos):** caracteriza-se por compostos macromoleculares com pontes dissulfídicas (-S-S-). São produtos insolúveis em água com aplicação semelhante à de corantes à tina, devendo ser inicialmente reduzidos a uma forma solúvel, quando passam a ter afinidade com fibras celulósicas. Possuem uma boa solidez à luz e à lavagem, mas pouca resistência ao cloro.
- **Corantes naturais:** são obtidos a partir de substâncias vegetais ou animais, com pouco ou nenhum processamento químico. A principal utilização dos corantes naturais ocorre em tingimentos do tipo mordente, ou seja, esses corantes não liberam sua cor nas fibras, a menos que estejam na presença de certos metais. Assim, uma grande quantidade de sais minerais é necessária para se efetuar o tingimento e, conseqüentemente, íons metálicos são liberados durante as fases de lavagem.

Em relação a solubilidade: corantes solúveis, como corantes ácidos, mordentes, complexos metálicos, diretos, básicos e reativos; e corantes insolúveis, que incluem azóico, enxofre, cuba e corantes dispersos (BOURAIE; DIN, 2016). Já a classificação quanto a estrutura química baseia-se na divisão da estrutura do corante em grupo cromóforo e auxocromo (grupo funcional) (LEAL, 2011). Os cromóforos habituais são $-C=C-$, $-C=N-$, $-C=O$, $-N=N-$, $-NO_2$, enquanto os auxocromos usuais são $-NH_3$, $-COOH$, $-SO_3H$ e $-OH$. Com base no cromóforo é possível distinguir de 20 a 30 grupos diferentes de corantes, sendo o azo (monoazo, diazo, triazo, poliazo), antraquinona, ftalocianina e corantes de triarilmetano, quantitativamente, os grupos mais importantes (ZEE, 2002).

Os corantes do tipo azo, antraquinona, ftalocianina e triarilmetano são exemplificados no Quadro 1.

Quadro 1 - Exemplos de corantes do tipo azo, antraquinona, ftalocianina de triarilmetano

TIPO DE CORANTE	EXEMPLO DE CORANTE	
	Nome	Estrutura
Azo	Acid Red 266, monoazo	
Antraquinona	Reactive Blue 5, anthraquinone	
Ftalocianina	Direct Blue 86, phthalocyanine	
Triarilmetano	Basic Green 4, triarylmethane	

FONTE: A Autora, 2019

NOTA: Adaptado de Zee, 2002

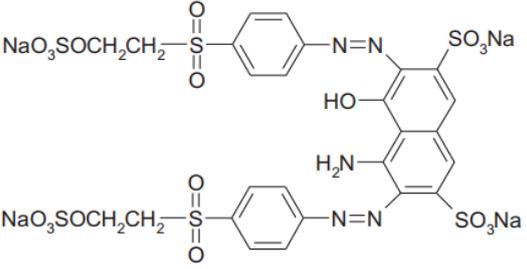
2.5.1 Corante Remazol Black B

O corante Remazol Black B (nome no C.I. *Reactive Black 5*, RB5, $C_{26}H_{21}N_5Na_4O_{19}S_6$), é um corante do tipo reativo e pertencente à classe dos corantes azo (ZEE, 2002). Corantes reativos apresentam alta solubilidade em água e ligação característica do tipo covalente, caracterizada por proporcionar maior estabilidade na cor do tecido quando comparado a outros tipos de ligação (GUARATINI, ZANONI, 2000).

A maioria dos corantes reativos são do tipo azo. Esses corantes são caracterizados por grupo cromóforos do tipo $-N=N-$, e representam a maior parte dos corantes utilizados no processamento têxtil. O corante Remazol Black B, ou RB5, pela presença de dois grupos de $-N=N-$ pode ser classificado como diazo (ZEE, 2002).

A estrutura química do corante e informações do composto são mostradas na Figura 1.

Figura 1 - Estrutura molecular e informações do composto Remazol Black B

Estrutura química	
λ_{\max} (nm)	595
Classe química	Diazo
Nome químico	2,7-Naphthalenedisulfonic acid, 4-amino-5-hydroxy-3,6-bis((4-((2-(sulfooxy)ethyl)sulfonyl)phenyl)azo)-tetrasodium salt
Massa molecular (g/mol)	991.8
Código C.I.	20505

FONTE: A Autora, 2019

NOTA: Adaptado de Patel, Ruparelia e Patel, 2011

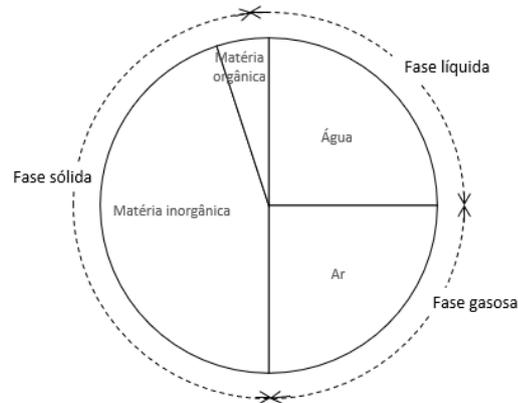
2.6O SOLO

Solos são materiais resultantes do intemperismo ou meteorização das rochas, por meio de desintegração mecânica ou decomposição química, processos estes que normalmente atuam simultaneamente. Quanto ao primeiro, através de agentes como água, temperatura, vegetação e vento, formam-se os pedregulhos, areias, siltes, e em condições especiais, a argila. Quanto ao segundo, a água é o agente mais importante, sendo os principais mecanismos de ataque a oxidação, hidratação, carbonatação e efeitos químicos da vegetação (CAPUTO, 1988).

Em relação aos seus elementos constituintes o solo é formado por quatro componentes e três fases. Esses componentes incluem sólidos inorgânicos, orgânicos, água e ar que formam as fases sólida, líquida e gasosa do solo (Figura 2). Componentes inorgânicos são minerais primários e secundários derivados da matriz original do solo, já o material orgânico é derivado de plantas e animais. O componente líquido consiste de uma solução aquosa diluída de compostos inorgânicos e

orgânicos. Já a fase gasosa compreende uma mistura de gases presentes no solo (LAL, SHUKLA; 2004).

Figura 2 - Elementos constituintes de um solo



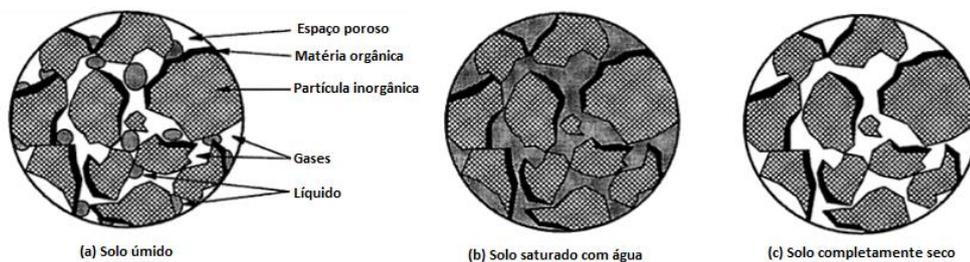
FONTE: A Autora, 2019

NOTA: Adaptado de Lal e Shukla, 2004

O solo pode se encontrar úmido, saturado ou seco (Figura 3). Na condição de úmido (Figura 3a) tem-se a ocorrência das fases sólida, líquida e gasosa onde há presença de matéria orgânica, inorgânica, líquidos e gases. Quando todos os espaços dos poros ou vazios entre os sólidos são completamente preenchidos por água tem-se a condição de saturação (Figura 3b). Quando completamente seco, a água nos poros é substituída por ar ou gases (Figura 3c) (LAL, SHUKLA; 2004).

Figura 3 - Interação entre os componentes e fases do solo nas condições de úmido

(a), saturado (b) e solo completamente seco (c)



FONTE: A Autora, 2019

NOTA: Adaptado de Lal e Shukla, 2004

2.6.1 Granulometria e textura do solo

O tamanho das partículas que compõem o solo possui ampla faixa de variação sendo que do tamanho, forma e composição química dessas são ditadas muitas de suas propriedades físicas (DAS, 2007). Segundo as dimensões dessas partículas e dentro de limites determinados, as frações constituintes do solo recebem nomenclaturas específicas, podendo ser pedregulho, areia, silte ou argila (CAPUTO, 1988). Na Tabela 1 são apresentadas as nomenclaturas das frações de solo pelas respectivas faixas de diâmetro dos grãos, de acordo com a NBR 6502/1995 da ABNT.

Tabela 1 - Limites das frações de solo pelo tamanho dos grãos

Nomenclatura da fração do solo	Limites (diâmetros)
Pedregulho	entre 2,0 mm e 60 mm
Areia	0,06 mm e 2,0 mm
Silte	entre 0,002 mm e 0,06 mm.
Argila	inferiores a 0,002 mm

FONTE: ABNT, 1995

A determinação das dimensões das partículas do solo e as proporções relativas em que se encontram constitui a análise granulométrica, representada graficamente pela curva de granulometria. Essa curva é traçada de modo que no eixo das abscissas são marcados os tamanhos das partículas em escala logarítmica e sobre o eixo das ordenadas as porcentagens em peso de material com dimensão menor que a considerado, que corresponde a porcentagem passante (CAPUTO, 1988).

A partir das diferentes proporções de areia, silte e argila derivam as diferentes classes texturais. A identificação das classes de textura pode ser feita por meio do diagrama trilinear. O Diagrama 1 apresenta a classificação adotada pela Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, que corresponde a uma adaptação do Sistema Americano, onde considerou-se a textura muito argilosa para solos com percentuais acima de 60% de argila (LEMOS; SANTOS, 1996)

Diagrama 1 - Diagrama triangular das classes de textura do solo

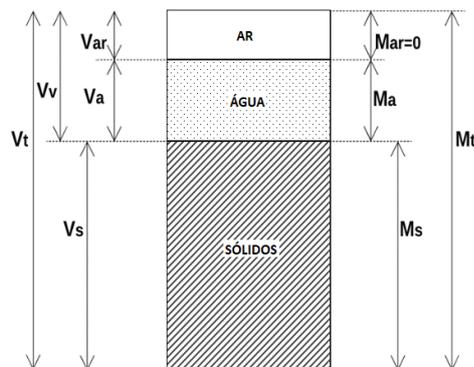


FONTE: Lemos e Santos, 1996

2.6.2 Índices físicos

As características físicas do solo podem ser descritas com o auxílio de variáveis calculadas a partir das relações entre massa e volume das fases sólida, líquida e gasosa. Os índices e relações entre essas fases desempenham importante papel no estudo das propriedades do solo. Na Figura 4 é mostrado um esquema representativo de solo segundo volume e massa das três fases constituintes.

Figura 4 - Esquema representativo das fases constituintes de um solo



FONTE: A Autora, 2019

NOTA: Adaptada de Hillel, 1998

Onde V_t , V_v , V_s , V_{ar} , V_a correspondem, respectivamente, aos volumes total, de vazios, de sólidos, de ar e de água. Por semelhante, M_t , M_s , M_a são as massas total,

de sólido e de água, respectivamente. Ainda obedecendo a correspondência dessas variáveis (V_t , V_v , V_s , V_{ar} , V_a , M_t , M_s , M_a), da Figura 4 obtém-se primeiramente as seguintes relações:

$$V_t = V_v + V_s = V_{ar} + V_a + V_s \quad (01)$$

$$M_t = M_s + M_a \quad (02)$$

Dessas relações de volume e massa pode-se definir parâmetros básicos úteis na caracterização física do solo, dentre esses, conforme definido por Hillel (1998) tem-se:

a) Massa específica das partículas (ρ_s)

A massa específica das partículas (ρ_s), ou densidade dos sólidos é definida como a razão entre a massa de partícula sólida e o volume de sólidos, expressa por:

$$\rho_s = \frac{M_s}{V_s} \quad (03)$$

Para a maioria dos solos o valor correspondente de ρ_s é de 2,60 a 2,70 g·cm⁻³, podendo ser adotado para um solo mineral típico o valor de 2,65 g·cm⁻³.

b) Massa específica do solo (ρ_d)

A massa específica do solo (ρ_d) ou densidade de massa seca é definida como a razão entre a massa de partícula sólida pelo volume total (sólidos e poros), expressa por:

$$\rho_d = \frac{M_s}{V_t} \quad (04)$$

Diferente da massa específica das partículas que é tipicamente constante, a massa específica do solo varia em função de fatores como grau de compactação, contração e expansão. Esses dois últimos dependem tanto do teor de argila quanto do teor de água. Mesmo em solos extremamente compactados (ρ_d) mantém-se sensivelmente menor que a (ρ_s) devido sempre existir no solo poros não preenchidos.

c) Porosidade do solo (n)

A porosidade (n) corresponde ao índice de poros em um solo, consistindo na razão entre o volume de vazios e o volume total da amostra do solo:

$$n = \frac{V_v}{V_t} \quad (05)$$

Valores típicos para (n) geralmente estão entre 0,3 a 0,6 (30 a 60%).

d) Umidade gravimétrica (W),

A umidade gravimétrica (W), ou umidade em massa corresponde a massa de água expressa em termos de massa das partículas sólidas, cuja expressão é dada por:

$$W = \frac{M_a}{M_s} \quad (06)$$

A quantidade de água depende do conteúdo de argila no solo, bem como da umidade da atmosfera ambiente. A umidade em massa pode ser expressa como uma fração decimal ou como porcentagem ($W\%$).

e) Umidade volumétrica (θ)

A Umidade volumétrica (θ) é calculada como a razão entre o volume de água e o volume total:

$$\theta = \frac{V_a}{V_t} \quad (07)$$

A umidade volumétrica pode ser expressa tanto em fração decimal quanto em porcentagem ($\theta\%$).

f) Grau de saturação (s)

O grau de saturação expressa o volume de água presente no solo em relação ao volume de vazios, conforme a expressão:

$$s = \frac{V_a}{V_v} \quad (08)$$

O grau de saturação varia de 0, em solo totalmente seco, até 1, em solo completamente saturado.

2.7 MOVIMENTO DA ÁGUA NO SOLO

Alguns estudos se propõem a formulação de modelos que descrevem o fluxo de água em meios porosos. Nesse sentido, de modo a quantificar o movimento da água no solo encontram-se formulações para solos na condição de saturação, a Lei de Darcy, e na condição de não saturação, a equação de Richards.

2.7.1 Fluxo de água em solo saturado

Em 1856, para descrever as relações de fluxo em corpo de solo saturado, o engenheiro Henry Darcy realizou experimento de infiltração de solução em filtros de areia sob condições de saturação (LIBARDI, 2005). Do processo experimental foi verificado que a vazão Q , a qual é o volume V fluindo através da coluna por unidade de tempo t , é diretamente proporcional a área da seção transversal e a diferença de carga piezométrica ΔH ($h_1 - h_2$), e inversamente proporcional ao comprimento da coluna L . A combinação dessas conclusões deu origem a chamada Lei de Darcy (HILLEL, 1998):

$$Q = \frac{V}{t} \propto \frac{A\Delta H}{L} \quad (09)$$

Em termos práticos pode-se fazer algumas generalizações para a Lei de Darcy, conforme formulado na Equação (10). Primeiramente, o símbolo de proporcionalidade da Equação (09) é convertido em uma constante de proporcionalidade K_s chamada condutividade hidráulica saturada, que traduz a rapidez com que determinado líquido atravessa um meio poroso. A diferença de carga piezométrica ΔH é tratada como o potencial total ϕ_t da solução na direção vertical, e Q é tratado em função da área da seção transversal A , correspondendo a densidade de fluxo q (LIBARDI, 2005):

$$q = -K_s \frac{\partial \phi_t}{\partial z} \quad (10)$$

O sinal negativo deve-se aos sentidos opostos do fluxo de água e potencial hidráulico. Vale ressaltar que a Equação (10) é idêntica a Equação (09), porém melhor elaborada matematicamente (LIBARDI, 2005). Nos termos conforme reformulada, a Lei de Darcy descreve, portanto, que o volume de água que passa por unidade de área em um tempo é diretamente proporcional ao gradiente de potencial total e a condutividade hidráulica saturada.

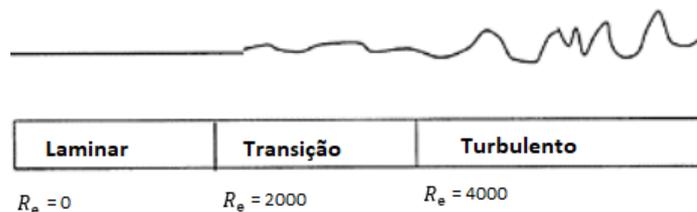
Quanto a aplicabilidade da equação de Darcy alguns apontamentos devem ser feitos. Primeiramente, ela é válida apenas para escoamento do tipo laminar, não sendo aplicável para escoamento turbulento (CAPUTO, 1988; HILLEL, 1998; LAL, SHUKLA; 2004). No escoamento laminar o fluido move-se em trajetórias bem definidas em camadas paralelas com velocidade uniforme. Já na condição de turbulento as trajetórias são irregulares e as camadas do fluido movem-se de forma radial ou axial. Para Hillel (1998) a condição de fluxo laminar prevalece em siltes e materiais mais finos, enquanto que areias grossas e cascalhos podem resultar em escoamento do tipo não laminar.

Como um critério quantitativo para avaliar a aplicabilidade da Lei de Darcy em termos do tipo de escoamento pode ser utilizado o número de Reynolds (R_e), grandeza adimensional que corresponde a razão entre as forças de inércia e de viscosidade (LAL, SHUKLA; 2004):

$$R_e = \frac{\rho_w r v}{\eta_w} \quad (11)$$

Onde ρ_w é a densidade da água, η_w é a viscosidade dinâmica da água, v velocidade da água e r raio do poro. O regime de escoamento conforme número de Reynolds pode ser analisado conforme Figura 5.

Figura 5 - Regime de escoamento conforme número de Reynolds



FONTE: A Autora, 2019

NOTA: Adaptado de Lal e Shukla, 2004

A partir da análise do escoamento conforme número de Reynolds (Equação 11) tem-se que a Lei de Darcy é válida quando as forças de inércia do fluido são desprezíveis em relação as forças de viscosidade (LAL, SHUKLA; 2004).

2.8 TRANSPORTE DE SOLUTOS

À medida que se movimenta pelo solo, a água transporta sua carga solúvel em um fluxo convectivo, onde parte dessa carga é perdida na medida em que os sais componentes são absorvidos, incorporados pelas plantas ou precipitados, quando a concentração de solutos excede a solubilidade (HILLEL, 1998). Os solutos são transportados no solo pelo movimento da água ou por fluxo de massa, onde parte pode ser sorvida pelo solo ou pelas plantas, ou mesmo ser precipitado, quando a concentração excede solubilidade (COSTA *et al.*, 2006).

Além de se moverem com a água no solo, os solutos se dispersam na mesma, em resposta aos gradientes de concentração, como também reagem entre si e interagem com a matriz do solo em uma sucessão de processos físicos e químicos inter-relacionados, em que atuam fatores como acidez, temperatura, potencial de óxido-redução, composição e concentração da solução do solo (COSTA *et al.*, 2006).

2.8.1 Processos físicos de transporte de solutos

Dentre os processos físicos que controlam o deslocamento de água no solo tem-se: o transporte convectivo ou fluxo de massa, transporte difusivo e dispersão hidrodinâmica:

a) Convecção, advecção ou transporte por fluxo de massa

Refere-se ao movimento do soluto transportado com a água, sendo o fluxo convectivo de solutos (J_c) proporcional a sua concentração (c). Esse transporte pode ser matematicamente expresso conforme Equação 12 (PREVEDELLO, 2015; HILLEL, 1998):

$$J_c = qc \quad (12)$$

Onde q é densidade de fluxo. Conforme formulado, tem-se que J_c é dado em termos de massa de soluto passando por uma área transversal unitária de um corpo de solo por unidade tempo (HILLEL, 1998).

b) Difusão ou transporte por gradiente de concentração

De acordo com Hillel (1998), se os solutos não forem distribuídos uniformemente por toda a solução, inevitavelmente existirão os gradientes de concentração. Como consequência, os solutos tendem a se difundir das zonas onde sua concentração é maior para onde é menor, o transporte é, portanto, uma resposta ao gradiente de concentração e denominado transporte difusivo. Nesse processo, o fluxo de solutos (J_d) é relacionado pela primeira lei de Fick ao gradiente da concentração conforme a Equação 13 (RADCLIFFE; SIMUNEK, 2010; HILLEL, 1998):

$$J_d = D_0 \frac{dc}{dx} \quad (13)$$

Em que D_0 é o coeficiente de difusão para um determinado soluto difundido em massa de água, e $\frac{dc}{dx}$ corresponde ao gradiente de concentração. Para difusão em fase líquida do solo, o coeficiente de difusão efetivo é geralmente menor que D_0 devido a dois fatores. Primeiramente, pela tortuosidade (ξ), o comprimento real da difusão é maior que a distância aparente em linha reta, além disso, a fase líquida ocupa apenas uma fração do componente do solo, o que pode ser tratado em termos da umidade volumétrica (θ). Considerando então esses dois fatores, pode-se reescrever a Equação 14 do seguinte modo (HILLEL, 1998):

$$J_d = D_s \frac{dc}{dx} = D_0 \theta \xi \frac{dc}{dx} \quad (14)$$

O transporte difusivo conforme expresso pela Equação 19 apenas descreve processos de difusão em estado estacionário. Para sistemas em regime não estacionário, em que a concentração varia com o tempo, aplica-se a segunda Lei de Fick, conforme Equação 15 (HILLEL, 1998):

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_s \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (15)$$

c) Dispersão hidrodinâmica

A dispersão hidrodinâmica é resultante da não uniformidade das velocidades de fluxo no meio poroso. A água move-se com maior velocidade quanto maior for o diâmetro do poro, e quanto mais distante das paredes e mais próximo ao seu centro. Essa diferença de velocidade faz com que uma solução ascendente se disperse ou se misture dentro de uma solução antecedente (HILLEL, 1998).

Matematicamente, a dispersão hidrodinâmica pode ser formulada de maneira análoga a difusão (Equação 15), utilizando no lugar do coeficiente de difusão, um coeficiente de dispersão D_h . Devido à similaridade de efeito entre difusão e dispersão pode-se assumir que os dois efeitos sejam aditivos, desse modo os coeficientes de difusão e dispersão são frequentemente combinados em um único termo, chamado

coeficiente de dispersão-difusão D_{sh} , que é função tanto do volume de água fracionário (θ) quanto do fluxo médio de velocidade (\bar{v}) (HILLEL, 1998).

$$D_{sh}(\theta, \bar{v}) = D_s(\theta) + D_h(\bar{v}) \quad (16)$$

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 ESTUDOS DE CORANTES EM SOLOS

No Quadro 2 são apresentados resumidamente estudos sobre adsorção de corantes em solos com a metodologia de batelada e/ou coluna, onde é destacado o autor, corante e o solo em termos de origem e granulometria, quando destacado no texto original. Dentre esses estudos, Lazaridis e Keenan (2010) analisaram a adsorção do corante Remazol Black B em um solo com granulometria semelhante a um dos solos utilizados no presente estudo. Além desse, Alexandre (2019) analisaram a adsorção do corante Direct Black 22 para os mesmos solos utilizados no presente estudo e Bachratá et al. (2013) e Liu et al. (2001) analisaram a adsorção de corantes em sedimentos fluviais. Esses e alguns outros estudos são apresentados mais detalhadamente nesta seção.

Quadro 2 - Estudos sobre adsorção de corantes em solos

Autor	Corante	Solo
Alexandre (2019)	Direct Black 22	Duas camadas de um solo aluvionar proveniente do leito seco do Rio Capibaribe, no Agreste de Pernambuco
Smaranda <i>et al.</i> (2017)	Congo Red (CR)	Solo Romeno coletado na área urbana da cidade de Lasi
Dawodu e Akpomie (2016)	Acid Yellow 23	Solo oriundo da cidade de Osun, Nigéria
Sana e Jalila (2016)	Basic Blue 9	Areia e argila provenientes da região de Sousse, Tunísia
Bachratá <i>et al.</i> (2013)	Basic Yellow 1	Sedimentos fluviais coletados na proximidade do rio Váh, cidade de Šaľa, República Eslovaca
Smaranda, Gavrilesco e Bulgariu (2011)	Congo Red	Solo argiloso da região de Lasi, Romênia, 6% de Areia, 62% de Silte e 32% de Argila
Lazaridis e Keenan (2010)	Remazol Black B	Solo sintético, 85% de Areia, 10% de Silte e 5% de Argila
Caliman <i>et al.</i> (2009)	Acid Yellow 23	Solo proveniente da região de Lasi, Romênia

Morris, Mooney e Young (2008)	Brilliant Blue FCF	Quatro solos de textura contrastante, variando de franco arenoso a argiloso
Qu <i>et al.</i> (2008)	Acid Red 14	(I) 38,65 % de Areia, 34,95 % de Silte, 26,40% de Argila (II) 36,90% de Areia %, 51,10% de Silte, 12,00% de Argila, (III) 80,50% de Areia, 12,30% de Silte %, 7,2% de Argila
Bukallah, Rauf e Alali (2007)	Basic Blue 9	Areia obtida de dunas nas proximidades da cidade de Al-Ain, Emirados Árabes Unidos
Mon, Flury e Harsh (2006)	Food Blue 2, Food Green 3, Acid Blue 7 e Acid Green 9	Solo arenoso: 95,7% de Areia, 2,5 % de Silte, 1,8% de Argila
Liu <i>et al.</i> (2001)	Basic Yellow X-5GL, Basic Red 13, Direct Blue 86, Vat Yellow 2, Mordant Black 11	Sedimentos superficiais do rio Qinghe, Beijing, China
Albanis <i>et al.</i> (2000)	Acid Orange 7, Acid Yellow 23, Direct Yellow 28, Basic Yellow 28, Disperse Blue 79	Solo provenientes da região de Preveza, Grécia, 49% de Areia, 22% de Silte e 29% de argila
Germán-Heins e Flury (2000)	Brilhante Blue	(I) 34,1% de Areia, 60,6 % de Silte, 5,3% de Argila, (II) 95,7% de Areia, 2,5% de Silte, 1,8% de Argila, (III) 15,7% de Areia, 72,0% de Silte, 12,3% de Argila
Allaire-Leung, Gupta e Moncrief (1998)	Brilliant Blue FCF e Rhodamine	Solo argiloso fino (40% de areia, 35% de silte e 25% de argila).
Ketelsen e Meyer-Windel (1998)	Brilliant Blue FCF	21 amostras de solo provenientes de nove localidades na Alemanha

FONTE: A Autora, 2019

O estudo de Alexandre (2019) foi realizado com os mesmos solos utilizados na presente pesquisa, para os quais foi analisado a sorção do corante Direct Black 22. A metodologia foi batelada com os estudos de cinética e isoterma de sorção. O estudo

cinético foi realizado com proporção de solo: solução de 1:10 (5 g de solo para 50 ml de solução), sendo agitados até tempos pré-determinados (0,25; 0,5; 1; 2; 4; 6; 8; 10; 12; 24; 48; e 72 horas) a 25°C e 200 rpm e a isoterma de adsorção foi realizada com as concentrações variando de 1; 5; 10; 15; 20; 32,5; 40 mg·l⁻¹. O estudo cinético foi ajustado para os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. A isoterma foi ajustada para os modelos linear, de Langmuir e de Freundlich.

Como resultados, foi verificado uma taxa de adsorção para a camada superior estudada de 122 mg·kg⁻¹ e para camada inferior de 40 mg·kg⁻¹. O modelo de pseudo-segunda ordem melhor descreve a cinética de sorção para ambos os solos, indicado tanto pelo maior R² quanto pela melhor estimativa para capacidade de sorção dada pelo referido modelo. As isotermas de sorção foram melhor descritas pelo modelo de Freundlich.

Também utilizado a técnica de batelada, Dawodu e Akpomie (2016) analisaram a sorção do Acid Yellow 23 em um solo nigeriano. Nesse estudo foram analisados diferentes condições experimentais: pH (2,0-8,0), dose do adsorvente (0,01, 0,02, 0,03, 0,04 e 0,05g), concentração inicial do corante Acid Yellow 23 (50, 100, 150, 200 e 250 mg·l⁻¹), tempo de contato (10, 20, 30, 40, 50, 60, 90, 120, 150, 180, 300 min) e temperatura aproximadas de (27, 40 e 50°C). As isotermas de equilíbrio foram analisadas pelos modelos isotérmicos de Langmuir, Freundlich, Scatchard e Flory-Huggins. Os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e Bangham foram utilizados para análise cinética. Dentre os resultados, os autores verificaram uma máxima taxa de sorção para a seguinte configuração: pH 2,0, tempo de contato de 120 min, dose de adsorvente de 0,05 g e concentração de Acid Yellow 23 de 50 mg·l⁻¹, em que a taxa de sorção foi de 83,33 mg·g⁻¹.

Também com a técnica de batelada, Smaranda, Gavrilesco e Bulgariu (2011) analisaram a sorção do corante vermelho congo em um solo argiloso proveniente da Romênia com a seguinte composição: 6% de areia, 62% de silte e 32% de argila. O efeito do tempo de contato, temperatura (30, 40 e 50°C), dose sorvente (0,1 a 10 g) e concentração inicial de corante na sorção do solo foram investigados. O estudo cinético foi realizado a diferentes concentrações (0 mg·l⁻¹, 50 mg·l⁻¹ e 100 mg·l⁻¹) e o estudo isotérmico foi realizado com concentrações variando de 20 a 400 mg·l⁻¹. Dentre os resultados, Smaranda, Gavrilesco e Bulgariu (2011) destacam que a porcentagem de remoção de corante aumentou com a dosagem do sorvente até certo ponto, com a dosagem de 2,5 g, para as maiores dosagens não se verificou efeito adicional em

relação à capacidade de sorção. Ainda, a quantidade de corante sorvido aumentou para maiores temperaturas.

Com a técnica de batelada, Caliman *et al.* (2009) analisaram a remoção do corante aniônico Acid Yellow 23 utilizando um solo da Romênia. O estudo cinético foi realizado utilizando uma concentração de $40 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ e uma quantidade de solo correspondente a uma concentração de sorvente igual a $12 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$. Para o estudo isotérmico, 50 ml de solução de corante em diferentes concentrações foram misturados com uma dose de $12 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ de solo. Como resultados os autores verificaram uma capacidade máxima de sorção de $0,25 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. O modelo cinético de pseudo-segunda ordem teve melhor ajuste para o estudo cinético e o modelo de Langmuir apresentou melhor ajuste para o estudo isotérmico.

A técnica de batelada foi ainda empregada por Qu *et al.* (2008). Os autores analisaram a adsorção do corante Acid Red 14 em três solos com origem da China e da Alemanha. O efeito do pH foram analisados (2,0 - 10,0) e salinidade (NaCl na solução de 0,2%, 0,5%, 1%, 2% e 4%) foram analisados. Dentre os resultados, os autores verificaram a influência da concentração inicial de corante no processo de adsorção em que quanto maior a concentração, menor a adsorção pelos solos. Além disso, foi verificado a influência do conteúdo de argila dos solos. Em relação ao efeito do pH, considerando a natureza dos solos, foi apontada que uma condição ácida é favorável na adsorção de Acid Red 14 nos três solos. Em relação a salinidades, os autores verificaram que a taxa de adsorção em equilíbrio aumenta com o aumento da salinidade.

No estudo de Liu *et al.* (2001) foi utilizado a técnica de batelada em solo fluvial, coletado no Rio Qinghe, na China, para o qual a adsorção dos corantes Basic Yellow X-5GL, Basic Red 13, Direct Blue 86, Vat Yellow 2, Mordant Black 11 foi analisada. A metodologia consistiu no sistema de batelada com concentrações iniciais de corante de 25 a $100 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, pH entre 2 e 11 e solos não tratado e com remoção de 80-90% de carbono orgânico. As isotermas de sorção foram ajustadas conforme equação de Freundlich. Para todos os corantes, Liu *et al.* (2001) encontraram isotermas bem ajustadas ao modelo de Freundlich, com R^2 variando de 0,941 e 0,985. Com o aumento do valor de pH, a sorção de Mordant Black 11 e Direct Blue 86 diminuiu, enquanto para Basic Yellow X-5GL e Basic Red 13 aumentou ligeiramente. A remoção do carbono orgânico do solo diminuiu a sorção de Mordant Black e de Direct Blue entre

25 e 40%, respectivamente. Em contraste, a sorção de Basic Red e Basic Yellow foi maior após a remoção do carbono orgânico.

Com o mesmo corante utilizado no presente estudo (Remazol Black B), Lazaridis e Keenan (2010) analisaram o potencial da quitosana para remoção do corante aniônico Remazol Black B em solos, tendo realizado estudos de batelada e coluna com e sem adição da quitosana, sendo aqui apresentados apenas as condições experimentais e resultados com o solo. Para o estudo foi utilizado um solo sintético com 85% de areia, 10 % de silte e 5% de argila, semelhante a um dos solos analisados no presente estudo.

No ensaio de batelada os autores utilizaram 2,5 g de solo e 25 ml de solução de RB5 que foram agitadas por intervalos de tempos predeterminados e por 24 horas para o experimento de equilíbrio. A temperatura dos ensaios foi de aproximadamente de 20 ± 1 °C e a concentração de corante para a cinética foi de $20 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$. Os experimentos de coluna consistiram em colunas de diâmetro de 2,6 cm e 12 cm de altura preenchidas com 110 g de solo ($1,72 \text{ g}\cdot\text{cm}^3$). A coluna foi saturada no sentido ascendente ao longo de 24 h, utilizando uma solução de $0,01 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ de CaCl_2 . Depois que a coluna foi saturada e o fluxo de estado estacionário foi alcançado, foram deslocados (i) um pulso de solução de CaCl_2 (não reativo) na concentração $0,05 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ e vazão de $42 \text{ cm}^3\cdot\text{h}$ para caracterizar o transporte através da coluna e (ii) um pulso de solução de RB5 na concentração $30 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ e vazão de $42 \text{ cm}^3\cdot\text{h}$ para determinar o comportamento de retenção do corante pela coluna do solo.

Como resultados foi verificado um equilíbrio no estudo cinético de 5 horas, e uma capacidade de sorção de $17 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Em relação aos ensaios de transporte em colunas de solo, os autores verificaram curvas simétricas para o traçador, indicando um comportamento de transporte ideal. O transporte do corante os autores verificaram uma dispersividade (λ) de $1,2 \pm 0,1$ cm e fator de retardo (R) igual a 2,1. Outro resultado importante destacado foi quanto a análise em espectros de FT-IR (espectroscopia Fourier Transform-Infra Red) do solo antes de após a sorção. Por essa análise, apenas a componente argila apresentou um deslocamento significativo de seus picos antes e depois da sorção. Os outros dois componentes (areia e silte) ilustraram os mesmos espectros de FT-IR antes e após sorção, sendo sugerido que não há nenhum fenômeno de sorção, mas apenas posicionamento aleatório da molécula de corante na superfície do material.

O estudo de Sana e Jalila (2016) também consistiu em batelada e coluna. Os autores analisaram a sorção de Basic Blue 9 em dois solos com diferentes propriedades, classificados como areia e argila, provenientes da Tunísia. As isotermas de adsorção foram realizadas com 25 ml de solução de corante a diferentes concentrações iniciais (0, 5, 6, 10, 14, 20, 25, 40 mg·l⁻¹) e 0,5 g de solo. Para a cinética foram agitados 1 g de solo e 20 ml de solução de Basic Blue 9 na concentração de 150 mg·l⁻¹. No experimentos de coluna foram analisados diferentes condições experimentais que influenciam no transporte de Basic Blue 9: vazão (3,2; 4,6 e 8,5 ml·min⁻¹), concentração inicial de Basic Blue 9 (50 mg·l⁻¹ e 200 mg·l⁻¹ e 8,5 ml·min⁻¹), além dos efeitos da condição de saturação e heterogeneidade da coluna.

Dentre os resultados, para o solo argila, o modelo de Freundlich fornece um melhor ajuste na isoterma de adsorção de MB. A isoterma de adsorção é descrita usando o modelo de Langmuir para areia e o modelo de Freundlich para argila e mistura areia/argila. A cinética de adsorção é descrita usando o modelo de pseudo segunda ordem para ambos os materiais (areia e argila). Quando ao experimento de coluna, os autores verificaram que o tempo de ruptura diminui com o aumento da taxa de fluxo. À medida que a concentração do afluente aumentava, as curvas de avanço se tornavam mais nítidas e o tempo de penetração diminuiu. O transporte do corante em meio insaturado provoca um aumento na dispersão do corante e uma saída mais rápida de efluente da coluna.

Também utilizando batelada e coluna, Bachratá *et al.* (2013) analisaram a sorção do corante Basic Yellow 1 em sedimentos fluviais provenientes República Eslovaca. A concentração inicial de 40 mg·l⁻¹. Para o experimento de coluna, foi analisada a dessorção. Quanto aos resultados, os autores verificaram uma rápida sorção de Basic Yellow 1, sendo que nos primeiros 10 minutos cerca de 40% do corante foi sorvido, sendo o equilíbrio foi atingido em 2 horas. Em relação ao ensaio de coluna, os experimentos evidenciaram um processo de sorção para o corante praticamente irreversível.

3.2 FATORES INTERVENIENTES NA SORÇÃO DE CORANTES

- Ponto de Carga Zero, pH dos solos e Natureza aniônica ou catiônica do corante

O Ponto de Carga Zero (PCZ) representa o valor de pH do ambiente quando a matriz mostra carga superficial zero. O valor do pH indica que tipo de substâncias ou íons se ligarão mais significativamente na matriz analisada (BACHRATÁ *et al.* 2013). Se pH for menor que o PCZ, então a matriz tem uma superfície carregada positivamente, por outro lado, se a matriz tiver pH maior que o PCZ, a superfície é carregada negativamente (DAWODU; AKPOMIE, 2016; BACHRATÁ *et al.* 2013). Superfícies carregadas positivamente favorecem a adsorção de espécies aniônicas, enquanto que superfícies carregadas negativamente favorecem a adsorção de espécies catiônicas (DAWODU; AKPOMIE, 2016).

Do ponto de vista da sorção de corantes catiônicos, espera-se que a ocorrência qualitativa e quantitativa de grupos funcionais carregados negativamente sobre o sorvente, tais como grupos carboxila (COOH), hidroxila (-OH), fosfato (-PO₃H₂) ou amino (-NH₂), desempenhem um papel importante no processo de sorção (BACHRATÁ *et al.* 2013). Ketelsen e Meyer-Windel (1999), destacam que como o pH de muitos solos está abaixo do PCZ, óxidos de Ferro e Alumínio podem servir como adsorventes para corantes aniônicos.

Analisando a sorção do corante Acid Yellow 23 em solos, Dawodu e Akpomie (2016) destacam que devido à natureza aniônica do corante, o mesmo será atraído por uma superfície adsorvente carregada positivamente. Desse modo, para um solo com PCZ de 5,8, os autores sugerem que a sorção do corante Acid Yellow 23 será ótima para valores de pH abaixo de 5,8.

Estudando a adsorção de três corantes em argilas, Elmoubarki *et al.* (2015) verificaram uma capacidade de adsorção maior para os corantes com natureza catiônica Methylene Blue e Malachite Green que para o corante aniônico Methyl Orange. Conforme apontado pelos autores, a adsorção dos corantes catiônicos foi fortemente influenciada pela CTC.

Qu *et al.* (2008), analisando diferentes faixas de pH de soluções do corante aniônico Acid Red 14 para sorção em três diferentes solos, verificaram que a diminuição do pH nas soluções aumentou a ligação eletrostática entre os solos e o Acid Red 14, de modo que quando o pH inicial da solução foi inferior a 4,0, tomando como referência o pH de efeito tampão, a adsorção do corante nos solos aumentou significativamente.

Liu *et al.* (2001) na sorção de corantes entre aniônicos (Direct Blue 86 e Mordant Black 11) e catiônicos (Basic Yellow X-5GL e Basic Red 13) em um sedimento

com superfície carregada negativamente em uma ampla faixa de pH, verificaram que aqueles com natureza aniônica tiveram uma diminuição significativa na porcentagem de sorção com o aumento do pH, sendo o efeito inverso para os corantes catiônicos. O que pode ser explicado, conforme os autores, pela interação eletrostática de espécies catiônicas de corantes com a superfície carregada negativamente.

- Conteúdo orgânico do solo

Do ponto de vista da composição química dos sedimentos, pode-se afirmar que os componentes orgânicos e inorgânicos afetarão significativamente sua capacidade de sorção, bem como a taxa desses processos (BACHRATÁ *et al.* 2013).

Liu *et al.* (2001) realizaram ensaios de batelada com solo natural e com solo tratado para remoção de matéria orgânica (remoção de 80 - 90%). Conforme foi verificado, para os corantes aniônicos Mordant Black 11 e Direct Blue 86, o sedimento com remoção do carbono orgânico teve uma porcentagem de adsorção muito menor quando comparado com o sedimento sem remoção do carbono orgânico, cerca de 25 e 40%, respectivamente. Em contraste, os autores verificaram um aumento significativo na sorção dos corantes catiônicos Basic Yellow X 5GL e Basic Red 13, devido a oxidação do sedimento pelo tratamento com H₂O₂ (para remoção do conteúdo orgânico), o que pode enriquecer as superfícies minerais, de modo que mais locais de troca iônica participam da reação.

- Conteúdo de argila do solo

Corantes em geral têm grande afinidade com o conteúdo argiloso dos solos. A fração de argila dos solos foi apontada como predominante na sorção dos corantes aniônicos Brilhante Blue (KETELSEN; MEYER-WINDEL, 1999) e Remazol Black B (LAZARIDIS; KEENAN, 2010).

Conforme Errais *et al.* (2012), apesar da argila possuir uma maior capacidade para troca de cátions que para troca de ânions, devido às suas camadas carregadas negativamente, a presença de caulinita com superfícies ácidas favorece a adsorção. Ainda segundo os autores, esses minerais são os principais sítios adsorventes para moléculas de corantes aniônicos.

- Temperatura

Dawodu e Akpomie (2016) analisaram a sorção de Acid Yellow 23 nas temperaturas 300, 313, 323 °K (aproximadamente 27, 40 e 50 °C), sendo observado, um aumento na adsorção com o aumento da temperatura de 300 para 323 °K. O que sugere, conforme os autores, que a alta temperatura favorece o processo. Esse efeito

foi atribuído ao aumento do tamanho dos poros dos adsorventes com o aumento da temperatura.

Na mesma perspectiva, conforme Smaranda, Gavrilesco e Bulgariu (2011), o aumento da temperatura pode produzir um efeito de inchamento do sorvente e as moléculas de corante penetram ainda mais nos poros.

- Concentração da solução de corante

Outro parâmetro importante na avaliação do comportamento de substâncias no solo é a concentração (BACHRATÁ *et al.* 2013; SMARANDA *et al.* 2017).

Avaliando diferentes concentrações (50, 100 e 200 mg·l⁻¹) de soluções de Congo Red para ensaio de deslocamento em colunas de solo, Smaranda *et al.* (2017) demonstraram que a mudança no gradiente de concentração afeta a taxa e o tempo de saturação das camadas do solo. Nos ensaios, os autores verificaram um tempo de ruptura menor quanto maior foi a concentração da solução deslocada, o que pode ser explicado pelo fato de que os centros de adsorção mais ativos foram mais rapidamente preenchidos. Além disso, a quantidade de corante sorvida aumentou com a diminuição da concentração de Congo Red no afluente.

Outros autores também verificaram a influência da concentração inicial de corante para uma diminuição da sorção com o aumento da concentração da solução em ensaios de coluna (SANA; JALILA, 2016; ALBANIS *et al.*, 2000).

Em ensaios de batelada Dawodu e Akpomie (2016), Smaranda, Gavrilesco e Bulgariu (2011) e Qu *et al.*, (2008) também verificaram uma tendência de decréscimo na sorção de corantes em solos à medida que as concentrações nas soluções foram maiores. Maiores concentrações resultam no aumento da competição por sítios ativos (SMARANDA; GAVRILESCU; BULGARIU, 2011), que são esgotados mais rapidamente (DAWODU; AKPOMIE, 2016), resultando na saturação dos locais de sorção nos solos à medida que a concentração do corante aumento (QU *et al.*, 2008).

- Altura do leito do solo

Analisando a influência da altura do leito do solo, Smaranda *et al.* (2017) realizaram o ensaio de deslocamento de solução de Congo Red em colunas de solo com diferentes alturas (5, 10 e 20 cm). Conforme apontado, uma maior área superficial proporciona um maior número de sítios ativos disponíveis para adsorção. Além disso, devido as zonas de transferência de massa no leito fixo migrarem progressivamente da entrada até a saída do leito, para a mesma concentração inicial de Congo Red, qualquer aumento na altura da coluna leva ao aumento da distância entre as zonas

de transferência de massa e, conseqüentemente, um escalonamento do tempo de saturação.

- Dose do adsorvente

Dawodu e Akpomie (2016) analisaram o efeito da dose de adsorvente (0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05 g) na sorção de Acid Yellow 23 com o método de batelada. Conforme apontado, um aumento na adsorção de corante foi verificado com o aumento da dose de adsorvente. Semelhantemente a altura do leito de solo no ensaio de coluna, um aumento na dose de adsorvente, aumenta o número de sítios ativos para sorção.

Entretanto, esse efeito adicional do incremento de dose do sorvente não é ilimitado. Conforme verificado por Smaranda, Gavrilesco e Bulgariu (2011), ao analisarem o efeito de doses de solo variando de 0,1 a 10 g na sorção de Congo Red, observaram que a partir de 1 g, o aumento adicional da dose de sorvente não fez nenhuma mudança significativa em relação à capacidade de sorção, a qual ficou entre 85 e 95%.

- Vazão

Um outro fator que influencia no comportamento de poluentes no solo é a vazão, que em condições reais está relacionada a diferentes condições de precipitações.

Realizando ensaio de deslocamento em colunas de solo de solução de Congo Red a diferentes vazões (2,5; 5 e 7 ml·min⁻¹), Smaranda *et al.* (2017) verificaram que para vazões maiores, o tempo de ruptura é reduzido. Ainda conforme os autores, vazões menores proporcionam maior tempo de contato, favorecendo uma melhor interação entre as moléculas de corante e as partículas do solo, o que resulta em uma intensificação da retenção de corante nas partículas do solo.

Comportamento semelhante foi observado por Sana e Jalila (2016), com o deslocamento de Basic Blue 9 em colunas de solo a diferentes vazões (3,2; 4,6 e 8,5 ml·min⁻¹), onde o tempo de ruptura diminuiu com o aumento do fluxo.

- Condição de saturação inicial do solo

Sana e Jalila (2016) analisaram o descolamento de soluções de Basic Blue 9 em colunas de solo nas condições de saturação e instauração. Conforme verificado, o transporte de Basic Blue 9 em meio insaturado provocou um aumento na dispersão de Basic Blue 9 e uma saída mais rápida de efluente da coluna, o que provocou a redução do tempo de penetração e aumento do fluxo de efluentes.

Os autores ainda destacam que o aumento do teor de umidade nos meios porosos diminui a quantidade de partículas adsorvidas nas substâncias, a capacidade de adsorção e a taxa de cinética. Conforme os autores, a solução de Basic Blue 9 molha o grão seco e simultaneamente é adsorvida na superfície externa do grão, essa ação acoplada entre os fenômenos de umedecimento e adsorção causa uma forte fixação de partículas do corante Basic Blue 9 na fase sólida, o que dificulta a liberação durante a lixiviação.

- Efeito da heterogeneidade do solo

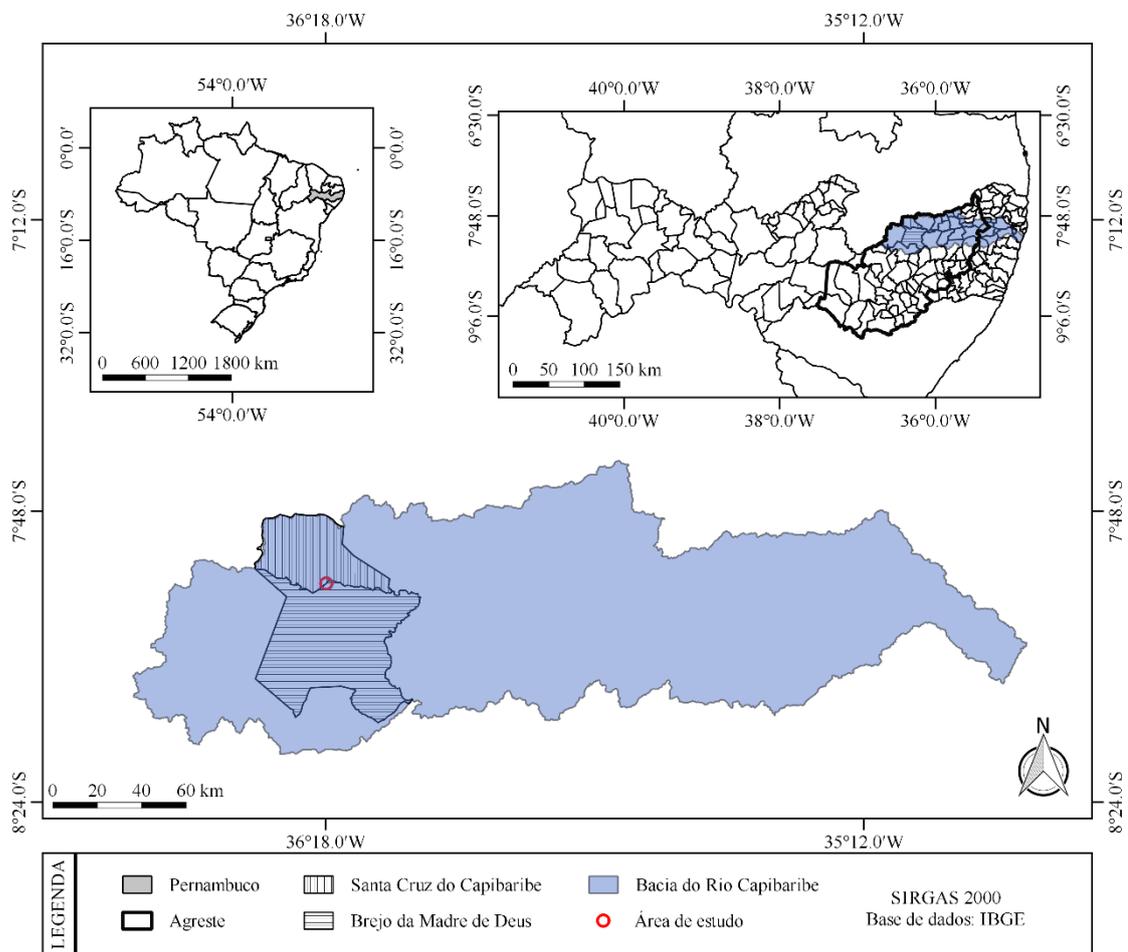
Sana e Jalila (2016) analisaram o efeito da heterogeneidade com ensaio de coluna em meio poroso insaturado homogêneo e heterogêneo. No estudo, o solo heterogêneo consistiu em duas camadas: camada de areia com 20 cm de espessura colocada acima de uma camada de argila de 5 cm de espessura. Conforme verificado, para o meio heterogêneo em camadas insaturado, as propriedades hidrodinâmicas das camadas de areia e argila provocaram um aumento da pressão de água associado ao acúmulo de água na interface desses dois materiais, o que aumenta a capacidade de retenção nessa interface e diminui a velocidade da água nos poros.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 ÁREA DE ESTUDO

Os estudos foram conduzidos no Alto Capibaribe, que compreende a porção mais elevada da bacia hidrográfica do Rio Capibaribe, Estado de Pernambuco. As amostras de solo foram coletadas no leito seco do Rio Capibaribe, na localidade Sítio Poço da Lama ($7^{\circ}56'57,6''$ S e $36^{\circ}17'57,2''$ W), compreendida entre os municípios pernambucanos de Santa Cruz do Capibaribe e Brejo da Madre de Deus, dentro dos limites territoriais deste último (Mapa 4).

Mapa 4 - Localização da área de estudo



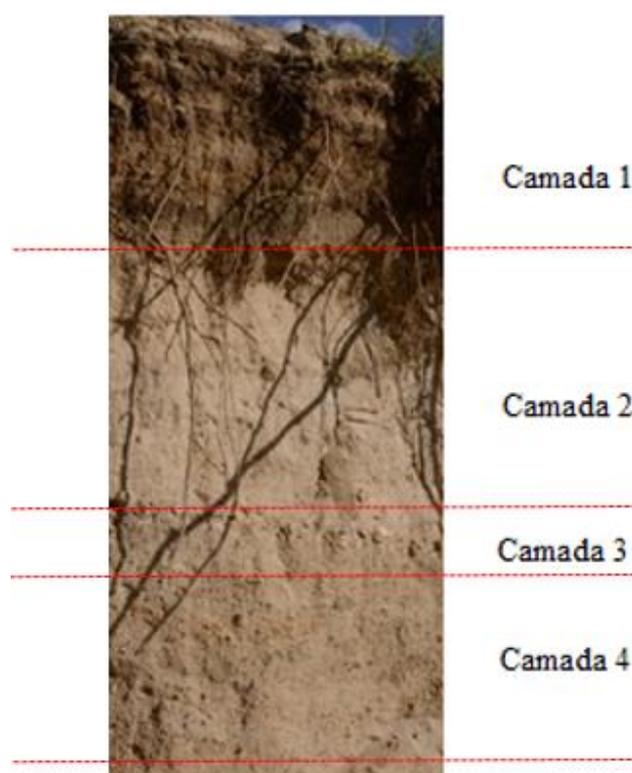
FONTE: A Autora, 2019

É válido situar a região como integrante ao Polo têxtil do Agreste Pernambucano, bem como pertencente ao semiárido brasileiro, caracterizado pelas deficiências hídricas devido aos baixos valores pluviométricos e elevada taxa de

evapotranspiração, índices que para do Alto Capibaribe correspondem a 600 mm/ano e 1900 mm/ano, respectivamente (BRAGA *et al.* 2015).

Foi identificado um perfil com quatro camadas distintas (Foto 1). Os estudos foram conduzidos para as duas primeiras camadas, com as seguintes espessuras: Camada 1 (CM 1) - espessura máxima de 52 cm e Camada 2 (CM 2) - espessura oscilou de 17 a 81 cm. Após coleta, os solos foram dispostos em badejas, destorroados, secos ao ar, peneirados com peneira de 2 mm e armazenados a temperatura ambiente para as análises posteriores.

Foto 1 - Perfil do solo



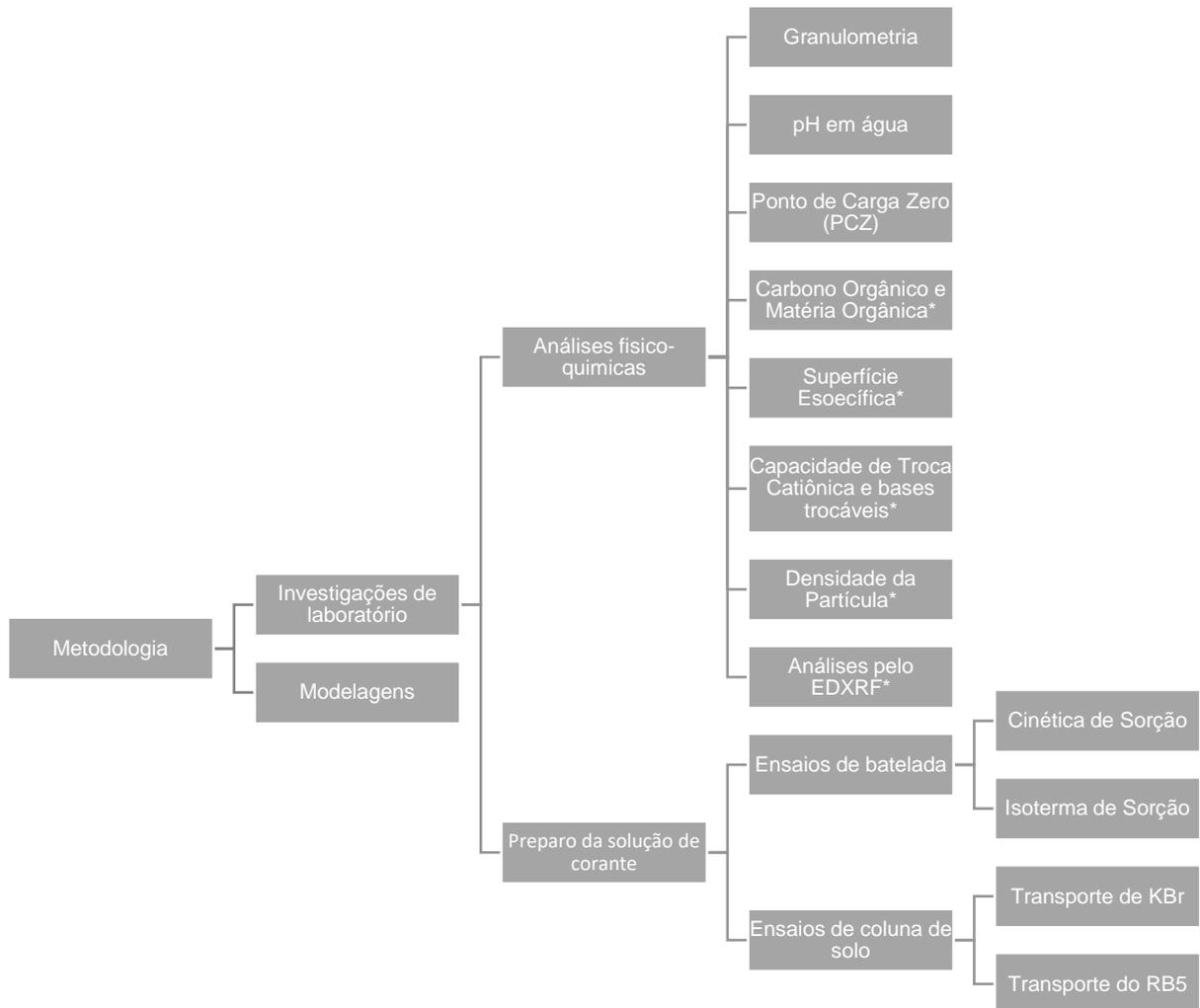
FONTE: Rabelo, 2018

4.2 ETAPAS METODOLÓGICAS

As etapas metodológicas estão esquematizadas no Diagrama 2. Os solos utilizados no presente estudo foram coletados pela equipe de Física dos Solos do Departamento de Energia Nuclear – DEN da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE).

Os estudos de batelada com a cinética e isoterma e os estudos de deslocamento miscível em coluna de solo foram realizados no Laboratório de Física dos Solos do DEN/UFPE.

Diagrama 2 - Diagrama esquemático das etapas metodológicas dos estudos



*Determinado por Rabelo (2018)

FONTE: A Autora, 2019

4.3 INVESTIGAÇÕES DE LABORATÓRIO

4.3.1 Análises físico-químicas

Foram realizadas análises granulométricas, pH em água e Ponto de Carga Zero (PCZ) de acordo com os métodos da EMBRAPA (1997), conduzidos no Laboratório

de Física do Solo do Departamento do DEN/UFPE. Além desses parâmetros, a quantidade de matéria orgânica (MO), carbono orgânico (CO), superfície específica, Capacidade de Troca Catiônica (CTC) e bases trocáveis, densidade da partícula e análises dos teores de metais pelo EDXRF foram obtidos das análises para os solos realizadas por Rabelo (2018).

4.3.2 Preparo da solução de corante

No intuito de simular as condições reais de processo de tingimento empregadas nas indústrias têxteis, a solução de RB5 foi submetida inicialmente à hidrólise. Nesse procedimento, o pH inicial da solução foi ajustado para $12,0 \pm 0,05$ com adição de hidróxido de sódio na concentração de 20% (m/v). Essa solução foi aquecida por um período de 60 minutos, a temperatura de 80 ± 2 °C, e mantida sob agitação em agitador magnético. Após a agitação, a solução foi esfriada a temperatura ambiente e o pH foi ajustado com adição de ácido sulfídrico (0,1N) para $7,0 \pm 0,05$. Procedimentos semelhantes de hidrólise foram verificados nos trabalhos de Cunico, Kumar e Fungaro (2015) e Albuquerque *et al.* (2005).

4.3.3 Cinética de sorção

Para o estudo cinético foi preparada uma solução de RB5 a $25 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$. Essa concentração inicial está dentro da faixa de concentração de corantes nos efluentes têxteis apontado por Bouraie e Din (2016). A solução foi distribuída em frascos do tipo âmbar seguindo a proporção solo/solução ($\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$) de 1:10 (5 g de solo e 50 ml de solução). Essa relação de soluto e solução foi utilizada em trabalhos de cinética e isoterma envolvendo solos e contaminantes (ALEXANDRE, 2019; GONDIM, 2014; MILFONT *et al.*, 2008a; MARTINS; MERMOUD, 1998).

As amostras foram preparadas em triplicata e agitadas em mesa agitadora a 200 rpm em tempos predeterminados (0,17; 0,5; 1; 3; 5; 8; 10; 16; 24; 48; 72 horas). Nesses tempos pré-estabelecidos, as amostras foram retiradas do agitador e filtradas em filtro de membrana de ésteres de a $0,45 \mu\text{m}$. A quantificação da concentração do corante nas amostras foi avaliada através da leitura de absorvância no comprimento de onda identificado pela varredura (597 nm), sendo convertido em $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ através da curva analítica.

4.3.4 Isoterma de sorção

Os ensaios de isoterma foram conduzidos de forma semelhante à cinética de sorção mantendo-se a proporção de 5 g de solo para 50 ml de solução. As amostras foram preparadas em triplicata nas concentrações de 10; 15; 20; 25; 30; 35; 40 mg·l⁻¹, agitadas em mesa agitadora a 200 rpm até tempo de equilíbrio, determinado no ensaio de cinética e filtradas a 0,45 µm. Finalmente, as concentrações do corante nas amostras foram determinadas pela leitura de absorvância.

4.3.5 Ensaio de coluna

O ensaio de coluna consistiu na transferência de solutos sob condições de saturação em colunas de solo, sendo a metodologia utilizada em trabalhos anteriores (GONDIM, 2014; MILFONT *et al.*, 2008b; MILFONT *et al.*, 2006). O dispositivo experimental do ensaio consistiu em colunas de acrílico com 30 cm de comprimento e diâmetro interno 2,60 cm, bomba peristáltica, capilares de borracha flexíveis, coletor de frações, condutivímetro para leitura da condutividade elétrica do Brometo de Potássio (KBr) e balanças digitais para determinar a massa da solução deslocadora aplicada nas colunas de solo. Todos esses equipamentos foram disponibilizados pelo Laboratório de Física dos Solos do DEN/UFPE.

A leitura das concentrações de RB5 foi realizada pelo Espectrofotômetro Thermo Scientific GENESYS 30 Vis.

No estudo os solutos deslocados foram o KBr (não reagente) na concentração 35,70 g·l⁻¹ (0,3 mol·l⁻¹) e o RB5 (reagente) na concentração de 25 mg·l⁻¹. O KBr como traçador foi utilizado em outros estudos (MOURA *et al.*, 2013; CARMO *et al.*, 2013; CARMO *et al.*, 2010; MILFONT *et al.*, 2008b). Para cada composto, KBr e RB5, foram realizadas 3 repetições.

O acondicionamento do solo na coluna foi feito em camadas de aproximadamente 2 cm, levemente compactadas, buscando-se uma aproximação da massa específica aparente próxima a encontrada em campo (1,52 g·cm⁻³ e 1,63 g·cm⁻³ para CM 1 e CM 2, respectivamente).

Após a montagem, as colunas foram saturadas com solução iônica de CaCl₂ na concentração 1,20 g·l⁻¹ (0,01 mol·l⁻¹) em fluxo ascendente. O volume de CaCl₂ para

saturar a coluna foi tomado como volume de poros (V_0). Após saturada, foi deslocado um volume de poros de solução contendo o traçador KBr em fluxo descendente, sendo os efluentes da solução recolhidos na base inferior e coletados por meio do coletor de frações. A condutividade elétrica foi determinada por leituras no condutivímetro Digimed DM-31.

Após o deslocamento do traçador não reativo foi realizada a injeção de um pulso de solução de RB5 na concentração $25 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ em fluxo descendente.

O monitoramento da progressão do avanço do soluto, medindo-se a concentração C do efluente no curso do tempo. A evolução da parcela C/C_0 em razão do número de volumes de poros do efluente coletado (V/V_0) forneceu a curva de eluição do soluto eluição (MOURA *et al.*, 2013; CARMO *et al.*, 2013; CARMO *et al.*, 2010; MILFONT *et al.*, 2008b; MILFONT *et al.*, 2006).

4.4 MODELAGEM PARA OS DADOS EXPERIMENTAIS

4.4.1 Modelagem de cinética de sorção

Os resultados do estudo cinético foram ajustados aos modelos pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intra-partícula através do software Wolfram Alpha Mathematica 11.0.

A equação Pseudo-primeira ordem é expressa conforme Equação 17 (LAGERGREN, 1898):

$$\log(q_{e1} - q_t) = \log q_{e1} - \frac{k_1}{2,303} t \quad (17)$$

Em que q_{e1} e q_t são as quantidades de corante adsorvido por massa de solo ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) no equilíbrio e no tempo t (h), respectivamente, e k_1 é a constante de pseudo-primeira ordem (h^{-1}).

O modelo de Pseudo-segunda ordem é expresso pela Equação 18 (HO; MCKAY, 1999):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{e2}^2} + \frac{1}{q_{e2}} t \quad (18)$$

Em que q_{e2} é a quantidade de corante adsorvido por massa de solo ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) para o modelo de segunda ordem e k_2 é a constante do modelo de Pseudo-segunda ordem ($\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{mg}^{-1}$).

A possibilidade de Difusão intra-partícula foi explorada usando o modelo de difusão intra-partícula, conforme Equação 19 (WEBER; MORRIS, 1963):

$$q_t = k_i t^{\frac{1}{2}} + c \quad (19)$$

Em que k_i é a constante do modelo de difusão intra-partícula ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{h}^{\frac{1}{2}}$).

O valor da regressão linear (R^2) foi utilizado para avaliar o melhor modelo ajustado. Quanto mais próximo o R^2 estiver da unidade, melhor se ajustará ao modelo cinético.

4.4.2 Modelagem de isoterma de sorção

As isotermas de sorção foram ajustadas aos modelos Linear e não linear de Freundlich através do software Wolfram Alpha Mathematica 11.0.

Em concentrações ambientais, a isoterma de adsorção de poluentes orgânicos no solo, pode, frequentemente, ser expressa pelo modelo linear, representada conforme Equação 20 (MARTINS; MERMOUD, 1998):

$$q_e = k_D C_e \quad (20)$$

Em que C_e é a concentração remanescente de RB5 na solução em equilíbrio ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$) e k_D é coeficiente de distribuição para o modelo linear ($\text{l}\cdot\text{kg}^{-1}$).

A isoterma de Freundlich considera a heterogeneidade da superfície e assume que a sorção ocorre em locais com diferentes energias de adsorção, sendo expressa na forma não linear conforme Equação 21 (FREUNDLICH; HELLER, 1939):

$$q_e = k_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (21)$$

Em que k_f é a constante de Freundlich ($\text{l}\cdot\text{kg}^{-1}$) e n é o coeficiente de afinidade ($\text{kg}\cdot\text{l}^{-1}$).

A constante k_f , coeficiente de partição em equilíbrio, está positivamente relacionada com a extensão ou grau de adsorção, enquanto a constante n fornece uma estimativa aproximada da intensidade de adsorção (ALBANIS *et al.*, 2000).

O valor da regressão linear (R^2) foi utilizado para avaliar o melhor modelo ajustado. Quanto mais próximo o R^2 estiver de um, melhor se ajustará ao modelo isotérmico.

Como boa parte da sorção de compostos orgânicos em solos é atribuída ao conteúdo orgânico da matriz, um parâmetro importante a se investigar é o coeficiente de absorção normalizado do carbono orgânico (K_{oc}), expresso conforme Equação 22:

$$K_{oc} = \frac{k_w}{fco} \quad (22)$$

Em que k_w é o coeficiente de solo partição (conforme melhor ajuste ao modelo linear ou modelo Freundlich) e fco corresponde a fração do conteúdo orgânico dos solos.

4.4.3 Modelagem do transporte de solutos em colunas de solo

O transporte de solutos no solo pode ser conceituado por meio da a equação geral da convecção-dispersão, modelo conhecido como (CDE), expresso conforme Equação 23.

$$R \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - v \frac{\partial C}{\partial z} \quad (23)$$

Em que C [ML^{-3}] é a concentração de soluto expressa em massa de soluto por volume de solução, t [T] o tempo, D [L^2T^{-1}] é o coeficiente de dispersão, z [L] é a coordenada espacial e v [LT^{-1}] é a velocidade média da água nos poros e R é o fator de retardo, dado por:

$$R = 1 + \frac{\rho_d K_d}{\theta} \quad (24)$$

Em que ρ_d [ML⁻³] corresponde a massa específica do solo, θ [L³L⁻³] é a umidade volumétrica e K_d [L³M⁻¹] é o coeficiente de distribuição linear.

Esse modelo assume um equilíbrio químico e sorção é do tipo linear. Quando não ocorre interação entre o solo e o soluto, K_d é igual a 0 e, conseqüentemente, R é igual a 1.

A hipótese de não-equilíbrio físico para o KBr foi testada por meio do Modelo a duas regiões de água (MIM), que assume que a fase líquida pode ser particionada em duas regiões, móvel e imóvel. O não equilíbrio químico foi testado pelo modelo conhecido como dois sítios de sorção, que considera a sorção instantânea em alguns sítios, sendo nos sítios restantes, governada por uma cinética de primeira-ordem (SELIM *et al.*, 1976). Assumindo os parâmetros listados na Tabela 2, ambos os modelos podem ser expressos conforme equações 25 e 26 (TORIDE *et al.*, 1995):

$$\beta R \frac{\partial C_1}{\partial T} = \frac{1}{P} \frac{\partial^2 C_1}{\partial Z^2} - \frac{\partial C_1}{\partial Z} - \omega(C_1 - C_2) - \mu_1 C_1 + \gamma_1(Z) \quad (25)$$

$$(1 - \beta) R \frac{\partial C_2}{\partial T} = \omega(C_1 - C_2) - \mu_2 C_2 + \gamma_2(Z) \quad (26)$$

Em que os índices 1 e 2 correspondem aos locais de equilíbrio e não equilíbrio, respectivamente. β é o coeficiente de particionamento e ω é o número de Damköhler, que representa a transferência de massa adimensional. A Tabela 2 apresenta os parâmetros adimensionais para os modelos dois sítios de sorção e MIM.

Tabela 2 - Parâmetros adimensionais para os modelos dois sítios de sorção e MIM.

Parâmetro	Modelo	
	Dois sítios de sorção	MIM
T	$\frac{vt}{L}$	$\frac{vt}{L}$
Z	$\frac{x}{L}$	$\frac{x}{L}$
P	$\frac{vL}{D}$	$\frac{v_m L}{D_m} = \frac{vL}{D}$
B	$\frac{\theta + \rho_d f K_d}{\theta + \rho_d K_d}$	$\frac{\theta_m + \rho_d f K_d}{\theta + \rho_d K_d}$
Ω	$\frac{\alpha (1 - \beta) RL}{v}$	$\frac{\alpha L}{\theta v}$
C_1	$\frac{c}{c_0}$	$\frac{c_m}{c_0}$
C_2	$\frac{s_k}{(1 - f) K_d c_0}$	$\frac{c_{im}}{c_0}$
μ_1	$\frac{L(\theta \mu_l + f \rho_d K_d \mu_{s,e})}{\theta v}$	$\frac{L(\theta_m \mu_{l,e} + f \rho_d K_d \mu_{s,m})}{\theta v}$
μ_2	$\frac{L(1 - f) \rho_d K_d \mu_{s,k}}{\theta v}$	$\frac{L(\theta_{im} \mu_{l,im} + (1 - f) \rho_d K_d \mu_{s,im})}{\theta v}$
γ_1	$\frac{L(\theta \gamma_l + f \rho_d \gamma_{s,e})}{\theta v c_0}$	$\frac{L(\theta_m \gamma_{l,m} + f \rho_d \gamma_{s,m})}{\theta v c_0}$
γ_2	$\frac{L(1 - f) \rho_d \gamma_{s,k}}{\theta v c_0}$	$\frac{L(\theta_{im} \mu_{l,im} + (1 - f) \rho_d \gamma_{s,im})}{\theta v c_0}$

FONTE: Toride *et al.*, 1995

Em que v_m [LT^{-1}] é a velocidade na fase móvel, l [L] é o comprimento da coluna, α [T^{-1}] é o coeficiente de transferência de massa entre as fases móvel e imóvel.

São assumidas as seguintes condições de contorno: condição inicial (Equação 27) fronteira superior (Equação 28), fronteira inferior (Equação 29):

$$C_1(Z, 0) = C_2(Z, 0) = 0 \quad (27)$$

$$\frac{\partial C_1}{\partial Z}(\infty, T) = \frac{\partial C_2}{\partial Z}(\infty, T) = 0 \quad (28)$$

$$-\frac{1}{P} \frac{\partial C_1}{\partial Z} + C_1 = \begin{cases} 1 & \text{para } 0 < T \leq T_0 \\ 0 & \text{para } T > T_0 \end{cases} \quad (29)$$

4.4.4 Estimativa dos parâmetros hidrodispersivos em ensaios de coluna

Os valores do tempo de aplicação do pulso (t_0) e da densidade de fluxo de Darcy (q) foram estimados durante a realização dos ensaios.

Para o KBr foram realizados os ajustes dos modelos CDE (parâmetros D e R) e MIM parâmetros (parâmetros D, R, β e ω) às curvas de eluição experimentais. Para o RB5 foram realizados ajuste do modelo CDE (parâmetros D e R) e dois sítios de sorção (parâmetros D, R, β e ω) às curvas de eluição experimentais do RB5. O programa utilizado para esses ajustes foi o CXTFIT, desenvolvido por Parker e Van Genuchten (1984).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ANÁLISE DOS SOLOS

Na Tabela 3 são apresentadas as propriedades físicas e químicas para os solos analisados.

Tabela 3 - Análise granulométrica e principais características dos solos CM 1 e CM 2

Característica	Camadas		
	CM 1	CM 2	
Areia %	78,17	96,54	
Silte %	16,97	3,17	
Argila %	4,87	0,29	
Classificação Textural	Areia Franca	Areia	
Densidade da partícula (mg.m⁻³)*	2,58	3,07	
pH em água	8,26	6,01	
Carbono Orgânico (CO) (g.g⁻¹)*	1,26%	0,97%	
Matéria Orgânica (MO) (g.g⁻¹)*	2,17%	1,67%	
Ponto de Carga Zero (PCZ)	5,5	6,00	
Bases Trocáveis (cmolc.dm⁻³)*	Ca	2,70	0,75
	Mg	1,80	1,25
	Na	2,40	0,62
	K	0,10	0,07
	Al	0,00	0,00
	H	0,41	0,57
S (cmolc.dm⁻³)	7,0	2,7	
CTC (cmolc.dm⁻³)*	7,4	3,3	
V (%)	94	83	

CM 1: camada 1; CM 2: camada 2; S: Soma das bases; CTC: Capacidade de Troca Catiônica; V: Saturação por bases.

*Determinado por Rabelo (2018)

FONTE: A Autora, 2019

Conforme é observado na Tabela 3, a CM 1 (Areia Franca) apresenta maior quantidade de partículas finas, compondo 4,87% de argila (contra 0,29% do solo Areia) e 16,97% de silte (contra 3,17% do solo Areia). Essa camada superficial apresenta ainda maior conteúdo orgânico e maior CTC. Em relação a CTC, tem-se que valores de CTC menores que $5 \text{ cmol}_c \cdot \text{dm}^{-3}$ indicam baixo teor de argila ou predominância de argila 1:1 como a caulinita e ainda, em solos intemperizados boa parte da CTC vem da matéria orgânica (EMBRAPA, 2015). Em relação ao pH, os solos apresentam-se como alcalino (CM 1) e moderadamente ácido (CM 2).

A presença de teor de metais com concentração em $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ para os solos estudados é apresentada na Tabela 4.

Tabela 4 - Valores obtidos e certificados ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) e as respectivas incertezas expandidas em nível de 95% de confiança dos elementos químicos determinados nos materiais de referência SRM 2709 ($n = 8$) analisados por EDXRF

	Valores certificados ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	Valores obtidos em $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$		Número (En)
		Camada 1	Camada 2	
Fe	35000 ± 1100	13897 ± 445	7928 ± 443	0,957
Pb	$18,9 \pm 0,5$	32 ± 12	43 ± 10	0,531
Sr	231 ± 2	409 ± 6	494 ± 6	-0,901
Al	75000 ± 600	64760 ± 1852	58802 ± 1847	0,828
Si	296600 ± 2300	384913 ± 11468	416429 ± 11468	0,915

Fe: Ferro; Pb: Chumbo; Sr: Estrôncio; Al: Alumínio; Si: Silício.

FONTE: A Autora, 2019

Os valores certificados são os valores de referência para o padrão SRM 2709, enquanto o número En equivale ao erro calculado de acordo com a acurácia e desvio de cada leitura do equipamento. Valores do número de En entre -1 e 1 indicam que o valores obtidos são confiáveis (FERNANDÉZ *et al.*, 2017).

Quanto a presença dos óxidos de ferro e alumínio, Ketelsen e Meyer-Windel, (1999) destacam que dependendo do pH dos solos, esses elementos podem servir como locais apropriados para sorção de corantes aniônicos.

5.2 ENSAIO DE BATCH

5.2.1 Cinética de sorção

No estudo cinético a CM 2 atingiu o tempo de equilíbrio para a sorção de RB5 mais rapidamente que CM 1, registrando tempos de 10 e 16 horas, respectivamente. Nesse equilíbrio, CM 1 apresenta uma sorção máxima de $81,81 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ e CM 2 de $21,7 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Esses valores estão na faixa superior aos poucos dados disponíveis na literatura, em que, para um solo com granulometria semelhante a da CM 1 (85% de areia, 10% de silte e 5% de argila), Lazaridis e Keenan (2010) encontraram um tempo de equilíbrio de 5 horas com a retenção de $17 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ de RB5.

Para os mesmos solos utilizados no presente estudo, Alexandre (2019) analisando a sorção do corante Direct Black 22, encontraram um tempo de equilíbrio de 8 e 4 horas para CM 1 e CM 2, respectivamente, tendo sido adsorvido aproximadamente uma quantidade de $122 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (CM 1) $40 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (CM 2).

A natureza aniônica ou catiônica dos corantes pode ser usada como um primeiro parâmetro para compreensão dos mecanismos envolvidos no processo de sorção desses compostos em solos. Dependendo do pH dos solos, corantes aniônicos podem se ligar aos locais inespecíficos de troca aniônica, como óxidos de Ferro e Alumínio (KETELSEN; MEYER-WINDEL, 1999). Quando o pH é inferior ao PCZ, a matriz tem uma superfície carregada positivamente, por outro lado, se a matriz tiver pH maior que o PCZ, a superfície é carregada negativamente (DAWODU; AKPOMIE, 2016; BACHRATÁ *et al.* 2013). Superfícies carregadas positivamente favorecem a adsorção de espécies aniônicas, enquanto que superfícies carregadas negativamente favorecem a adsorção de espécies catiônicas (DAWODU; AKPOMIE, 2016).

Nesse sentido, analisando a sorção do corante Acid Yellow 23 em solos, Dawodu e Akpomie (2016) destacam que devido à natureza aniônica do corante, o mesmo será atraído por uma superfície adsorvente carregada positivamente, sendo a sorção ótima para pH inferior ao PCZ do solo, 5,8.

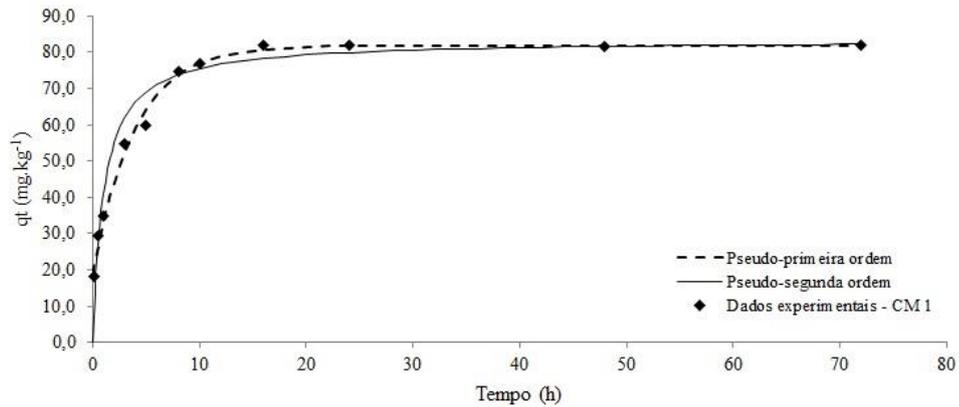
Desse modo, como o pH da CM 1 está acima do PCZ, e para CM 2 está aproximadamente igual, pode-se indicar que os solos analisados possuem um baixo potencial de retenção para o aniônico RB5.

Nos Gráficos 1 a e 1 b são apresentados os dados experimentais do estudo cinético com os respectivos ajustes aos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-

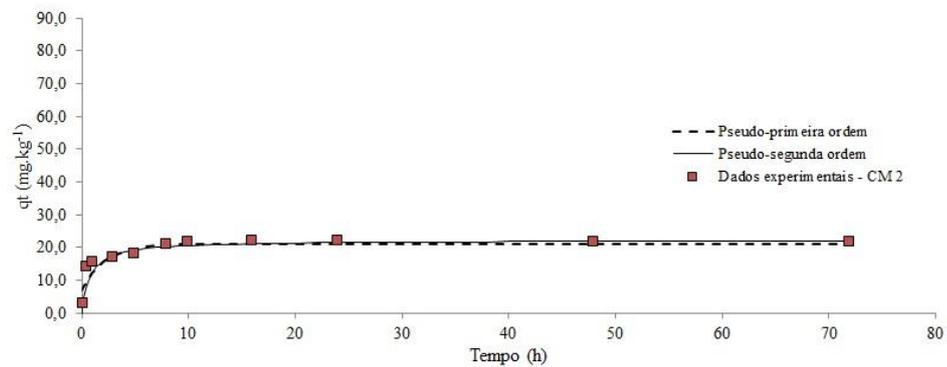
segunda ordem. Verifica-se uma subida íngreme inicial, que é seguida por uma aproximação mais lenta até atingir um patamar, em que a quantidade de corante sorvido se manteve aproximadamente constante.

Gráfico 1 - Cinética de sorção para CM 1 (a) e para CM 2 (b)

(a)



(b)



FONTE: A Autora, 2019

Na Tabela 5 são apresentados os parâmetros encontrados para os ajustes de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intra-partícula.

Tabela 5 - Parâmetros para cinética de sorção de RB5 para CM 1 e CM 2

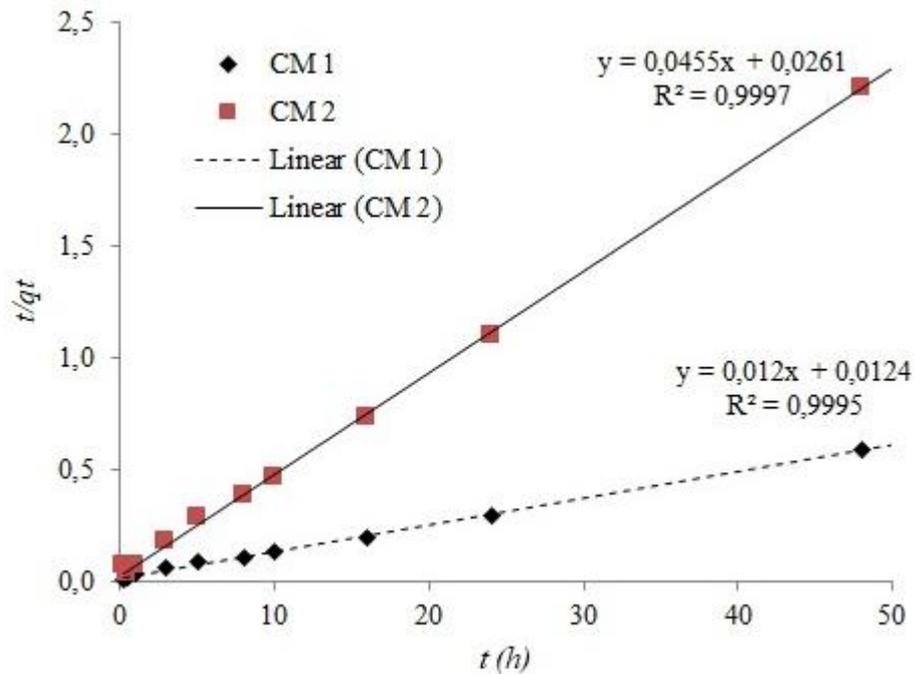
		CM 1	CM 2
Modelo de pseudo-primeira ordem	k_1 (h ⁻¹)	1,1244	3,6515
	q_{e1} (mg.kg ⁻¹)	78,5674	20,5762
	R ²	0,9886	0,9892
Modelo de pseudo-segunda ordem	k_2 (kg·h ⁻¹ ·mg ⁻¹)	0,0116	0,0792
	q_{e2} (mg·kg ⁻¹)	83,4193	21,9957
	R ²	0,9997	0,9998
Difusão intra-partícula	k_i (mg·kg ⁻¹ ·h ^{1/2})	7,4206	1,5372
	R ²	0,9572	0,9525

FONTE: A Autora, 2019

Tanto o modelo de pseudo-primeira ordem quanto o modelo de pseudo-segunda ordem descrevem bem os dados experimentais para ambas camadas de solo, o que pode ser verificado pelos valores estimados para q_{e1} e q_{e2} , próximos aos reais, e pelos coeficientes de determinação R² mais próximos de 1, com o melhor ajuste ao modelo de pseudo-segunda ordem. Estudando a sorção do corante aniônico Acid Yellow 23 em um solo nigeriano, Dawodu e Akpomie (2016) também encontraram bons ajustes aos modelos de pseudo-primeira ordem (R² = 0,977) e pseudo-segunda ordem (R² = 0,978), o que pode indicar, conforme os autores, a ocorrência de vários processos simultâneos envolvidos na sorção. Pelo modelo de pseudo-segunda ordem, a quimissorção é o mecanismo controlador de taxa (CALIMAN *et al.*, 2009) e a capacidade de sorção é proporcional ao número de locais ativos ocupados no sorvente (HO; MCKAY, 1999).

A aplicabilidade do modelo de pseudo-segunda ordem para descrever a cinética de sorção de RB5 nos dois solos é validada pela linearidade conforme são representados os valores t/qt versus *tempo*, no Gráfico 2.

Gráfico 2 - Ajuste ao modelo pseudo-segunda ordem para CM 1 e CM 2



FONTE: A Autora, 2019

5.2.2 Isoterma de sorção

Os parâmetros para as modelagens linear e não linear são mostrados na Tabela 6. Constatou-se que as isotermas de sorção de RB5 para as duas camadas de solo foram não lineares, sendo o modelo de Freundlich satisfatório para descrever a isoterma de sorção de RB5 para ambas camadas de solo ($R^2 > 0,9$).

Tabela 6 - Parâmetros de sorção de RB5 para os ajustes linear e Freundlich

		CM 1	CM 2
Linear	k_D (L.kg ⁻¹)	5,2867	0,9996
	R^2	0,9478	0,9082
Freundlich	k_f (L.kg ⁻¹)	8,6407	0,1868
	n (kg.L ⁻¹)	1,1959	0,6659
	R^2	0,9970	0,9962

FONTE: A Autora, 2019

Os resultados apresentados tanto para k_D quanto para k_f confirmam a maior interação da solução de RB5 com CM 1 do que com a CM 2. Esses parâmetros são

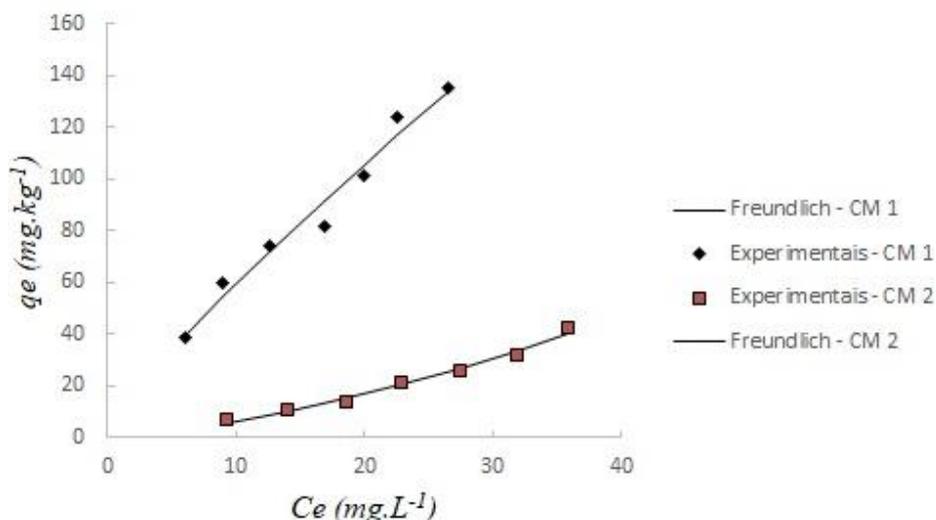
utilizados para estimar o grau de sorção de poluentes em solos, de modo que valores mais altos, conforme verificado para CM 1 indicam uma maior tendência de sorção na matriz sólida, valores menores, conforme verificado para CM 2, implicam em interações mais fracas entre o corante e a matriz, resultando na maior mobilidade. O coeficiente n para CM 1 indica uma sorção mais próxima da linear.

A partir dos valores obtidos para k_f , os respectivos valores de k_{oc} foram 685,8 e 19,2 l.kg⁻¹, respectivamente para CM 1 e CM 2. Valores de k_{oc} muito baixos indicam que o corante tende a permanecer em solução, bem como, uma elevada mobilidade, tendo em vista que valores inferiores a 500 indicam um potencial considerável de perdas por lixiviação Caliman *et al.* (2009).

Isotermas, segundo o modelo de Freundlich também descreveram satisfatoriamente a sorção de corantes em sedimentos fluviais: corante Thioflavine em sedimentos retirados da margem do Rio Váh, cidade de Šaľa, República Eslovaca (BACHRATÁ *et al.*, 2013), Basic Yellow X-5GL, Basic Red 13, Direct Blue 86, Vat Yellow 2 e Mordant Black 11 em sedimentos obtidos do rio Qinghe (LIU *et al.*, 2001). Outros estudos também relataram uma boa correlação da equação de Freundlich com dados experimentais obtidos para a sorção de corantes em solos: Acid Yellow 23 (DAWODU; AKPOMIE, 2016), Basic Blue 9 (SANA; JALILA, 2016), Congo Red (SMARANDA; GAVRILESCU; BULGARIU, 2011), Acid Red 14 (QU *et al.*, 2008).

As representações para as Isotermas de Freundlich para CM 1 e CM 2 são apresentadas no Gráfico 3.

Gráfico 3 - Isoterma de Freundlich para CM 1 e CM 2



FONTE: A Autora, 2019

A isoterma para a CM 1 é do tipo L1 (Langmuir), segundo a classificação de Giles, enquanto para a CM 2 a isoterma é do tipo S1. Em isotermas do tipo L, a medida que mais soluto é adsorvido, há uma menor chance das moléculas de soluto encontrem um local no qual possa ser sorvido. A condição inversa se aplica no tipo S, em que, quanto mais soluto já estiver adsorvido, mais fácil será para quantidades adicionais se tornarem fixas, o que implica na associação lateral entre as moléculas adsorvidas (Giles *et al.*, 1960). Estudando a sorção do corante aniônico Alaranjado de Metila em argilas, Elmoubarki *et al.* (2015) também observaram uma isoterma do tipo S.

Do ponto de vista da composição química dos sedimentos, pode-se afirmar que os seus componentes orgânicos e inorgânicos afetara significativamente a capacidade de sorção e a taxa desse processo (BACHRATÁ *et al.*, 2013). Quanto ao componente orgânico, Liu *et al.* (2001) verificaram a diminuição da sorção dos corantes aniônicos Mordant Black 11 e Direct Blue 86 (25% e 40%, respectivamente), em um solo fluvial após a remoção do CO por tratamento com H₂O₂. Desse modo, o maior teor desse componente na CM 1 em relação a CM 2 (teor CO de 1,26% para CM 1 e 0,97% para CM 2 e teor de MO de 2,17% para CM 1 e 1,67% para CM 2) e as respectivas capacidades de sorção máximas verificadas indicam a influência do componente orgânico dos solos na sorção de RB5.

Além do conteúdo orgânico, as moléculas de corantes em geral têm grande afinidade com argilominerais (teor de argila de 4,87% para CM 1 contra 0,29% na CM 2), desse modo, esse componente está positivamente correlacionado a maior taxa de sorção verificada para CM 1 que para CM 2. A fração de argila dos solos foi apontada como predominante na sorção dos corantes aniônicos Brilhante Blue (KETELSEN; MEYER-WINDEL, 1999) e RB5 (LAZARIDIS; KEENAN, 2010).

Conforme Errais *et al.* (2012), apesar da argila possuir uma maior capacidade para troca de cátions que para troca de ânions, devido às suas camadas carregadas negativamente, a presença de caulinita com superfícies ácidas favorece a adsorção. Ainda segundo os autores, esses minerais são os principais sítios adsorventes para moléculas de corantes aniônicos. Nesse sentido, Lazaridis e Keenan (2010) analisando as frações areia, silte e argila de um solo antes e após a sorção de RB5, verificaram que apenas a fração de argila apresentou um deslocamento significativo no seu pico de absorbância. Isso sugere, conforme os autores, que não há nenhum

fenômeno de sorção para as frações de silte e areia, apenas o posicionamento aleatório da molécula de corante na superfície do material.

Na mesma perspectiva, estudando a sorção de três corantes em argilas, Elmoubarki *et al.* (2015) verificaram uma capacidade de adsorção maior para os corantes com natureza catiônica Methylene Blue e Malachite Green, fortemente influenciada pela CTC, que para o corante aniônico Methyl Orange.

5.3 DESLOCAMENTO DE SOLUTOS EM COLUNAS DE SOLO

5.3.1 Deslocamento do traçador KBr

Na tabela 7 são apresentadas as propriedades experimentais para os ensaios de transporte de KBr na concentração de $0,3 \text{ mol.l}^{-1}$ e vazão de $0,32 \text{ ml.min}^{-1}$. As curvas experimentais de transporte do KBr para CM 1 e CM 2 são mostradas nos Gráficos 4 a e 4 b, respectivamente.

Tabela 7 - Condições experimentais para os ensaios de deslocamento miscível de KBr para CM 1 e CM 2 na vazão de $0,32 \text{ ml.min}^{-1}$

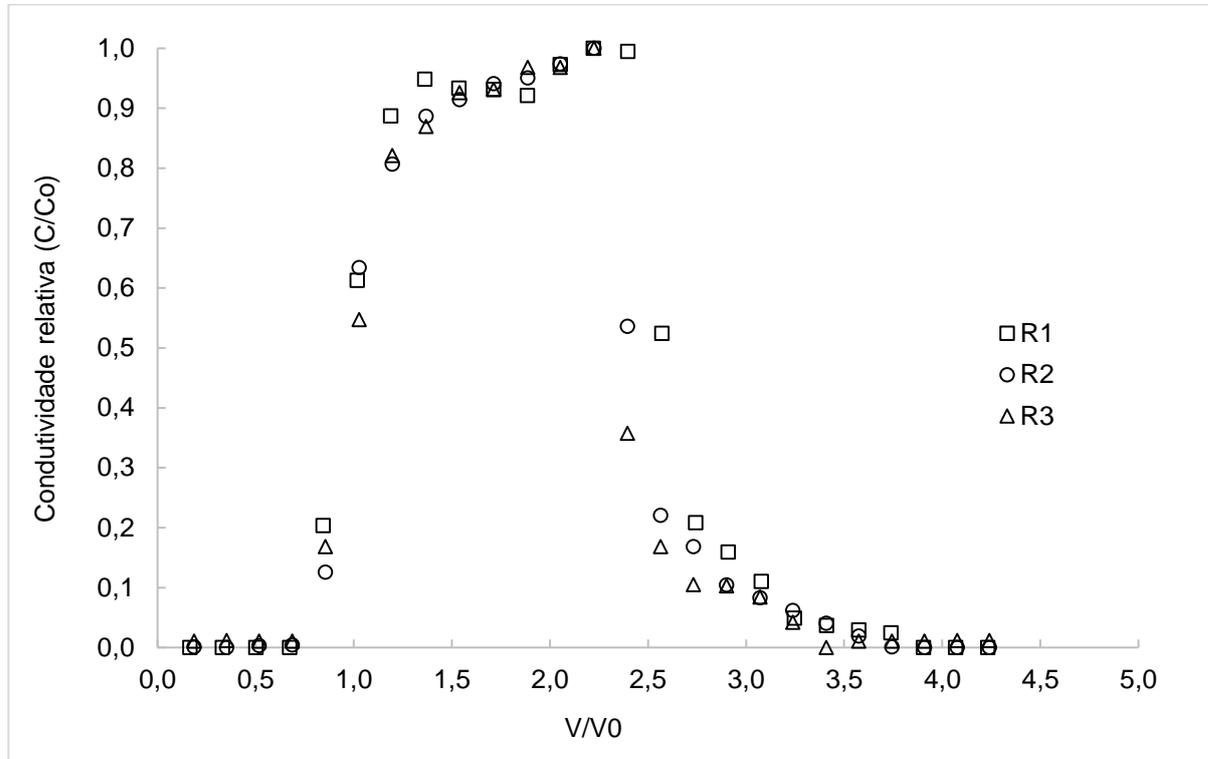
Solo	ρ_d (g.cm^{-3})	V_p (cm^3)	θ ($\text{cm}^3.\text{cm}^{-3}$)	q (cm.h^{-1})	v (cm.h^{-1})	T_{pulso} (h)	
CM 1	R1	1,514	36,540	0,344	3,718	10,805	1,903
	R2	1,513	36,640	0,345	3,726	10,797	1,903
	R3	1,518	36,180	0,341	3,726	10,935	1,985
	Média	1,515	36,453	0,343	3,723	10,846	1,930
	σ	0,002	0,242	0,002	0,004	0,077	0,047
CM 2	R1	1,627	37,500	0,353	3,572	10,114	1,953
	R2	1,626	37,400	0,359	3,760	10,474	1,985
	R3	1,629	37,700	0,359	3,543	9,870	1,985
	Média	1,627	37,533	0,357	3,625	10,153	1,975
	σ	0,002	0,153	0,003	0,118	0,304	0,019

σ : desvio padrão para as 3 repetições; V_p : volume de poros; θ : porosidade; q : densidade de fluxo de Darcy; v : velocidade; T_{pulso} : tempo de passagem de 1 volume de poros

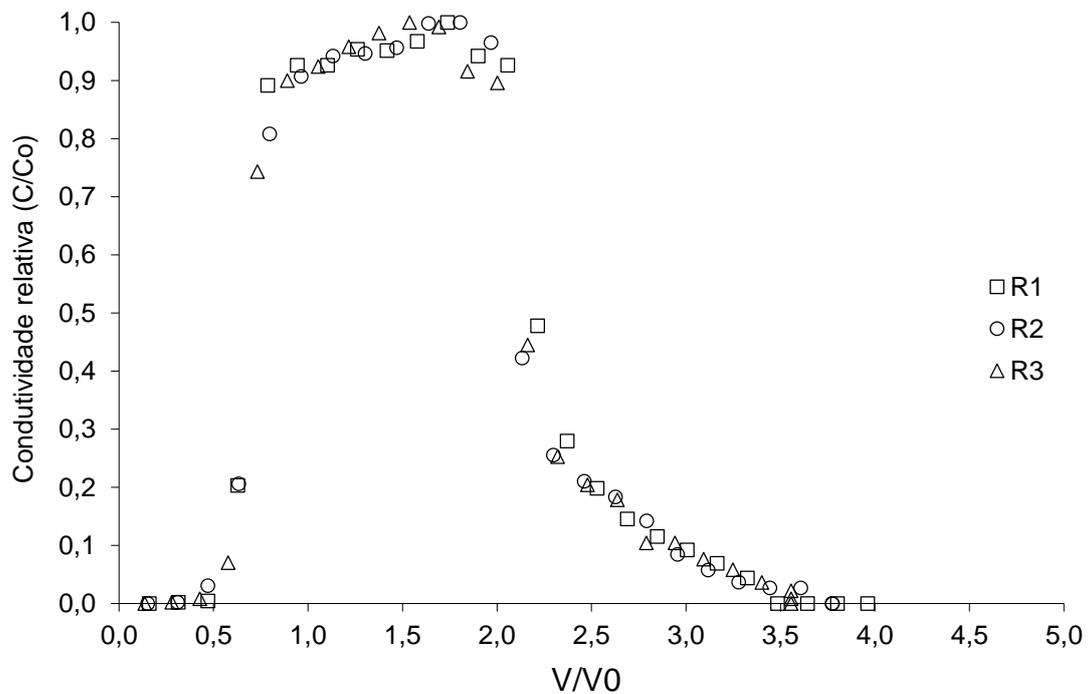
FONTE: A Autora, 2019

Gráfico 4 - Curvas de eluição para os ensaios de deslocamento miscível de KBr para CM 1 (a) e CM 2 (b) na vazão de $0,32 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$

(a)



(b)



FONTE: A Autora, 2019

Percebe-se que as curvas de eluição do KBr para CM 1 passam pelo ponto $V/V_0 = 1,0$ e $C/C_0 = 0,5$, satisfazendo a condição teórica para um traçador ideal. Entretanto, o mesmo não ocorre para a CM 2, onde as curvas foram levemente deslocadas para a esquerda.

Também é observado uma não simetria da parte ascendente em relação a parte descendente das curvas. Esse comportamento, está, conforme Costa *et al.* (2006), relacionado a um comportamento a duas regiões de água (móvel e imóvel). Tal assimetria foi verificada pelos autores no transporte de KBr em um solo aluvionar das margens do Açude Cajueiro, no município de Tuparetama, Estado de Pernambuco.

Uma melhor análise para ao deslocamento à esquerda verificado para CM 2, bem como assimetria com a presença da cauda tanto para CM 1 quando para CM2, é permitida com os parâmetros de transporte conforme os modelos CDE e MIM. Com as curvas de eluição experimentais, o ajuste dos dados aos modelos de transporte CDE e MIM foram realizados para obtenção dos parâmetros hidrodispersivos.

Na tabela 8 são apresentados os parâmetros ajustados ao modelo CDE.

Tabela 8 - Parâmetros hidrodispersivos obtidos pelo ajuste ao modelo CDE a partir dos ensaios de deslocamento miscível da solução de KBr na vazão de $0,32 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ para CM 1 e CM 2

Solo		D	R	Pe	λ	R ²
CM 1	R1	3,400	0,989	63,726	0,314	0,988
	R2	3,984	1,016	54,352	0,368	0,982
	R3	3,153	1,025	68,979	0,290	0,980
	Média	3,512	1,010	62,353	0,324	0,983
	σ	0,427	0,019	7,410	0,040	0,004
CM 2	R1	5,241	0,717	38,596	0,518	0,969
	R2	6,353	0,757	32,961	0,607	0,967
	R3	5,084	0,748	38,832	0,515	0,966
	Média	5,559	0,741	36,796	0,547	0,967
	σ	0,692	0,021	3,324	0,052	0,001

σ : desvio padrão para as 3 repetições

FONTE: A Autora, 2019

Quando o traçador passa pelo ponto $0,5 C/C_0$ e $1 V/V_0$, o fator de retardo (R) é igual a unidade. Portanto, os valores encontrados para o parâmetro são condizentes com o deslocamento das curvas para esquerda verificado para CM 2 ($R < 1$) e passando pelo ponto para CM 1 (R aproximadamente igual a 1). R menor que a unidade para o KBr também foi verificado por Assis (2016) com o transporte do traçador não reativo em um Argissolo Amarelo distrófico, por Milfont *et al.* (2006) para transporte de KBr em Vertissolo e por Carmo *et al.* (2013) no transporte de KBr em um solo franco-arenoso. O fator de retardo menor que a unidade para solutos não reativos pode ser atribuído a adsorção negativa ($K_d < 0$), exclusão de íons ou a uma redução na área da seção transversal de fluxo causada por regiões de águas imóveis que não participam no transporte do soluto (KAMRA *et al.*, 2001).

Uma análise global dos parâmetros mostra que o traçador dentro de CM 2 apresenta maior mobilidade (parâmetros D e λ) o que já era esperado tendo em vista que essa camada, apesar de mais densa, apresenta menor quantidade de finos, com maior conteúdo de areia.

A hipótese de não equilíbrio físico para o transporte de KBr foi verificada pelo ajuste dos pontos da curva experimental ao modelo MIM. Os parâmetros hidrodispersivos conforme o modelo são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 - Parâmetros hidrodispersivos obtidos pelo ajuste ao modelo MIM a partir dos ensaios de deslocamento miscível da solução de KBr na vazão de 0,32 ml.min⁻¹ para CM 1 e CM 2

Solo		D	R	β	ω	Pe	R ²
CM 1	R1	1,425	1,040	0,894	0,014	151,653	0,997
	R2	0,735	1,070	0,859	0,022	293,807	0,999
	R3	0,910	1,086	0,886	0,018	240,296	0,995
	Média	1,023	1,065	0,880	0,018	228,586	0,997
	σ	0,359	0,023	0,018	0,004	71,797	0,002
CM 2	R1	5,679	0,780	0,813	0,016	35,619	0,991
	R2	5,098	0,810	0,809	0,020	41,075	0,993
	R3	4,676	0,781	0,794	0,021	42,221	0,990
	Média	5,151	0,790	0,806	0,019	39,638	0,991
	σ	0,504	0,017	0,010	0,020	40,978	0,991

σ : desvio padrão para as 3 repetições

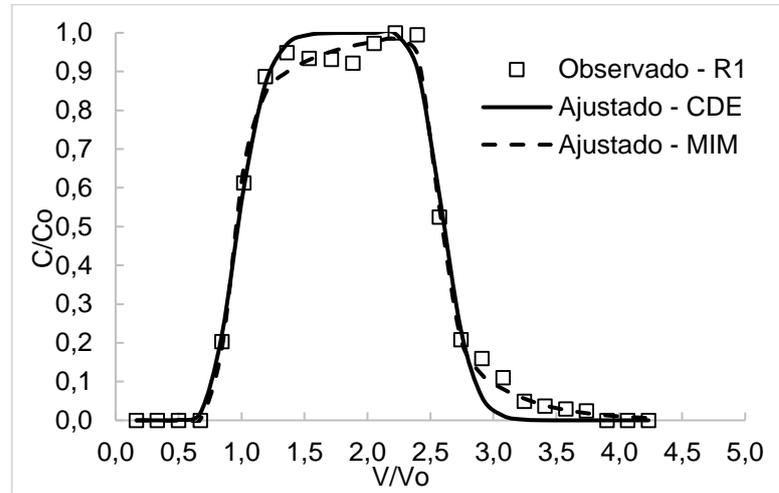
FONTE: A Autora, 2019

Analisando o coeficiente de determinação (R²) para os modelos CDE e MIM, Tabelas 8 e 9, respectivamente, o modelo MIM descreve melhor o comportamento do KBr para ambas camadas de solo. Essa boa concordância ao modelo MIM indica que o aparecimento precoce de KBr para CM 2 é influenciado pela presença de região imóvel, conforme apontado por Kamra *et al.* (2001). Como o transporte de KBr para ambas camadas de solo foram bem descritos pelo modelo MIM, ou seja, ambas possuem região móvel e imóvel, e apenas a CM 2 apresentou o deslocamento à esquerda do ponto 0,5 C/C₀ e 1 V/V₀, além da região imóvel, tem-se também a exclusão iônica como também é indicado por Kamra *et al.* (2001).

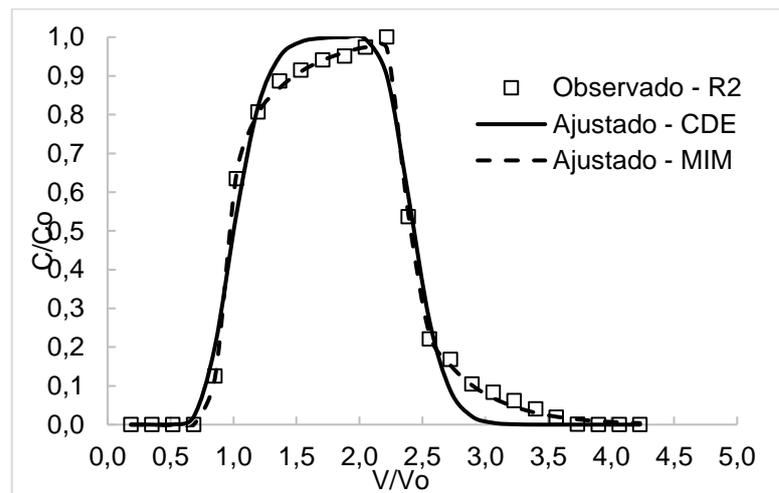
As curvas dos ajustes aos modelos CDE e MIM para os dados experimentais de transporte de KBr para CM 1 e CM 2 são mostradas nos Gráficos 5 e 6, respectivamente.

Gráfico 5 - Curvas de eluição do traçador KBr ajustadas aos modelos CDE e MIM para CM 1 (a) R1, (b) R2 e (c) R3 na vazão de $0,32 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$

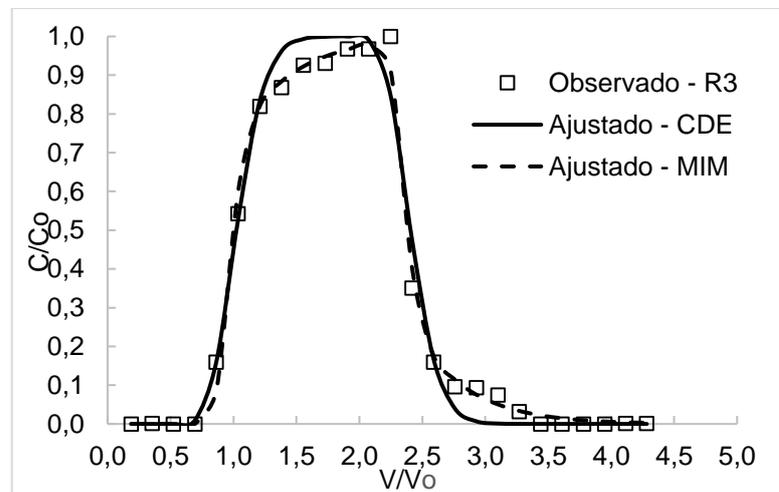
(a)



(b)



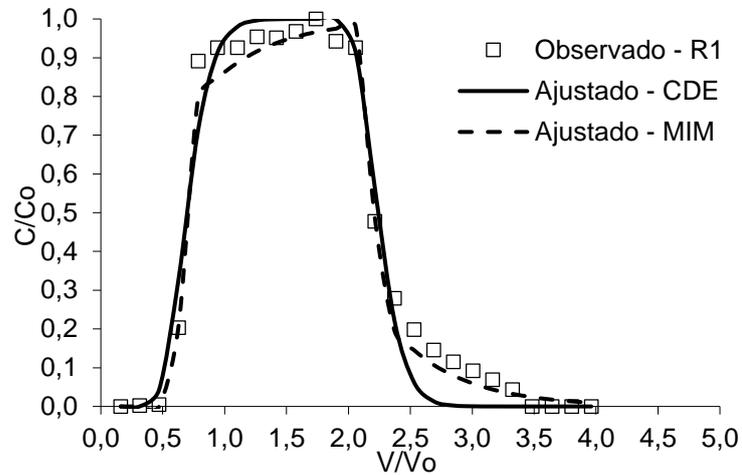
(c)



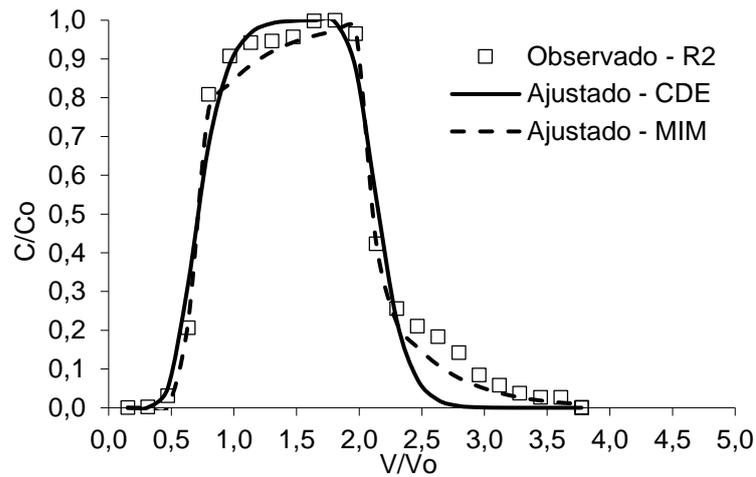
FONTE: A Autora, 2019

Gráfico 6 - Curvas de eluição do traçador KBr ajustadas aos modelos CDE e MIM para CM 2 (a) R1, (b) R2 e (c) R3 na vazão de $0,32 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$

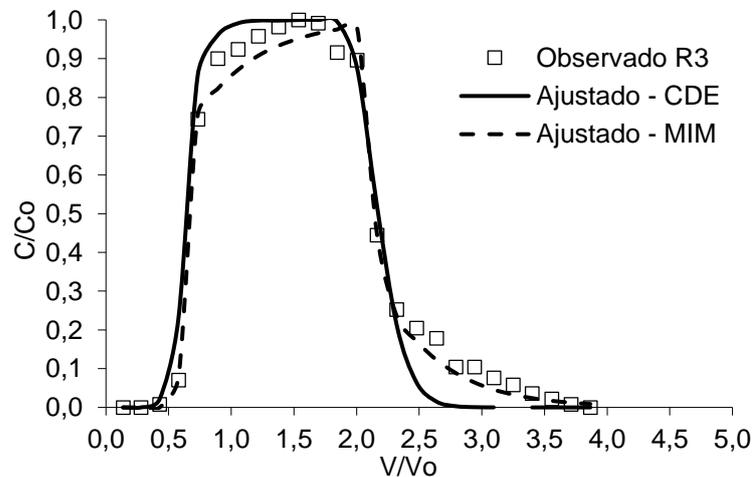
(a)



(b)



(c)



FONTE: A Autora, 2019

As curvas apresentadas nos Gráficos 5 e 6 são condizentes com os resultados dos coeficientes de determinação encontrados conforme os ajustes dos modelos às curvas de eluição experimentais. O modelo MIM se ajusta melhor aos pontos experimentais da curva de eluição para todas as repetições e ambas camadas analisadas. Além disso, não se verifica a concordância da curva conforme modelo CDE aos picos das curvas de eluição experimentais.

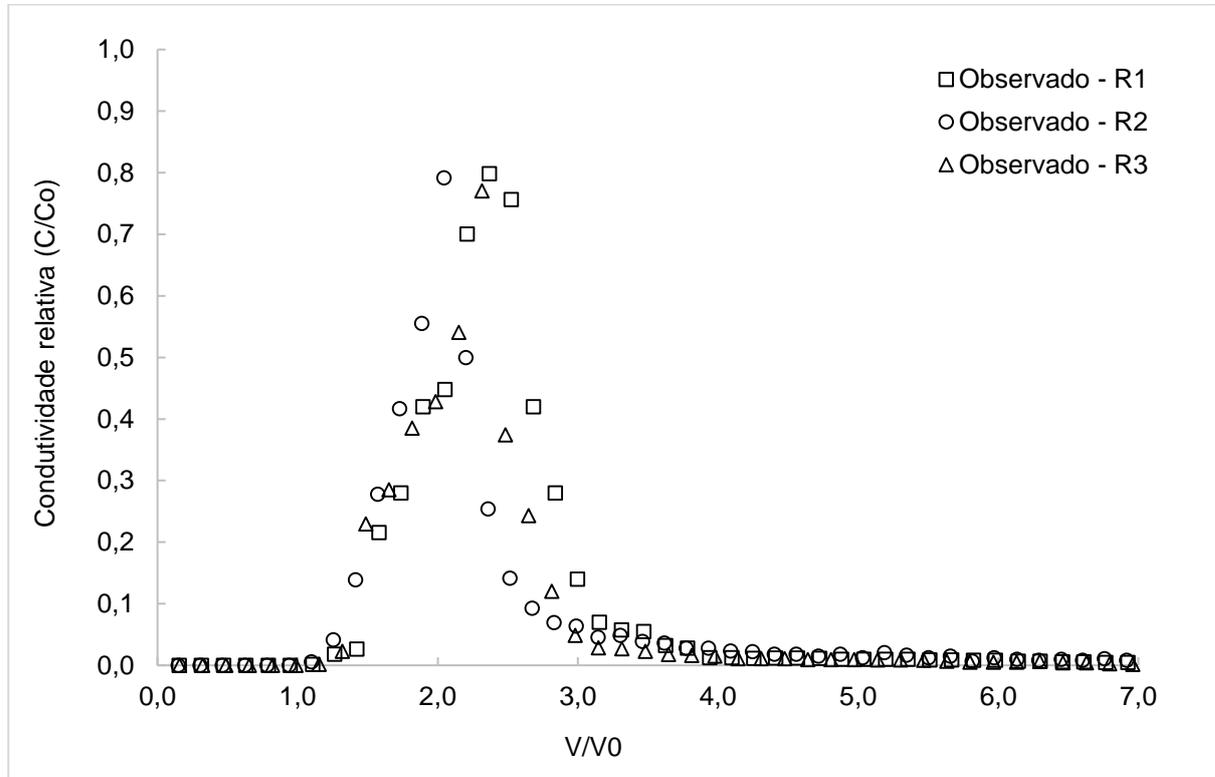
O número de Peclet encontrado ($Pe > 10$) para ambas camadas do solo indica que o movimento do soluto no solo é predominantemente convectivo (NOVY-QUADRI, 1993).

5.3.2 Deslocamento de RB5

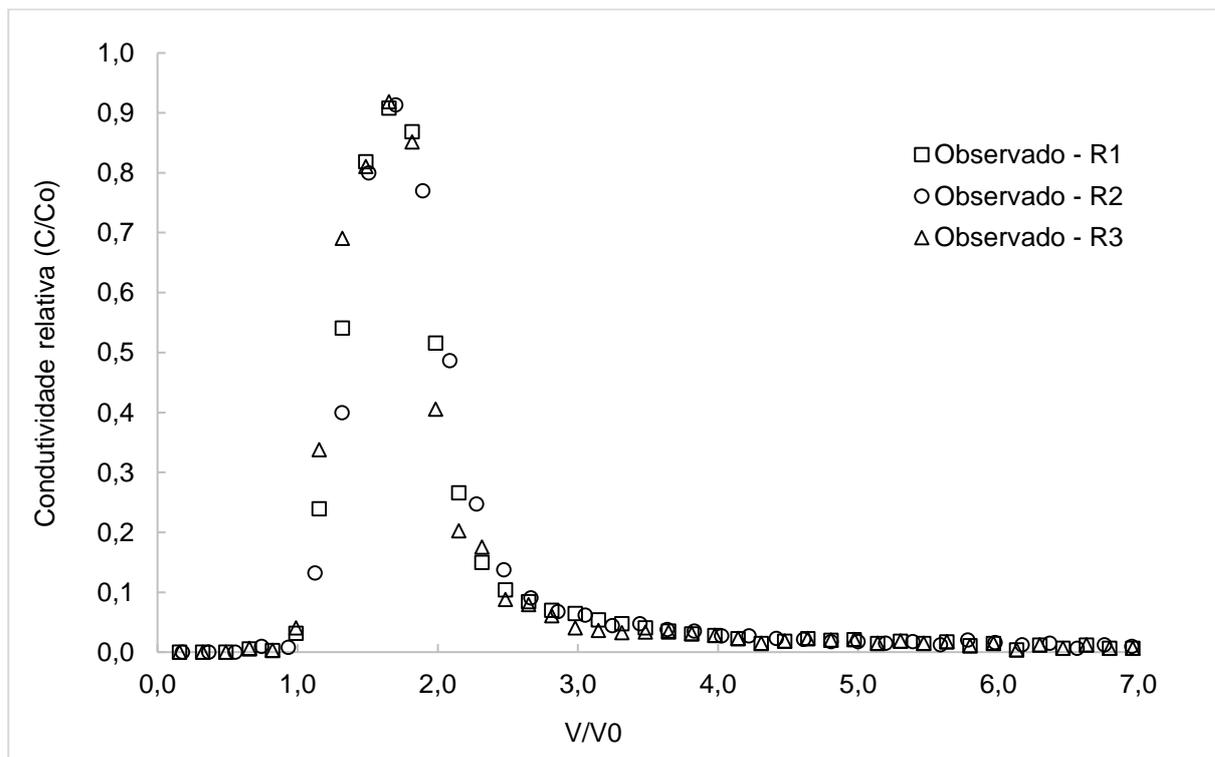
As curvas de eluição para RB5 para CM 1 e CM 2 são mostrados no Gráfico 7.

Gráfico 7 - Curvas de eluição experimentais de deslocamento de RB5 na vazão de $0,32 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ e concentração $25 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, para CM 1 (a) e CM 2 (b)

(a)



(b)



FONTE: A Autora, 2019

Pelo formato das curvas, percebe-se que são assimétricas, principalmente devido ao não equilíbrio químico e reatividade entre o corante e os solos, de modo que foram necessários cerca de 6 volumes de poros para restituição total das curvas para CM 1 e CM 2.

O pico de concentração relativa (C/Co) para CM 1 ficou entre 0,7 e 0,8 e para CM 2 foi de 0,9, aproximadamente. Esse menor pico de concentração para CM 1 corrobora com os resultados de batelada, onde a adsorção de CM 1 para o corante RB5 foi maior que de CM 2. Além disso, os picos das curvas ficaram deslocados para direita (eixo V/V_0) quando comparadas às curvas de eluição para o KBr, de modo que a reatividade do corante RB5 como os solos ocasionou um atraso no deslocamento do fluxo da solução.

Apesar da assimetria devido às caudas das curvas, tentou-se ajustar o modelo CDE aos dados experimentais para ambas camadas de solo, cujos parâmetros são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 - Parâmetros hidrodispersivos obtidos pelo ajuste ao modelo CDE a partir dos ensaios de deslocamento miscível da solução de RB5 na vazão de $0,32 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ para CM 1 e CM 2

Solo		D	R	R ²
CM 1	R1	2,361	1,887	0,970
	R2	2,05	1,717	0,958
	R3	2,453	1,691	0,940
	Média	2,288	1,765	0,956
	σ	0,211	0,106	0,015
	CM 2	R1	4,255	1,448
R2		5,121	1,711	0,991
R3		3,414	1,276	0,980
Média		4,263	1,478	0,986
σ		0,854	0,219	0,006

σ : desvio padrão para as 3 repetições

FONTE: A Autora, 2019

Conforme observa-se, os coeficientes de determinação para CM 1 em todas as repetições foram relativamente baixos, indicando a não aplicabilidade do modelo para

CM 1. Para CM 2, considerando o R^2 , o modelo CDE teoricamente se adequa, entretanto, por ser um composto reativo, uma melhor análise é permitida pelo ajuste ao modelo de não equilíbrio químico, que no presente estudo, será o modelo de dois sítios de sorção. Na Tabela 11 são apresentados os valores dos parâmetros para o modelo de dois sítios de sorção ajustados às curvas de eluição experimentais.

Tabela 11 - Parâmetros hidrodispersivos obtidos pelo ajuste ao modelo de dois sítios de sorção a partir dos ensaios de deslocamento miscível da solução de RB5 na vazão de $0,32 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ para os solos CM 1 e CM 2

Solo		D	R	β	ω	R^2
CM 1	R1	2,249	2,437	0,783	0,006	0,989
	R2	1,511	2,207	0,765	0,015	0,990
	R3	2,174	1,791	0,912	0,004	0,993
	Média	1,978	2,145	0,820	0,008	0,991
	σ	0,406	0,327	0,080	0,006	0,002
	CM 2	R1	2,556	1,434	0,880	0,012
R2		3,179	1,519	0,885	0,011	0,991
R3		3,008	1,331	0,865	0,024	0,995
Média		2,914	1,428	0,877	0,016	0,993
σ		0,322	0,094	0,010	0,007	0,002

σ : desvio padrão para as 3 repetições

FONTE: A Autora, 2019

O modelo de dois sítios de sorção obteve melhor ajuste aos dados das curvas de eluição experimentais para ambas camadas de solo em comparação ao modelo CDE conforme indicam os respectivos coeficientes de determinação (R^2). Além disso, os valores dos desvios padrões foram pequenos em relação à ordem de grandeza dos respectivos parâmetros.

Os valores encontrados para o modelo de dois sítios de sorção para o parâmetro R foram maiores que a unidade, apresentando 2,145 para CM 1 e 1,428 para CM 2, o que indica o retardo da saída da solução de RB5 pela interação com os solos. Para um solo com granulometria 85% de areia, 10% de silte e 5% de argila, semelhante a CM 1, Lazaridis e Keenan (2010) obtiveram um valor de R igual a 2,1, o que corrobora com os resultados do presente estudo.

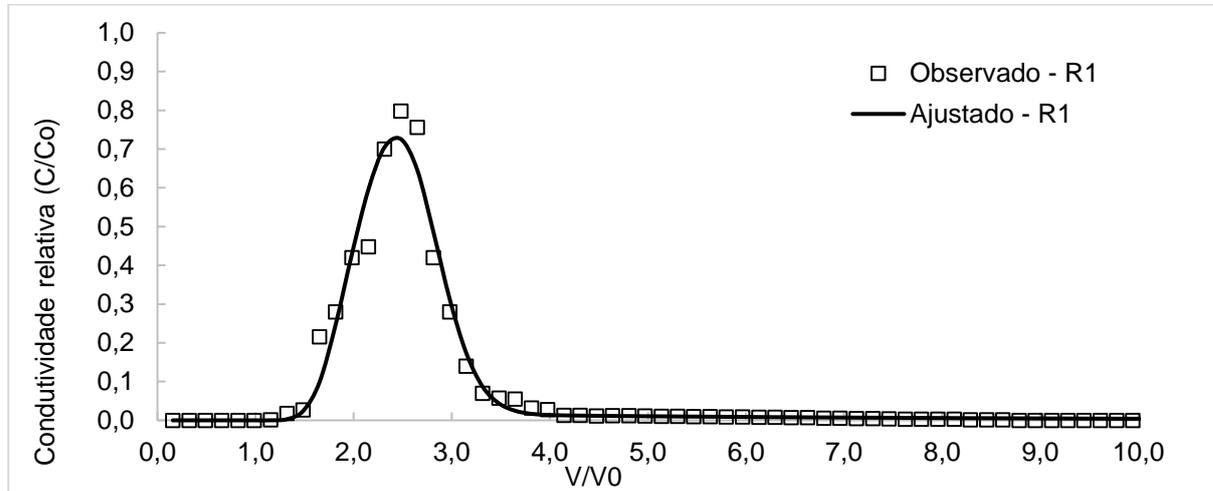
Além disso, destaca-se que o parâmetro R foi maior para CM 1 que para CM 2, confirmando a maior interação da solução de RB5 com essa camada superficial. O parâmetro D obtido para CM 1 foi de 1,978 e para CM 2 foi de 2,914, indicando para CM 2 uma maior mobilidade para o deslocamento da solução de RB5.

Radcliffe e Simunek (2010) destacam que valores de β menores que 1 podem indicar o não equilíbrio químico, conforme foi verificado para todas as repetições e ambas as camadas de solo, desse modo, a aplicação do modelo de dois sítios de sorção é coerente.

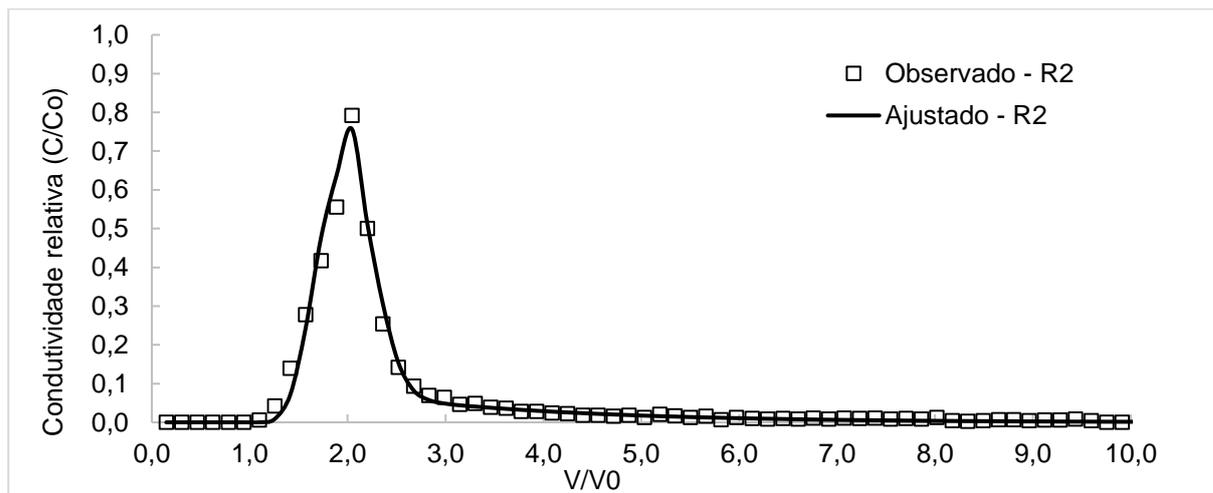
As curvas dos ajustes ao modelo de dois sítios de sorção para os dados experimentais de transporte de RB5 são mostradas nos Gráficos 8 e 9, para o solo CM 1 e CM 2, respectivamente.

Gráfico 8 - Curvas de eluição do RB5 ajustadas ao modelo dois sítios de sorção para CM 1 (a) R1, (b) R2 e (c) R3 na vazão de $0,32 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$

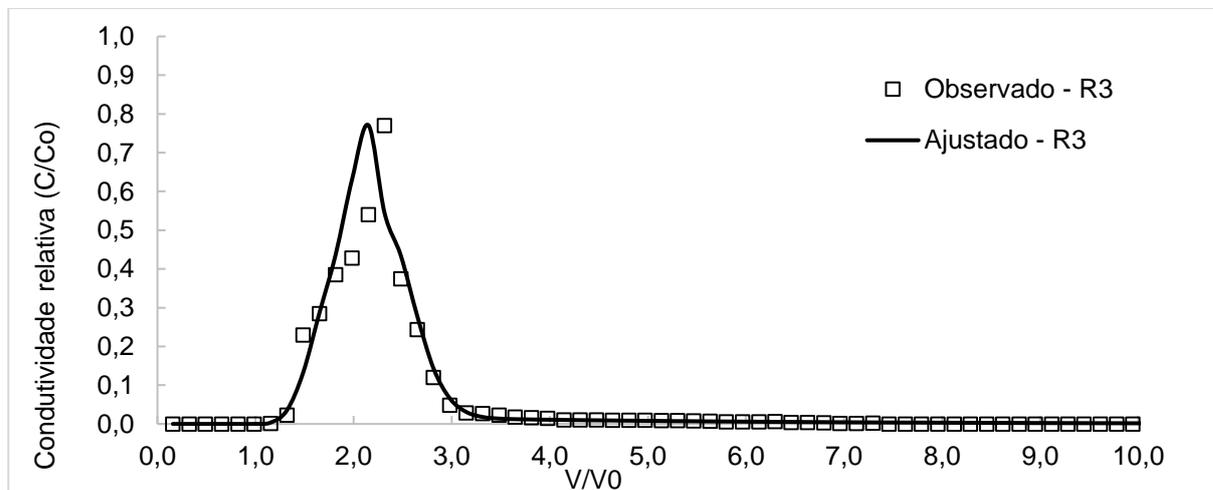
(a)



(b)



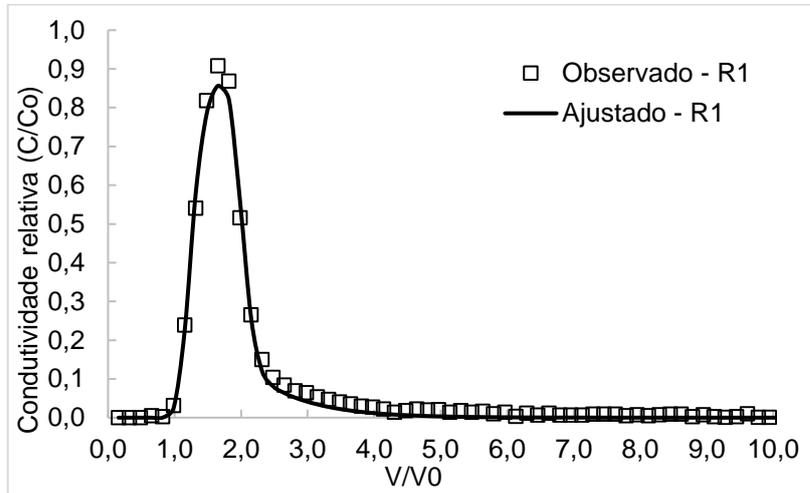
(c)



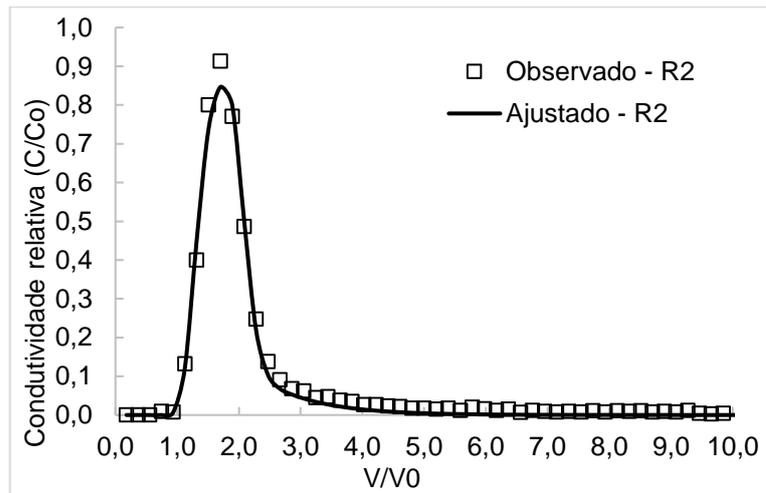
FONTE: A Autora, 2019

Gráfico 9 - Curvas de eluição do RB5 ajustadas ao modelo dois sítios de sorção para CM 2 (a) R1, (b) R2 e (c) R3 na vazão de $0,32 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$

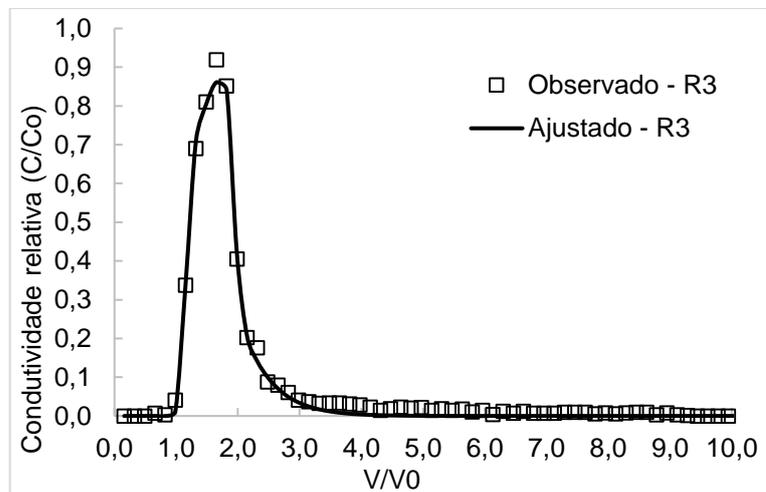
(a)



(b)



(c)



FONTE: A autora, 2019

O modelo de dois sítios de sorção se ajustou bem às curvas de eluição tanto para CM 1 quanto para CM 2, concordando bem com os pontos da calda para ambas as curvas de eluição. Um pequeno deslocamento em relação ao pico C/Co é verificado.

6 CONCLUSÕES

No presente estudo foram analisadas as interações físico-químicas e os mecanismos envolvidos entre o corante RB5 em duas camadas de um solo aluvionar do Alto do Capibaribe, no semiárido brasileiro.

O corante possui mais afinidade para camada superficial do solo quando comparada a camada inferior. A cinética de sorção foi melhor descrita pelo modelo pseudo-segunda ordem, entretanto, o modelo de pseudo-primeira ordem também ajustou bem os dados experimentais, o que pode indicar múltiplos processos envolvidos na sorção de RB5 com os solos.

As taxas de sorção encontradas pelo estudo cinético evidenciam a influência das características dos solos, como conteúdo orgânico e teor de argila, no processo de sorção de RB5.

As isotermas se mostram não lineares para ambas camadas de solo, com o modelo de Freundlich se ajustando satisfatoriamente aos dados experimentais. Os parâmetros para a isoterma confirmam a maior interação do RB5 com CM 1 do que com CM 2, indicando para a primeira camada, uma menor lixiviação quando comparado a camada inferior, a qual se mostra mais móvel para uma contaminação por RB5.

Essa diferença na capacidade de sorção para os solos demonstram a importância do estudo do solo como um meio heterogêneo, a partir do qual se tem diferentes comportamentos na dissipação de contaminantes.

Nos ensaios de transporte para o traçador não reativo foi verificada a presença de não-equilíbrio físico, indicado pelo melhor ajuste do modelo MIM, bem como uma exclusão iônica para camada inferior.

Para o contaminante no transporte em colunas foi verificado um não-equilíbrio químico para ambos os solos analisados, de modo que o modelo de dois sítios de sorção foi o que melhor representou o comportamento da mobilidade do corante RB5 para os solos analisados.

Tanto os resultados de batelada quanto de deslocamento miscível em colunas de solo confirmam a maior reatividade da solução de RB5 com CM 1 que com CM 2.

7 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão de trabalhos futuros:

- Realizar o estudo o ensaio de Batch com diferentes faixas de pH, a fim de verificar a influência desse importante parâmetro de sorção de corantes, no transporte do corante RB5.
- Realizar os estudos de batelada oluna com diferentes faixas de concentração de RB5, a fim de simular as diferentes condições do efluente têxtil em termos de concentração do corante;
- Estudar diferentes vazões para o ensaio de coluna, simulando diferentes condições de precipitação.

REFERÊNCIAS

- ABNT, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, **Análise Granulométrico – Rochas e Solos**. NBR 6502, 1995.
- ALBANIS, T. A. *et al.* REMOVAL OF DYES FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY ADSORPTION ON MIXTURES OF FLY ASH AND SOIL IN BATCH AND COLUMN TECHNIQUES. **Global Nest: the Int. J.**, v. 2, n. 3, p. 237-244, 2000.
- ALBUQUERQUE, M. G. E. *et al.* Biological sulphate reduction and redox mediator effects on azo dye decolourisation in anaerobic-aerobic sequencing batch reactors. **Enzyme And Microbial Technology**, v. 36, n. 5-6, p.790-799, 2005.
- ALCÂNTARA, M. R.; DALTIM, D. A. A Química do Processamento Têxtil. **Química Nova**: São Paulo v.19, n. 3, p. 320-330, 1996.
- ALEXANDRE, J. I. da S. **SORÇÃO DO CORANTE DB22 EM SOLO ALUVIONAR**. 2019. 87 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil e Ambiental, Núcleo de Tecnologia, Universidade Federal de Pernambuco, Caruaru, 2019.
- ALLAIRE-LEUNG, S. E.; GUPTA, S. C.; MONCRIEF, J. F.. Dye Adsorption in a Loam Soil as Influenced by Potassium Bromide. **Journal Of Environment Quality**, v. 28, n. 6, p.1831-1837, 1999.
- ANDRADE, B. A. de; ROCHA, R. de M.; MOURA, K. H. de L. DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL DA INDÚSTRIA TÊXTIL E DE CONFECÇÃO EM PERNAMBUCO: QUAL A INFLUÊNCIA DOS FATORES LOCACIONAIS? **Revista Economia e Desenvolvimento**, v. 15, n. 1, p.93-112, 2016.
- ASSIS, F. X. de. **TRANSPORTE E SORÇÃO DE IMAZAPIC EM SOLOS CULTIVADOS COM CANA-DE-AÇUCAR**. 2016. 66 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Engenharia Ambiental, Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, 2016.
- AZAR, F. *et al.* Degradation of Erioglaucine Dye Under γ -irradiation. **Procedia Chemistry**, v. 7, p.647-653, 2012.
- BACHRATÁ, M. *et al.* Sorption of Synthetic Dyes Onto River Sediments: A Laboratory Study. **Nova Biotechnologica Et Chimica**, v. 12, n. 1, p.12-29, 2013.
- BOURAIE, Mohamed El; DIN, Walaa Salah El. 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.
- BRAGA, R. A. P. *et al.* (Ed.). **ÁGUAS DE AREIAS**. Recife: Clã, 2016. 336 p.
- BRAGA, R. A. P. *et al.* **Gestão e educação socioambiental na Bacia do Capibaribe**. Recife: Clã, 2015. 140 p.

BUKALLAH, S; RAUF, M; ALALI, S. Removal of Methylene Blue from aqueous solution by adsorption on sand. **Dyes And Pigments**, v. 74, n. 1, p.85-87, 2007.

CALIMAN, A. *et al.* Sorption of Acid Yellow 23 from aqueous solutions onto soil. **Afinidad**, Barcelona, v. 544, p.465-473, nov. 2009.

CAPUTO, Homero Pinto. **MECÂNICA DOS SOLOS E SUAS APLICAÇÕES: Fundamentos**. 6. ed. Rio de Janeiro: Ltc, 1988. 234 p.

CARMO, A. I. do *et al.* Caracterização hidrodispersiva de dois solos da região irrigada do Vale do São Francisco. **Rev. bras. eng. agríc. ambient.**, Campina Grande, v. 14, n. 7, p. 698-704, 2010.

CARMO, A. I. do *et al.* Lixiviação de naftaleno em solos urbanos da região metropolitana do Recife, PE. **Rev. Bras. Ciênc. Solo**, Viçosa, v. 37, n. 5, p. 1415-1422, 2013.

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

CATANHO, M.; MALPASS, G. R. P.; MOTHEO, A. de J. Avaliação dos tratamentos eletroquímico e fotoeletroquímico na degradação de corantes têxteis. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 29, n. 5, p. 983-989, 2006.

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

CORREIA, R. C. *et al.* 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.

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

CUNICO, P; KUMAR, A.; FUNGARO, D. A. Adsorption of Dyes from Simulated Textile Wastewater onto Modified Nanozeolite from Coal Fly Ash. **Journal of Nanoscience and Nanoengineering**, v. 1, n. 3, p. 148-161, 2015.

DAS, B. M. **Fundamentos de ENGENHARIA GEOTÉCNICA**. 6. ed. São Paulo: Thomson Learning, 2007.

DAWODU, M.O.; AKPOMIE, K. G.. Evaluating the potential of a Nigerian soil as an adsorbent for tartrazine dye: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies. **Alexandria Engineering Journal**, v. 55, n. 4, p.3211-3218, dez. 2016.

DOJČINOVIĆ, B. *et al.* Decolorization of reactive black 5 using dielectric barrier discharge in the presence of inorganic salts. **Journal Of The Serbian Chemical Society**, v. 77, n. 4, p.535-548, 2012.

ELMOUBARKI, R. *et al.* Adsorption of textile dyes on raw and decanted Moroccan clays: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. **Water Resources And Industry**, v. 9, p.16-29, 2015.

EMBRAPA. Guia prático para interpretação de resultados de análises de solos. Embrapa Tabuleiros Costeiros: Aracaju, 2015. 13 p.

EMBRAPA. Serviço Nacional de Levantamento e Conservação do Solo. Manual de métodos de análise de solo. 2.ed. Rio de Janeiro, 1997. 212p.

ERRAIS, E. *et al.* Anionic RR120 dye adsorption onto raw clay: Surface properties and adsorption mechanism. **Colloids And Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 403, p.69-78, jun. 2012.

FERNÁNDEZ, Z. H. *et al.* EDXRF as an alternative method for multielement analysis of tropical soils and sediments. **Environmental Monitoring And Assessment**, [s.l.], v. 189, n. 9, p.1-9, 10 ago. 2017.

FERRERO, F.; PERIOLATTO, M.. Ultrasound for low temperature dyeing of wool with acid dye. **Ultrasonics Sonochemistry**, [s.l.], v. 19, n. 3, p.601-606, 2012.

FIL, B. A. *et al.* Investigation of adsorption of the dyestuff astrazon red violet 3rn (basic violet 16) on montmorillonite clay. **Brazilian Journal Of Chemical Engineering**, v. 31, n. 1, p.171-182, 2014.

FREUNDLICH, H; HELLER, W. The adsorption of cis- and trans-azobenzene, **J. Am. Chem. Soc.**, v. 61, p. 2228–2230. 1939.

GERMÁN-HEINS, J.; FLURY, M. Sorption of Brilliant Blue FCF in soils as affected by pH and ionic strength. **Geoderma**, v. 97, p. 87-101, 2000.

GILES, C. H. *et al.* Studies in adsorption. **J. Chem. Soc.**, p. 3973–3993, 1960.

GOMES, A. V. S.; COSTA, N. R. V.; MOHALLEM, N. D. S. Os Tecidos e a Nanotecnologia. **Química Nova Escola**, v. 34, n. 4, p.288-296, 2016.

GONDIM, M. V. S. **ESTUDO DAS TRANSFERÊNCIAS E TRANSFORMAÇÕES DO ANTIBIÓTICO SULFAMETOXAZOL EM SOLOS NO CONTEXTO TROPICAL E TEMPERADO**. 2014. 133 f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, CTG, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2014.

GUARATINI, C.I.; ZANONI, V. B. Corantes têxteis. **Quím. Nova**: São Paulo, v. 23, n. 1, p. 71-78, fev. 2000.

HILLEL, D. **Environmental Soil Physics**. San Diego, Academic Press, 1998, 771 p.

HO, Y. S.; MCKAY, G. The sorption of lead(ii) ions on peat. **Wat. Res.**, v. 33, p. 578-584. 1999.

INSA – Instituto Nacional do Semiárido. **Divisão Político Administrativa do Semiárido Brasileiro**. Disponível em:

<https://portal.insa.gov.br/images/imagensnoticias/2017/11/MAPA_POLITICO.pdf>
Acesso em: 18 fev. 2019.

JAYANTHY, V. *et al.* Phytoremediation of dye contaminated soil by *Leucaena leucocephala* (subabul) seed and growth assessment of *Vigna radiata* in the remediated soil. **Saudi Journal Of Biological Sciences**, [s.l.], v. 21, n. 4, p.324-333, 2014.

KAMRA, S. K. *et al.* Evaluating non-equilibrium solute transport in small soil columns. **Journal Of Contaminant Hydrology**, v. 48, n. 3-4, p.189-212, abr. 2001.

KETELSEN, H.; MEYER-WINDEL, S. Adsorption of brilliant blue FCF by soils. **Geoderma**, v. 90, p. 131–145, 1999.

KUNZ, A. *et al.* Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, [s.l.], v. 25, n. 1, p.78-82, fev. 2002.

LAGERGREN, S. On the theory of so-called adsorption dissolved substances. **Handlingar Band**, v. 24, p. 1-39. 1898.

LAL, R.; SHUKLA, M. K. **Principles of Soil Physics**. New York: Marcel Dekker, 2004. 682 p.

LAZARIDIS, N. K.; KEENAN, H. Chitosan beads as barriers to the transport of azo dye in soil column. **Journal Of Hazardous Materials**, v. 173, n. 1-3, p.144-150, 2010.

LEAL, C. S. M. **SOLUBILIDADE DE CORANTES AZO**. 2011. 81 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química Industrial, Universidade da Beira Interior, Covilhã, 2011.

LEMONS, R. C. de; SANTOS, R. D. dos. **MANUAL DE DESCRIÇÃO E COLETA DE SOLO NO CAMPO**. 3. ed. Campinas: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1996. 84 p.

LIBARDI, P. L. **Dinâmica da Água no Solo**. Piracicaba: Edusp, 2005. 335 p.

LIU, Ruixia *et al.* Sorption Behavior of Dye Compounds onto Natural Sediment of Qinghe River. **Journal Of Colloid And Interface Science**, v. 239, n. 2, p.475-482, 2001.

LUCENA, L. M. de. **ESTUDO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO COM O CARVÃO ATIVADO PROVENIENTE DO ENDOCARPO DE COCO (COCCUS NUCIFERA L.) PARA REMOÇÃO DE COR, DQO E TOXICIDADE DE EFLUENTE TÊXTIL**. 2018. 134 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental, Tecnologia Ambiental, Universidade Federal de Pernambuco, Caruaru, 2018.

LUCIO, D.; LAURENT, D.; ROGER, G. Adsorption of Remazol Black B Dye on Activated Carbon Felt. **Carbon - Sci. Technol**, p. 66-77, 2008.

MARTINS, J. M. F., MERMOUD, A. Transport of rimsulfuron and its metabolites in an alluvial soil. **Journal of Contaminant Hydrology**, 1998. 187–210 p.

MARTINS, J. M. F.; MERMOUD, A. Transport of rimsulfuron and its metabolites in an alluvial soil. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 33, p. 187-210. 1998.

MILFONT, M. L. *et al.* Caracterização hidrodispersiva de dois solos do Vale do Rio São Francisco. **Revista Brasileira de Ciências Agrárias**, Recife, v. 1, p.81-87, out. 2006.

MILFONT, M. L. *et al.* Reactivity of the Plant Growth Regulator Paclobutrazol (Cultar) with Two Tropical Soils of the Northeast Semiarid Region of Brazil. **Journal Of Environment Quality**, v. 37, n. 1, p.90, 2008a.

MILFONT, M. L. *et al.* Transporte do paclobutrazol em colunas de solos. **Rev. Bras. Ciênc. Solo**, Viçosa, v. 32, n. 5, p. 2165-2175. 2008b.

MON, J.; FLURY, M.; HARSH, J. B.. Sorption of four triarylmethane dyes in a sandy soil determined by batch and column experiments. **Geoderma**, v. 133, n. 3-4, p.217-224, ago. 2006.

MONTAGNER, Cassiana C.; VIDAL, Cristiane; ACAYABA, Raphael. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. **Química Nova**, p.1094-1110, 11 jul. 2017.

MORRIS, C.; MOONEY, S. J.; YOUNG, S. D. Sorption and desorption characteristics of the dye tracer, Brilliant Blue FCF, in sandy and clay soils. **Geoderma**, v. 146, n. 3-4, p.434-438, 2008.

MOURA, A. E. S. S. de *et al.* Determinação de Parâmetros Hidrodispersivos em Solos da Zona da Mata de Pernambuco. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v. 18, n. 3, p.109-115. 2013.

NOVY QUADRI, M. G. **TRANSFERTS DE SOLUTÉS DANS LES SOLS SATURÉS ET NON SATURÉS. APPLICATION AU PENTACHLOROPÉNOL.** TESE DE DOUTORADO. UNIVERSITÉ JOSEPH FOURIER. GRENOBLE, 1993. 175P.

PATEL U.; RUPARELIA J.P.; PATEL M. U. Electrocoagulation treatment of simulated floor-wash containing Reactive Black 5 using iron sacrificial anode. **Journal of Hazardous Materials**: 2011, p. 128-136.

PERNAMBUCO. **Plano Estadual de Recursos Hídricos de Pernambuco – PERH-PE.** Secretaria de Recursos Hídricos. Recife, 1999, 212 p.

PERNAMBUCO. Secretaria de Recursos Hídricos. **PLANO HIDROAMBIENTAL DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO CAPIBARIBE:** TOMO II - CENÁRIOS TENDENCIAIS E SUSTENTÁVEIS. Recife, 2010. 190p.

PREVEDELLO, C. L. **Física do solo com problemas resolvidos.** 2º ed. Curitiba, 474 p. 2015.

QU B. *et al.* Adsorption behavior of Azo Dye C. I. Acid Red 14 in aqueous solution on surface soils. **Journal of Environmental Sciences**, v. 20, p. 704-709, 2007.

RABELO, A. E. C. de G. da C. **RETENÇÃO E MOBILIDADE DA SULFADIAZINA EM UM ALUVIONAR DO ALTO DO CAPIBARIBE**. 2018. 76 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares, Departamento de Energia Nuclear, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2018.

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

RAI, P. K. *et al.* A critical review of ferrate(VI)-based remediation of soil and groundwater. **Environmental Research**, v. 160, p.420-448, 2018.

SANA, D.; JALILA, S. Combined effect of unsaturated soil condition and soil heterogeneity on methylene blue adsorption/desorption and transport in fixed bed column: Experimental and modeling analysis. **Journal Of King Saud University - Science**, v. 28, n. 4, p.308-317, out. 2016.

SAUVÉ, S.; DESROSIERS, M. A review of what is an emerging contaminant. **Chemistry Central Journal**, v. 8, n. 1, p.1-7, 2014.

SEBRAE. **ESTUDO ECONÔMICO DO ARRANJO PRODUTIVO LOCAL DE CONFECÇÕES DO AGRESTE PERNAMBUCANO, 2012**. Recife: Sebrae, 2013. 151 p.

SMARANDA, C. *et al.* Adsorption of organic pollutants onto a Romanian soil: Column dynamics and transport. **Process Safety And Environmental Protection**, v. 108, p.108-120, 2017.

SMARANDA, C.; GAVRILESCU, M.; BULGARIU, D. Studies on Sorption of Congo Red from Aqueous Solution onto Soil. **Int. J. Environ. Res.**, v. 5, n.1, p. 177-188, 2011.

STAGNARO, S. Martínez; VOLZONE, C.; HUCK, L.. Nanoclay as Adsorbent: Evaluation for Removing Dyes Used in the Textile Industry. **Procedia Materials Science**, v. 8, p.586-591, 2015.

STEFANAKIS, A. I.; BECKER, J. A.. A Review of Emerging Contaminants in Water. **Practice, Progress, And Proficiency In Sustainability**, p.55-80, 2015.

TORIDE, N. *et al.* **The CXTFIT code for estimating transport parameters from laboratory or field tracer experiments. Version 2.0**. Research Report, n. 137, U. S. Salinity Laboratory, USDA, ARS, Riverside, CA. 1995.

VAN GENUCHTEN, M. T., WIERENGA, P. J. Mass transfer studies in sorbing porous media. I. Analytical solutions. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.40, p.473-480, 1976.

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

ZEE, F. P. van der. **Anaerobic azo dye reduction**. 2002. 142 f. Doctoral Thesis. Wageningen University, Wageningen, 2002.