



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIA
DEPARTAMENTO DE ENERGIA NUCLEAR
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIAS ENERGÉTICAS E
NUCLEARES

ANA EMÍLIA CARVALHO DE GUSMÃO DA CUNHA RABELO

**RETENÇÃO E MOBILIDADE DA SULFADIAZINA EM UM ALUVIONAR DO
ALTO CAPIBARIBE**

Recife

2018

ANA EMÍLIA CARVALHO DE GUSMÃO DA CUNHA RABELO

**RETENÇÃO E MOBILIDADE DA SULFADIAZINA EM UM ALUVIONAR DO
ALTO CAPIBARIBE**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de mestre em Ciências.

Área de concentração: Aplicação de Radioisótopos na Agronomia e Meio-ambiente.

Orientador: Profº. Dr. Antônio Celso Dantas Antonino.

Coorientador: Profº. Dr. Artur Paiva Coutinho.

Recife

2018

Catálogo na fonte
Bibliotecário Carlos Moura, CRB-4 / 1502

- R114r Rabelo, Ana Emília Carvalho de Gusmão da Cunha.
Retenção e mobilidade da sulfadiazina em um aluvionar do Alto Capibaribe. / Ana Emília Carvalho de Gusmão da Cunha Rabelo. - Recife, 2018.
82 f. : il., figs., gráfs., tabs.
- Orientador: Prof. Dr. Antônio Celso Dantas Antonino.
Coorientador: Prof. Dr. Artur Paiva Coutinho.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares, 2018.
Inclui referências.
1. Engenharia nuclear. 2. Hydrus. 3. Fator de retardo. 4. Curva de eluição. 5. Isoterma de adsorção. 6. Contaminantes emergentes. I. Antonino, Antônio Celso Dantas, orientador. II. Coutinho, Artur Paiva, coorientador. III. Título.

CDD 621.48 (22. ed.)

UFPE
BDEN/2018-37

ANA EMÍLIA CARVALHO DE GUSMÃO DA CUNHA RABAELO

**RETENÇÃO E MOBILIDADE DA SULFADIAZINA EM UM ALUVIONAR DO
ALTO CAPIBARIBE**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de mestre em Ciências.

Aprovada em: 20/08/2018

BANCA EXAMINADORA

Profº. Dr. Antônio Celso Dantas Antonino (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Profº. Dr. Alfredo Ribeiro Neto (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Profª. Drª. Gilson Lima da Silva (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Profº. Dr. Marcus Metri Correia (Examinador Externo)
Universidade Federal de Pernambuco

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela minha família e colegas, que me incentivaram durante toda minha caminhada acadêmica, e pelas graças concedidas durante os momentos de dificuldades.

Ao meu orientador, Professor Antônio Celso Dantas Antonino, pelos incentivos, oportunidades e conhecimentos repassados. Pela ajuda para solucionar toda e qualquer questão burocrática, dando sempre conselhos construtivos.

Ao meu coorientador, o professor Artur Paiva Coutinho, pela amizade, paciência e por acreditar na minha capacidade científica, me influenciando na inscrição no programa de pós-graduação e na escolha do tema. Pelas ideias construtivas, livros e artigos sugeridos.

Aos colegas de pós-graduação do DEN pelo convívio, discussões construtivas e ajuda nos ensaios e burocracias: Rodrigo, Wellington, Paulo, Larissa Ribas, Larissa Fernandes, Bob, Vitor Hugo, Daniel, Angelim, Emídio, Dinho e Manu. Em especial a Tassia e Severino, que foram fundamentais na composição do texto. Ao técnico Maurício pelos finais de semana e feriados dedicados aos meus ensaios e ao seu filho, por me auxiliar nas pesagens do material e leituras no HPLC. Aos alunos de iniciação científica pela ajuda nos ensaios de laboratório.

Ao professor Rômulo pelo auxílio na importação dos coletores de fração. À Valmir e ao professor Schuler pelos ensinamentos e disponibilização do cromatógrafo. Aos Professores Marcelo Metri e André, por toda ajuda dispensada. À Fabiano pelo apoio na realização dos ensaios com o EDXRF e ao professor Elves pela disponibilização do equipamento.

À Fundação de Amparo à Ciência e Tecnologia de Pernambuco (Facepe) pelo auxílio à pesquisa, por meio da concessão da bolsa de mestrado (Processo nº IBPG - 1764 - 3.09/15).

Agradeço aos meus pais Maria Idalina Carvalho de Gusmão e Júlio da Cunha Rabelo Filho que me deram suporte financeiro e emocional. Ao meu irmão Júlio da Cunha Rabelo Neto e ao meu namorado Waldemar Voos, que me aturaram nos momentos de estresse. Aos meus avós Lauro Ribeiro de Gusmão (*in memoriam*) e Ana Rosa Costa Carvalho de Gusmão pela ajuda financeira para que eu obtivesse a melhor instrução educacional, pelo tempo dedicado e amor incondicional. Aos meus avós Júlio da Cunha Rabelo (*in memoriam*) e Maria Emília Gondim Rabelo (*in memoriam*) pelo amor e carinho. Aos meus tios e primos que vibram com minhas conquistas. As tias Ana Rosa e Luciana pelos cuidados e conselhos. E em especial ao meu padrinho, Lauro, que me mostrou que o mundo tem que ser explorado e a vida aproveitada com experiências multiculturais.

Agradeço a todos que de alguma forma contribuíram para realização deste trabalho.

RESUMO

O semiárido brasileiro é marcado por precipitações pluviométricas irregulares, com estiagens prolongadas e elevadas temperaturas. Isto dificulta o acúmulo de águas superficiais, ficando o acesso à água restrito aos aluviões existentes nos vales. Estes aluviões são utilizados para a pequena agricultura irrigada, pois apresentam um alto potencial para o desenvolvimento agrícola. O desenvolvimento agropecuário na região do Alto do Capibaribe desencadeia o uso intenso de antibióticos veterinários. Contudo, o organismo animal não absorve e nem metaboliza completamente este contaminante emergente, que alcança os solos agrícolas e favorece a deterioração da qualidade da água subterrânea. Desta forma, este trabalho tem por objetivo avaliar a retenção e mobilidade de um poluente emergente, a Sulfadiazina (SDZ), em um depósito aluvionar característico do alto do Capibaribe, no Agreste de Pernambuco. O ensaio de granulometria permitiu a determinação da classificação textural das camadas de solo. A camada de superfície apresentou a maior quantidade de partículas finas e matéria orgânica, sendo classificada como areia franca. A segunda camada foi classificada como areia. As análises de pH permitiram a verificação de pH alcalino na primeira camada, sendo maior em água que em KCl, o que ocorre devido a salinização do solo. Já a segunda camada se apresentou como ligeiramente ácida. Os ensaios de cinética de Batch demonstraram uma tendência para o equilíbrio após 40h. A cinética de sorção da SDZ foi melhor descrita com um modelo de segunda ordem e as isothermas de sorção foram mais bem ajustadas segundo o modelo de Freundlich. A sorção da SDZ foi baixa, sendo levemente maior na camada superficial, já que a interação da SDZ se mostrou preponderante com o teor de matéria orgânica. Os ensaios de deslocamento miscíveis em colunas de solos com KBr e SDZ foram executados à vazão de $0,250 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Os ajustes das curvas de eluição do KBr foram efetuados com o modelo CDE (Convecção- Dispersão) e as curvas de SDZ foram ajustadas com o modelo de 2 Sítios de Sorção, devido a verificação de um não equilíbrio químico no transporte da SDZ. Por fim, os resultados mostram que a SDZ oferece risco real de contaminação das águas subterrâneas, uma vez que a sua adsorção é baixa.

Palavras-chave: hydrus. fator de retardo. curva de eluição. isoterma de adsorção. contaminantes emergentes.

ABSTRACT

The Brazilian semi-arid region is marked by irregular rainfall, with prolonged droughts and high temperatures. This hinders the accumulation of surface waters. Then the water access is restricted to the alluvium in the valleys since this region is formed by a crystalline basement. These alluviums are used for small irrigated agriculture because they have a high potential for agricultural development. The agricultural development in the High Capibaribe region triggers the intense use of veterinary antibiotics. However, the animal organism does not fully absorb or metabolize this emerging contaminant. Therefore, the antibiotic reaches agricultural soils and promotes deterioration of groundwater quality. Thus, this work aims to evaluate the retention and mobility of an emerging pollutant, Sulfadiazine (SDZ), in a typical alluvial deposit of the High Capibaribe, in the Agreste of Pernambuco. The granulometry test allowed the determination of the soil layers textural classification. The surface layer presented the highest amount of fine particles and organic matter, being classified as loam sand. The second layer was classified as sand. The pH analysis allowed the verification of alkaline pH in the first layer, being the pH value higher in water than in KCl, this occurs due to salinization of the soil. The second layer was slightly acidic. Batch kinetics tests showed a tendency to equilibrium after 40 h. The SDZ sorption kinetics were better described with a second order model, and the sorption isotherms were better fitted according to the Freundlich model. SDZ sorption was low, being slightly higher in the superficial layer, since the interaction of the SDZ showed to be preponderant with the content of organic matter. The miscible displacement tests on soil columns with KBr and SDZ were run at a flow rate of $0.250 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. The adjustments of the KBr elution curves were performed with the CDE (Convection-Dispersion) model. The SDZ curves were adjusted with the Two Site-sorption model, due to the verification of a chemical non-equilibrium in the SDZ transport. Finally, the results show that SDZ offers a real risk of groundwater contamination due to its low adsorption.

Keywords: hydrus.delay factor. elution curve. adsorption isotherm.emerging contaminants.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Diagrama para determinar a classe textural do solo, proposto pela USDA e adaptado pela Sociedade Brasileira de Ciência do Solo	16
Figura 2 –	Semiárido brasileiro.....	19
Figura 3 –	Rota percorrida pelo antibiótico ao alcançar o solo.....	24
Figura 4 –	Equilíbrio de ionização, percentagem de ionização em pHs diferentes, estrutura química e propriedades selecionadas da sulfadiazina	27
Figura 5 –	Isotermas de adsorção da SPY (A, B e C) e STZ (A', B' e C') em Nanotubos de carbono de parede única (), Óxido de grafeno reduzido1 (), Óxido de grafeno reduzido 2 (), Nanotubos de carbono em multicamadas (), e grafite()	31
Figura 6 –	Curva de eluição da Sulfonamida	34
Figura 7 –	Mapa de localização de Brejo da Madre de Deus e Santa Cruz do Capibaribe.....	38
Figura 8 –	Posição da Bacia do Rio Capibaribe e suas Macrozonas Hidrológicas.....	39
Figura 9 –	Precipitação mensal total de Santa Cruz do Capibaribe e de Recife.....	40
Figura 10 –	Diagrama de atividades realizadas para desenvolvimento do trabalho	41
Figura 11 –	Perfil do solo.....	42
Figura 12 –	a) Sistemas de peneiras; b) Análise de sedimentação	43
Figura 13 –	Espectrômetro de fluorescência de raios-X por dispersão de energia, modelo EDX-720 da Shimadzu	46
Figura 14 –	Coluna usada nas análises do HPLC	48
Figura 15 –	Dispositivo experimental da caracterização hidrodispersiva das camadas heterogêneas	51
Figura 16 -	Trincheira para avaliação do perfil do depósito aluvionar	53

Figura 17 –	Distribuição granulométrica e classificação textural da camada 1 e 2	53
Figura 18 –	Resultados da curva analítica da SDZ	58
Figura 19 –	Ajustes de primeira e segunda ordem da cinética de sorção da SDZ para os solos das camadas 1 (a) e 2 (b)	58
Figura 20 -	Modelo de difusão intra-partícula aos dados de cinética da SDZ	59
Figura 21 -	Isotermas de sorção com ajuste segundo o modelo linear	61
Figura 22 -	Isotermas de sorção com os ajustes Linear, Freundlich e Langmuir para a camada 1	62
Figura 23 -	Isotermas de sorção com os ajustes Linear, Freundlich e Langmuir para a camada 2	63
Figura 24 -	Curvas de eluição do KBr para as camadas 1: a) R1; R2; R3; e camada 2: b) R1; R2; R3	64
Figura 25 -	Curvas de eluição do KBr ajustadas para o modelo de Convecção - Dispersão para a camada 1: a) R1; b) R2; c) R3; e camada 2: d)R1; e)R2; f)R3	66
Figura 26 -	Curvas de eluição da SDZ para as camadas 1: a) R1; R2; R3; e camada 2: b) R1; R2; R3	68
Figura 27 -	Curvas de eluição da SDZ ajustadas para o modelo de 2 Sítios de Sorção para a camadas 1: a) R1; b) R2; c) R3; e camada 2: d) R1; e) R2; f) R3	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Perfil de dispensação de antimicrobianos por classe, um ano antes e nos dois anos subsequentes à promulgação da RDC 44/2010	22
Tabela 2 –	Antibióticos veterinários mais comumente usados na indústria agropecuária.....	26
Tabela 3 –	Parâmetros específicos para quantificação de elementos químicos por EDXRF	47
Tabela 4 –	Distribuição do tamanho de partículas e classificação do solo	54
Tabela 5 –	Valores obtidos e certificados (mg kg ⁻¹) e suas respectivas incertezas expandidas em nível de 95% de confiança dos elementos químicos determinados nos materiais de referência.....	56
Tabela 6 –	Resumo dos parâmetros estatísticos dos ajustes de primeira e segunda ordem.....	59
Tabela 7 –	Valores das capacidades de sorção em equilíbrio, Se1 e Se2; das taxas constantes de sorção, k1, k2 e ki; e dos coeficientes de determinação, R ² , para ambos os solos.....	60
Tabela 8 –	Parâmetros de adsorção Linear, Freundlich e Langmuir.....	61
Tabela 9 –	Valores dos parâmetros determinados experimentalmente para os ensaios de deslocamento do KBr.....	64
Tabela 10 –	Parâmetros hidrodispersivos obtidos pelo ajuste CDE a partir dos ensaios de KBr para a vazão de 0,250 cm ³ .min ⁻¹	65
Tabela 11 –	Valores dos parâmetros determinados experimentalmente para os ensaios de deslocamento da SDZ.....	67
Tabela 12 –	Parâmetros hidrodispersivos obtidos pelo ajuste do modelo 2 Sítios de Sorção a partir dos ensaios de SDZ para a vazão de 0,250 cm ³ .min ⁻¹	68

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	OBJETIVOS	15
2.1	OBJETIVOS GERAIS.....	15
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	15
3	REVISÃO DE LITERATURA	16
3.1	O SOLO	16
3.2	CORPOS DE ÁGUA	17
3.3	ALUVIÕES NO NORDESTE DO BRASIL	18
3.4	ANTIBIÓTICOS	21
3.5	ANTIBIÓTICOS NO SOLO E EM CORPOS DE ÁGUA	22
3.5.1	A Sulfadiazina (SDZ)	26
3.5.2	Riscos de contaminação do solo e das águas subterrâneas pela SDZ	27
3.6	TRANSPORTE DE SOLUTOS	28
3.6.1	Sorção	28
3.6.2	Batch	30
3.6.2.1	Isoterma Linear	32
3.6.2.2	Isoterma de Freundlich	32
3.6.2.3	Isoterma de Langmuir	33
3.6.3	Colunas de solo para caracterização hidrodispersiva	33
3.6.3.1	Modelo de convecção-dispersão (cde)	35
3.6.3.2	Modelo de convecção - dispersão a duas frações de água (cde-mim)	35
3.6.3.3	Modelo de convecção - dispersão a dois sítios de sorção	36
4	MATERIAL E MÉTODO	38
4.1	CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO	38
4.2	DINÂMICA DAS ATIVIDADES	41
4.2.1	Ensaio de Campo	41
4.2.2	Ensaio de Laboratório	42
4.2.2.1	Análises físico-químicas	42

4.2.2.1.1	<i>Análise Granulométrica</i>	43
4.2.2.1.2	<i>pH em água e em KCL</i>	44
4.2.2.1.3	<i>Matéria orgânica</i>	44
4.2.2.1.4	<i>Superfície específica</i>	44
4.2.2.1.5	<i>Capacidade de troca catiônica</i>	45
4.2.2.1.6	<i>Densidade da partícula</i>	45
4.2.2.1.7	<i>Análise pelo EDXRF</i>	45
4.2.2.2	Ensaio de Batch	47
4.2.2.2.1	<i>Cinética de sorção</i>	48
4.2.2.2.2	<i>Isoterma de sorção</i>	50
4.2.2.3	Caracterização Hidrodispersiva	50
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
5.1	ANÁLISE FÍSICO - QUÍMICAS	53
5.2	ENSAIOS DE BATCH	57
5.3	ENSAIOS HIDRODISPERSIVOS	63
6	CONCLUSÃO	71
	REFERÊNCIAS	72

1 INTRODUÇÃO

De acordo com estudos da Organização das Nações Unidas (ONU, 2017), a população mundial era de cerca de 2,6 bilhões em 1950, atingindo 7,6 bilhões em 2017 e esta tende a chegar a 9,8 bilhões em 2050. Este aumento exponencial da população humana leva a uma demanda crescente por alimentos e água, propiciando, principalmente, um uso intenso das águas subterrâneas. Esse quadro pode desencadear o esgotamento de aquíferos, devido à sua sobreexploração para usos mais frequentes como a irrigação e o abastecimento humano. Segundo FAO (2011) as áreas cultiváveis aumentaram em 12% nos últimos 50 anos e neste mesmo período a área irrigada dobrou, sendo a agricultura responsável pelo uso de 70% da água retirada de aquíferos, riachos e lagos.

Os recursos hídricos subterrâneos representam a maior fonte de água doce disponível na terra para consumo humano. Compondo mais de 90% do total, sua extração descontrolada pode comprometer o balanço hidrológico da bacia hidrográfica. De acordo com Rebouças *et al.* (2002), praticamente as necessidades de mais de 50% da população mundial é suprida através das águas subterrâneas em algumas regiões áridas e semiáridas, sendo este o único recurso hídrico disponível para irrigação, abastecimentos humano e animal.

O semiárido brasileiro é uma região marcada por precipitações pluviométricas irregulares, com estiagens prolongadas e elevadas temperaturas, o que acarreta em taxas de evaporação maiores que as de precipitação. Isto dificulta o acúmulo de águas superficiais, onde os rios e riachos são naturalmente intermitentes, a exemplo do rio Capibaribe, onde as chuvas chegam a ser compatíveis com o mínimo detectado em áreas críticas do sertão (BRAGA *et al.*, 2016). Além disso, dado o embasamento cristalino da região semiárida, as possibilidades de encontrar água subterrânea de boa qualidade estão limitadas aos aluviões existentes nos vales.

A exploração dos aquíferos aluviais assume então uma grande importância no semiárido para a subsistência da população. Os aluviões são utilizados, dentre outros fins, para a pequena agricultura irrigada, já que apresentam um alto potencial para o desenvolvimento agrícola (GALVÃO *et al.*, 2013).

Os aluviões se caracterizam como depósitos de boa capacidade de acúmulo de águas e de fácil exploração, o que acarreta na vulnerabilidade do lençol (GALVÃO *et al.*, 2013). Assim, o uso de forma desregulada e sem controle efetivo dos recursos hídricos subterrâneos, além de gerar problemas de contaminação dos corpos de água, afeta a sua qualidade. Nesse contexto, os contaminantes emergentes têm assumido um papel negativo na deterioração da qualidade da água subterrânea (Duwig *et al.*, 2014; Berendonk *et al.*, 2015; Kivits *et al.*, 2018).

Os contaminantes emergentes são identificados em produtos farmacêuticos, de higiene pessoal, desinfetantes, cosméticos, corantes, pesticidas, detergentes de lavanderia e outros resíduos encontrados em concentrações mais baixas, em matrizes aquosas e sólidas, cada vez mais presentes no solo, nas águas superficial e subterrânea (KÜMMERER, 2010). Devido ao crescimento do seu uso tem desencadeando uma preocupação entre pesquisadores (MILFONT et al., 2008; SITTIG et al., 2014; XU et al., 2016).

Entre a gama de contaminantes emergentes, os antibióticos apresentam grande relevância, sendo, largamente utilizados para a prevenção de infecções bacterianas em seres humanos, auxiliando na melhoria dos pacientes, e em animais, aumentando a produção na pecuária e na avicultura. Contudo, os organismos humano e animal não absorvem e nem metabolizam completamente os antibióticos, alcançando os solos agrícolas por meio dos animais de pastagem ou uso de estrume ou lodo residual como fertilizante (JORGESEN e HALLING-SORENSE, 2000). Portanto, Aust et al. (2008); Hu et al. (2010); Li et al. (2011) atestaram a presença geral de um nível de antibióticos de $\mu\text{g kg}^{-1}$ para mg kg^{-1} no solo agrícola. Os antibióticos podem alcançar as águas subterrâneas, através do processo de infiltração ou pela interação com as águas superficiais e o solo. Dentre os antibióticos as sulfonamidas (SAs) são uma das principais classes mais utilizadas de antibióticos administrado na medicina veterinária (THIELE-BRUHN *et al.*, 2003), sendo encontradas a concentrações na ordem de ng l^{-1} para $\mu\text{g l}^{-1}$ em corpos de água (WEIGEL *et al.*, 2004; VIENO et al., 2005).

Thiele-Bruhn et al., (2004) verificaram que o comportamento dos fármacos no solo varia de acordo com a composição do solo, sua textura e quantidade de matéria orgânica, onde esta última pode melhorar a sorção das SAs dada a alta afinidade entre as SAs e o carbono orgânico natural. Em seu estudo eles compararam a sulfadiazina (SDZ), pertencente a classe das SAs, com outros antibióticos, tais como a tetraciclina e a fluoroquinolonas e observaram que essas substâncias tem um coeficiente de adsorção baixo, indicando uma boa solubilidade em água e alta mobilidade. Assim, a SDZ, possui uma baixa afinidade a sorção, formando resíduos não extraíveis no solo (ROSENDAHL et al., 2011; SITTIG et al., 2012; MÜLLER et al., 2013). Contudo, um avanço incompleto da SDZ foi observado em diversos estudos de transporte de contaminantes, onde foi raramente encontrada em colunas de lixiviados e estudos de plotagem, por ter sido grande parte retida na camada superior do solo (UNOLD et al., 2009; CHEN et al., 2013).

A retenção desempenha um papel preponderante no comportamento dos antibióticos, bem como na segurança do ambiente. Assim, a investigação da capacidade de adsorção e degradação de antibióticos, bem como de sua mobilidade, é de extrema importância, de forma

a fornecer informações sobre a mobilidade e distribuição dos antimicrobianos no meio ambiente e então permitir a estimativa dos riscos de contaminação das águas subterrâneas. Os experimentos de Batch e hidrodispersividade possibilitam a quantificação do equilíbrio de sorção, que é usualmente caracterizado pela isoterma de adsorção, e fatores de retenção (BÜRGLESER et al., 1993). Por isso, é necessário conhecer bem o ambiente em que a molécula está inserida a fim de melhor compreender a sua dinâmica no meio, bem como os mecanismos envolvidos (MILFONT et al., 2006).

A falta de informação no destino e transporte dos contaminantes emergentes, fazem com que seja difícil para agências reguladoras desenvolverem políticas que poderiam dar assistência ao gerenciamento desses no meio ambiente. Assim, modelos como o hydrus (ŠIMŮNEK et al., 2012) tem se mostrado importantes na determinação do fator de retardo (R_f) e do coeficiente de dispersão hidrodinâmica (D), além de outros parâmetros. Nesse sentido a modelagem numérica dos processos de transporte de contaminantes (soluto) é uma ferramenta fundamental para a estimativa dos parâmetros hidrodispersivos (PRÉDÉLUS et al., 2014; ŠYMUNEK et al. 2005). Além disso, são escassas as informações existentes para determinar o potencial dos contaminantes emergentes no meio ambiente ou seu risco para a saúde pública.

2 OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho foram divididos em gerais e específicos.

2.1 OBJETIVOS GERAIS

Avaliar a mobilidade e a retenção de um contaminante emergente, a sulfadiazina, em um depósito aluvionar característico do Alto Capibaribe, no Agreste de Pernambuco.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- i. Avaliar a dinâmica da sorção sulfadiazina por meio de ensaios de cinética e isotermas de Batch;
- ii. Analisar o transporte do traçador, o Brometo de Potássio (KBr), e da sulfadiazina por meio de ensaios de colunas de solos para caracterização hidrodispersiva;
- iii. Efetuar caracterização hidrodispersiva do transporte do KBr e da sulfadiazina avaliando o desempenho pelos modelos convecção dispersão simples (CDE) e dois sítios de sorção, respectivamente.

3 REVISÃO DE LITERATURA

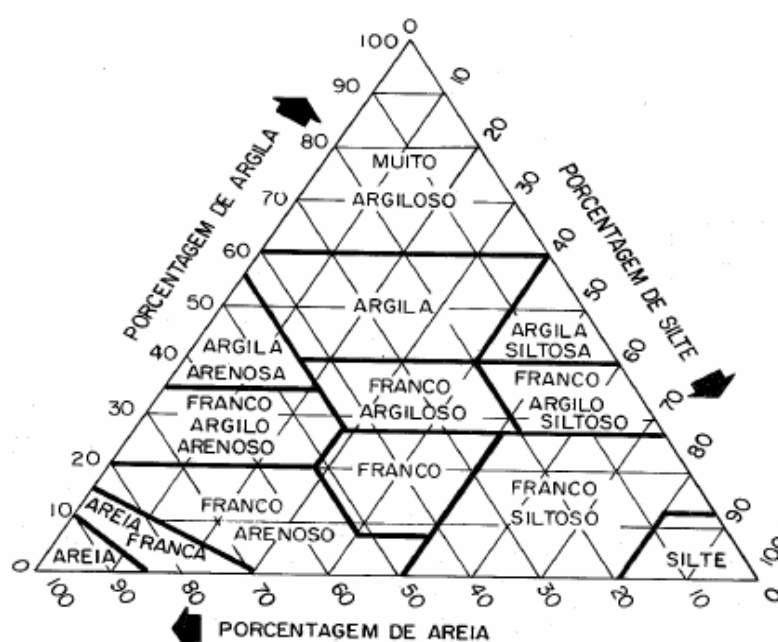
Os conceitos abordados neste trabalho são a seguir explanados, de acordo com a revisão bibliográfica pesquisada.

3.1 O SOLO

Segundo Musy e Soutier (1991), o solo é produto da alteração de rochas causada pelos agentes climático e biológicos, apresentando um sistema trifásico. A fase sólida, formada por partículas minerais e substâncias orgânicas, compõe a matriz do solo. A fase líquida é constituída pela água ou solução do solo e a fase gasosa pelo ar e pelo vapor de água. O solo é deste modo definido como um sistema poroso constituído por frações sólidas e volumes de vazios, que podem se preenchidos por frações líquidas e gasosas, (KLAR, 1984).

Os diferentes tipos de solos apresentam proporções diferentes de areia, silte e argila, que são as frações texturais. O termo textura está diretamente relacionado à distribuição das partículas do solo e ao seu tamanho. A designação que cada solo recebe quanto a sua textura leva a formação de diferentes classes texturais, as quais são apresentadas no diagrama triangular, na Figura 1.

Figura 1 - Diagrama para determinar a classe textural do solo, proposto pela USDA e adaptado pela Sociedade Brasileira de Ciência do Solo.



Fonte: REICHARDT e TIMM (2004).

Os solos também podem ser classificados quanto a sua origem, ou seja, residuais ou transportados. Os primeiros são provenientes da decomposição das rochas encontradas no local em que se formaram, estes estão normalmente situados nas regiões tropicais. Já os transportados têm suas características dependendo do agente transportador, entre estes se encontra os solos aluvionares. Os aluviões são resultantes do carreamento pela água, assim, sua constituição vai depender da velocidade das águas no momento da deposição, por isso estes podem ser encontrados tanto na textura arenosa quanto argilosa (Pinto, 2000).

A camada superficial é mais suscetível a perdas de elementos químicos por lavagens sucessivas com a água da chuva. A camada 2 é o mais suscetível ao ganho de elementos químicos provenientes da camada 1. No caso dos solos aluvionares, segundo Montenegro e Montenegro (2006) a primeira camada de até 30 cm de profundidade desempenha um papel importante na geração de lâminas de infiltração que podem interferir na salinidade do solo, já que os vales aluviais, devido às distribuições espaciais de suas características hidráulicas, são suscetíveis ao processo de acúmulo de sais.

3.2 CORPOS DE ÁGUA

A água representa uma das substâncias mais importantes da crosta terrestre, cobrindo em sua forma líquida e sólida mais de dois terços do planeta e constituindo a atmosfera na sua forma gasosa (REICHARDT e TIMM, 2004). Contudo, somente 100 mil km³, ou seja, 0,3 % do total de recursos de água estão disponíveis e pode ser utilizado pelo homem. Este volume, que está armazenado em lagos, flui nos rios e continentes e é a principal fonte de suprimento acrescido de águas subterrâneas (GLEICK, 1993).

A água é fator fundamental na produção vegetal, pois qualquer cultura consome grande volume de água em seu ciclo de desenvolvimento. Onde cerca de 98% desse volume, apenas passam pela planta, chegando à atmosfera pelo processo de transpiração (REICHARDT e TIMM, 2004). De acordo com Tundisi (2008), atualmente, na maioria dos países, a água consumida na agricultura corresponde à cerca de 70% da disponibilidade total. Os usos da água incluem uma excessiva utilização para irrigação a partir de águas subterrâneas.

Dependendo da região a precipitação pode ser totalmente vaporizada no seu trajeto em direção a superfície. Porém, ao cair no solo esta pode sofrer interceptação, infiltração e escoamento superficial. No sertão, as temperaturas médias ficam entre 23°C e 27°C e a pluviosidade varia entre 300 e 800 mm/ano. Os valores médios anuais das chuvas podem ocorrer num só mês ou se distribuir de forma irregular nos 3-5 meses do período chuvoso, com

coeficiente de variação superior a 45%. Esse coeficiente diminui gradativamente nas faixas mais úmidas, atingindo valores entre 15 e 20% nas áreas com pluviometria superior a 800 mm/ano (REBOUÇAS, 1973). Uma maior evapotranspiração aumenta a propensão à salinização, problema que tem assumido proporções assustadoras no semiárido brasileiro.

Além da salinização, outro problema que vem assolando as reservas dos aquíferos do semiárido é a contaminação das águas e, por conseguinte dos solos, por contaminantes emergentes. O plantio das culturas nas bordas do açude tende a agravar o problema. O excesso de água bombeada para irrigação volta à represa e, com ela, estão partículas de argila em suspensão e pesticidas e antibióticos.

A região Nordeste compreende dois contextos hidrogeológicos distintos, de extensões quase iguais: o domínio das rochas do substrato geológico cristalino Pré-cambriano, praticamente impermeáveis e sub-aflorantes; e o das rochas sedimentares, cujas idades vão do Siluriano ao Terciário, nas quais ocorrem importantes horizontes aquíferos (REBOUÇAS, 1997). Os aquíferos dessa área caracterizam-se pela forma descontínua de armazenamento. A água é armazenada em fendas/fraturas na rocha (aquífero fissural) e, em regiões de solos aluviais (aluvião) forma pequenos reservatórios, de qualidade não muito boa, sujeitos à exaustão devido à ação da evaporação e aos constantes bombeamentos realizados (FUNDAJ, 2002).

3.3 ALUVIÕES NO NORDESTE DO BRASIL

O semiárido brasileiro (SAB) representa 18,3% do território brasileiro, englobando os estados do Nordeste e o norte de Minas Gerais e tem aproximadamente 1.640.000 km² (FUNDAJ, 2002), (Figura 2). Esta região é caracterizada por secas periódicas e cheias frequentes dos rios intermitentes, solos arenosos, rasos, salinos e pobres em nutrientes essenciais ao desenvolvimento das plantas de vegetação de caatinga (REBOUÇAS, 1997).

Os solos aluviais sofrem perturbação física através de cheias e processos de erosão associada/sedimentação. Estes são sistemas novos, constituídos de materiais que tem sido perturbados ou transportados a escalas espaciais e temporais diferentes (AMOSSÉ et al. 2015).

Figura 2 - Semiárido brasileiro



Fonte: Instituto Nacional do Semiárido (INSA, 2014).

Conforme Cabral (2004), as regiões semiáridas apresentam índice de Aridez (IA) com valores entre 0,2 e 0,5. Esse fator expressa a relação entre valores médios anuais de precipitação (P) e a evapotranspiração potencial (ETP). Contudo essa classificação não leva em consideração a variabilidade anual das chuvas. Assim, devido à baixa precipitação e alta evapotranspiração essas regiões tem um alto déficit de água, o que pode às vezes causar baixa infiltração da água, levando a ameaça de aquíferos (MONTENEGRO e RAGAB, 2010). Sendo essas reservas de água subterrânea nos depósitos aluvionares uma fonte de água vital para a população que habita o SAB.

O SAB está predominantemente localizado sobre formações do tipo cristalino, com solos pouco profundos e de baixa capacidade de infiltração e armazenamento. A ocorrência de águas subterrâneas está limitada a fraturas e fissuras nas rochas e a zonas de aluviões dos rios, formados pela deposição de sedimentos fluviais e material erodido de encostas circunvizinhas, assim, as águas subterrâneas desse contexto tem alcance complementar limitado (REBOUCAS, 1997). Embora a capacidade de armazenamento desses aquíferos seja restrita, eles são facilmente recarregáveis pelo efeito da precipitação, assim os valores de recarga da água subterrânea em regiões que consistem de sedimentos aluvionares são altos, atingindo 136,5 mm em maio (COELHO et al., 2017). Com isso, a solução hídrica no domínio de rochas cristalinas

deverá ter por base o uso eficiente dos açudes. O monitoramento da água subterrânea é realizado através de poços rasos em aquíferos aluviais, e com drenos radiais. Pois, os aquíferos normalmente são arenosos e apresentam nível freático muito raso, condições que são favoráveis para a salinização do solo, por salinização secundária (ALBUQUERQUE et al., 2008).

Os aquíferos aluviais do Nordeste brasileiro vêm sendo utilizado dentre outros fins, para a pequena agricultura irrigada. Manchas aluvionares do nordeste brasileiro constituem fontes renováveis de recursos hídricos e alto potencial para o desenvolvimento agrícola em pequena escala. Reservatórios aluvionares tem alto potencial em captar e armazenar a água da chuva (MONTENEGRO et al., 1999). Então, nessas áreas, as quais uma agricultura produtiva só pode se desenvolver a custa da irrigação, a água armazenada nos aquíferos aluviais passa a ser principal fonte de suprimento (COSTA, 1984). Contudo, a prática de irrigação em área de domínio de aquíferos aluviais rasos, associada a condições climáticas e edáficas desfavoráveis, pode incorrer de impactos ambientais ao solo e a água subterrânea, ocasionando na concentração excessiva de sais. A retirada da água do perfil para satisfazer a demanda da atmosfera e da cultura pelo processo de evapotranspiração deixa os sais mais concentrados no perfil do solo (CABRAL et al., 2004).

A bacia do Capibaribe possui apenas 13,2% de sua área com vegetação arbórea nativa, formada por caatinga e vegetação remanescente dos Brejos de Altitude, sendo predominantemente antropizada e utilizada para a agricultura e pastos (BRAGA et al., 2015). Braga et al. (2015) identificou no semiárido Pernambucano duas Regiões de Desenvolvimento (RD) extremamente importantes, o agreste central e o agreste setentrional, as quais compreendem a área do rio Capibaribe. O primeiro, onde se localiza o município de Brejo da Madre de Deus, representa a segunda Região de Desenvolvimento (RD) economicamente mais importante de Pernambuco, onde a pecuária bovina de corte compõe o segundo maior rebanho do estado, a qual sofreu uma queda significativa durante o período de seca iniciado em 2011. Esta região também possui o maior efetivo de aves e produtos hortícolas, sendo ainda o segundo maior produtor de leite, ovos, feijão e tomate do estado de Pernambuco. No Agreste Setentrional, que se estende pela cidade de Santa Cruz do Capibaribe, as atividades de agropecuária mais importantes são a fruticultura, a caprino cultura e a pecuária de leite, terceiro maior produto agropecuário do estado.

3.4 ANTIBIÓTICOS

Os antibióticos foram introduzidos no final da década de 1930 e se difundiram largamente até os dias atuais, reduzindo significativamente o número de mortes por doenças infecciosas. A quantidade total anual de uso de antibióticos, incluindo medicamentos e antibióticos veterinários chegou a ordem de 10^5 toneladas mundialmente (WANG e TANG, 2010). Segundo Van Boeckel et al. (2014), entre os anos de 2000 e 2010, o consumo de antibióticos no mundo cresceu 36%, representando um aumento próximo de 76% nos países do BRICS (Brasil, Rússia, Índia, China e África do Sul). Foi possível concluir que este aumento de consumo nos BRICS não foi conduzido pelo crescimento demográfico, já que este foi de 33% para o período de 2000 - 2010. Também verificaram que em 2010 a Índia se apresentava como o maior consumidor, totalizando $12,9 \times 10^9$ doses, enquanto que a China apareceu em segundo lugar, com 10×10^9 doses, e os Estados Unidos, logo em seguida, com $6,8 \times 10^9$ doses. Conforme Yang et al. (2010), na China, a produção total de antibiótico em 2009 foi de aproximadamente 1.470.000t.

Van Boeckel et al. (2015) estimaram que o consumo total de antibióticos na produção animal de alimentos em todo o mundo foi de 63.151 t em 2010, sendo liderado pela China (23%), seguido pelos Estados Unidos (13%) e Brasil (9%), projetando um aumento de 67% até 2030 e irá possivelmente dobrar no Brasil, Rússia, Índia, China e África do Sul, chegando a ser sete vezes maior que a projeção de crescimento populacional para esses países. Nos Estados Unidos, por exemplo, o uso de antibióticos veterinários aumentou de 90 t em 1950 para 9.300 t em 1999 (AHI, 2002). Em fazendas industriais o uso alcançou 130.000 t em 2009 (USFDA, 2012).

De acordo com a Organização Mundial de Saúde (OMS) os antibióticos são usados inapropriadamente em países em desenvolvimento em até 60% dos casos de infecções respiratórias e em 40% dos casos de diarreia. Além disso, são prescritos de forma desnecessária em quase 50% dos casos (WHO, 2010). Em adição ao uso com prescrição formalizada que em muitos dos casos seria dispensável, ainda surgem os problemas provindos da automedicação.

No Brasil, a automedicação se apresenta como uma característica frequente, podendo conduzir a uma resistência antimicrobiana. De acordo com a OMS, esse uso desenfreado colaborou com o aparecimento de bactérias super-resistentes a esses medicamentos. Essas bactérias são geradas por mutações, propagação clonal ou transferência horizontal de genes de resistência. São resistentes aos antibióticos e capazes de se multiplicar em concentrações de antimicrobianos acima das doses clínicas, aumentando os custos hospitalares (KAPIL, 2005).

Em razão do uso desregulado de antibióticos por serem comercializados sem a necessidade de apresentação de uma receita médica ou, em casos que os mesmos não se faziam necessários, o Brasil passou a ter um controle mais rigoroso quanto a sua utilização. Deste modo, a Resolução RDC 44 de 26 de outubro de 2010 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) foi sancionada, a fim de restringir a venda de antibióticos no Brasil, exigindo uma análise mais criteriosa antes de os prescrever.

Estudo realizado por Ladeira et al. (2017) mostra que houve uma diminuição na dispensação de antibióticos pelas farmácias e drogarias nos anos que procederam a resolução, como pode ser visto na Tabela 1, a qual apresenta a quantidade de caixas dispensadas um ano antes e dois anos após a resolução.

Tabela 1 – Perfil de dispensação de antimicrobianos por classe, um ano antes e nos dois anos subsequentes à promulgação da RDC 44/2010

	29/10/2009 a 28/10/2010	29/10/2010 a 28/10/2011		29/10/2011 a 28/10/2012	
Classe de antibióticos	Caixas dispensadas	Caixas dispensadas	Proporção em relação ao período anterior	Caixas dispensadas	Proporção em relação ao período anterior
Penicilínicos	254	170	-33,1%	140	-17,6%
Quinolonas	146	109	-25,3%	95	-12,8%
Sulfamidas	121	93	-23,1%	78	-16,1%
Tetraciclinas	44	30	-31,8%	23	-23,3%

Fonte: Adaptado de Ladeira et al. (2017)

3.5 ANTIBIÓTICOS NO SOLO E EM CORPOS DE ÁGUA

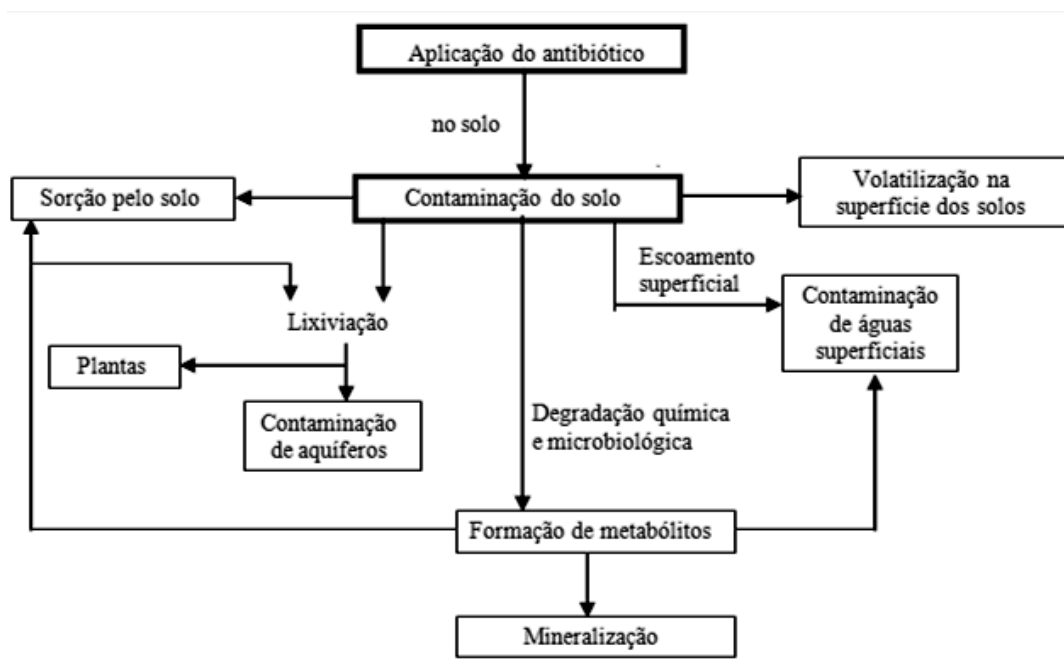
Alguns dos fatores que promovem a entrada de contaminantes fármacos no solo são: a) ausência de saneamento básico com o lançamento de efluentes domésticos em rios e diretamente no solo; b) fertilização com águas residuais; c) excreção metabólica na urina e fezes; d) transferência de dejetos sólidos para o solo, como fertilizantes. O contato desses contaminantes com o solo levam as minhocas, as quais estão inseridas na base de várias cadeias alimentares, a facilitar o movimento de substâncias químicas através de bioacumulação e

processos de bioamplificação (SHORE et al., 2014). Além disso, a textura e a estrutura do solo irá influenciar o comportamento dos contaminantes no solo.

Quanto a fonte de poluição hídrica, esta pode ser dividida em: pontual e difusa. Fonte pontual é quando há uma única fonte identificável, onde a origem pode ser localizada e calculada com modelos matemáticos (LAPWORTH et al., 2012). Efluentes industriais, de hospitais e de estações de tratamento de esgoto, assim como os tanques sépticos, são consideradas as principais formas de poluição pontual para o meio ambiente aquático (GLASSMEYER et al., 2005). Já a poluição difusa é difícil de identificar, tendo como exemplos o escoamento agrícola de restos animais e estrume, o escoamento urbano, de esgoto doméstico e as falhas nas estações de tratamento e sistema de esgoto. A poluição difusa tem, geralmente, uma baixa carga ambiental, pois tem alto potencial para atenuação natural no solo e na subsuperfície.

Quando um antibiótico entra em contato com o solo, parte de sua molécula pode sofrer volatilização, porém muito pequena, pois o antibiótico de uso veterinário tem no geral baixos potenciais de volatilização e as sulfonamidas apresentam uma pressão de vapor de $1,1 \times 10^{-11}$ a $3,6 \times 10^{-11}$ mmHg (REGINATO et al., 2010). Outra parcela pode escoar superficialmente e contaminar corpos d'água superficiais, e em alguns casos ser lixiviada e, conseqüentemente, contaminar aquíferos. Durante o transporte, o antibiótico pode ficar retido no solo, retardando ou até mesmo impedindo o seu movimento ao longo do perfil. Uma vez aprisionado ao solo, pode ficar sujeito à degradação química e/ou microbiológica, gerando metabólitos, algumas vezes até mais perigosos que a molécula original e, em alguns casos, chegar até a mineralização. Os mecanismos resultantes da interação antibiótico - solo são demonstrados na Figura 3 (MILFONT, 2006).

Figura 3 - Rota percorrida pelo antibiótico ao alcançar o solo



Fonte: Adaptado de MILFONT (2006).

Uma forma de amenizar as concentrações de fármacos nos corpos de água e no solo é um tratamento adequado do esgoto. Porém, apesar da sanção da Lei Federal 11.445/2007, a qual estabelece as diretrizes nacionais e a política federal para o saneamento, sob responsabilidade dos municípios, o Brasil não conta com uma rede de esgoto eficaz e a porcentagem de áreas servidas por saneamento básico ainda é bastante baixa. Esse quadro pode ser verificado através dos dados da Secretaria Nacional de Saneamento Ambiental do Ministério das Cidades e divulgados anualmente através do “Diagnóstico dos Serviços de Água e Esgotos”, os quais, com base nos dados do Sistema Nacional de Informação sobre Saneamento (SNIS), demonstraram que em 2013 apenas 39% dos esgotos gerados são atendidos por redes de esgotos. Além disso, dos esgotos coletados, somente, 69,4% são atendidos por redes de esgotos. Estes dados contaram com informações de 67% do total de municípios e 91,1% em relação à população urbana do Brasil.

Deste modo, o maior risco de introduzir antibióticos no meio ambiente é o desenvolvimento e a ampliação de patógenos resistentes, os quais podem se acumular no solo. Pois os antibióticos exercem seletividade na comunidade microbial resultando no desenvolvimento de bactérias e genes resistentes. O aumento da propagação dessas bactérias está ameaçando o alcance da medicina moderna e colocando a saúde humana e a segurança ecológica em risco (UDIKOVIC-KOLIC et al., 2014; BERENDONK et al., 2015). Além disso,

distúrbios no solo afetam a estrutura da comunidade de organismos, possibilitando que, contaminantes emergentes, ocasionem toxicidade aos nematoides (ANBALAGAN et al., 2013). Esse fato representa um risco para a saúde humana e animal, pois essa seleção genética de bactérias resistentes pode provocar efeitos imprevisíveis na evolução de toda a microesfera local, com consequências desconhecidas para a saúde humana e processos ecológicos (MARTINÉZ, 2009).

Antibióticos veterinários também podem reduzir as propriedades de degradação do solo para outras substâncias orgânicas. As bactérias resistentes se desenvolvem até mesmo em condições com concentrações abaixo do mínimo de concentração inibitória para alguns antibióticos, podendo ser originadas do sistema intestinal de humanos e animais de fazendas. Desta forma, a alta concentração de antibióticos em estrumes pode também estar associada ao aumento da presença de bactérias resistentes no meio ambiente, o que é uma grande preocupação de saúde pública, devido ao aumento da ocorrência de infecções clínicas associadas. (ASHBOLT et al., 2013; LUO et al., 2010).

Ao mesmo tempo, no cenário global atual, onde a prática da agricultura orgânica predomina, a aplicação direta de estrume funciona como uma das principais fontes de entrada de antibiótico no meio ambiente (TASHO e CHO, 2016). Os resíduos animais, fonte natural de bactérias, são identificados como um reservatório para transferência de vários plasmídeos resistentes à antibióticos no solo (BINH et al., 2008). De acordo com Tasho e Cho (2016), a entrada de estrume no solo pode ainda liberar potencialmente alguns bio-sólidos no meio ambiente. Ademais, nos vários antibióticos veterinários, as taxas de metabolização são bastante baixas (menores que 10%) promovendo a entrada e, posteriormente, o acúmulo desses no solo (KÜMMERER e HENNINGER, 2003). Chen et al. (2013) observaram uma retenção maior de antibióticos nos primeiros 20 cm do solo agrícola, quando irrigados com água de reuso.

Os fatores que colaboram para a possível persistência de antibióticos veterinários no meio ambiente são o tipo de solo, a umidade, a temperatura, as excreções animais, o conteúdo na matéria orgânica, o pH e radiação ultravioleta (UV), que afeta a degradação de moléculas e leva ao início de transformações abióticas (KIM et al., 2011). Outro indicador importante de persistência é a meia vida dos contaminantes emergentes no solo ou na água, a qual pode variar de alguns dias (*chloramphenicol*, *ceftiofur*) até valores altos como, 300 dias (*oxytetracycline*, *sarafloxacin*) (TASHO e CHO, 2016). As baixas temperaturas são também um agravante, pois reduzem a taxa de degradação de antibióticos.

São vários os antibióticos veterinários utilizados na pecuária, onde a dosagem de uso destes na alimentação animal pode variar de 3 a 220 g.mg⁻¹ e, principalmente, de acordo com

o tipo e tamanho do animal (KUMAR et al., 2005). Na Tabela 2 são demonstrados alguns destes fármacos, juntamente com a respectiva classe e seu efeito no desenvolvimento animal.

Tabela 2 - Antibióticos veterinários mais comumente usados na indústria agropecuária

Droga	Classe	Efeito
Oxitetraciclina ^{d e}	Tetraciclina	Promotor do crescimento em bovinos, medicina veterinária
Clortetraciclina ^{a b e}	Tetraciclina	Promotor do crescimento em bovinos, medicina veterinária
Penicilina ^e	β -Lactâmicos	Tratamento e prevenção de doenças, melhoria do crescimento
Sulfametazina ^{a b g}	Sulfonamida	Tratamento de doenças
Neomicina ^{d e f}	Aminoglicosídeo	Tratamento e controle de enterite bacteriana
Monensina ^{a e}	Ionóforo	Aumenta a taxa de conversão alimentar, ganho de peso em bovinos e ovinos
Tylosin ^{a d}	Macrólido	Tratamento de doenças, melhoria do crescimento em alguns casos
Virginiamicina ^a	Peptide	Promove o crescimento de avicultura
Bacitracina ^{d e}	Peptidomiméticos	Promove o crescimento de avicultura
Sulfadiazina ^h	Sulfanamidas	tratamento das infecções gonocócicas, estafilocócicas, estreptocócicas e meningocócicas

Fonte: KANG et al. (2013); ^b KUMAR et al. (2004, 2005); ^c BUTTAYE et al. (2003); ^d DE LIGUORO et al. (2003); ^e WEBB e FONTENOT (1975); ^f EMA (2014); ^g SEO et al. (2010); ^h Anvisa (2018); adaptado de TASHO e CHO (2016).

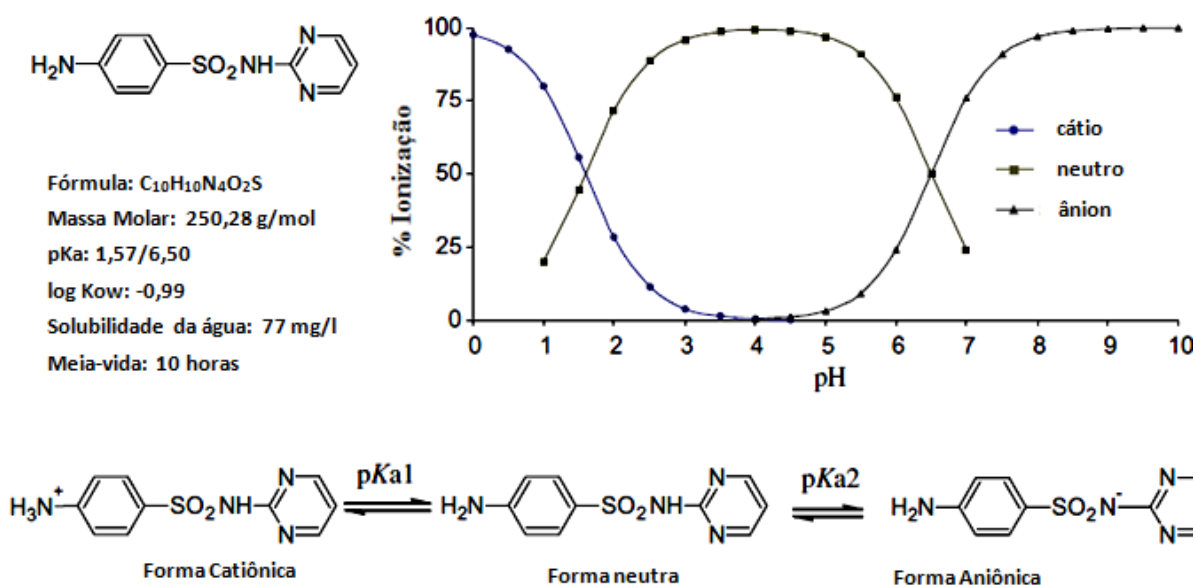
3.5.1 A Sulfadiazina (SDZ)

A Sulfadiazina (SDZ) pertence ao grupo dos antibióticos sulfanamidas, sendo um antibiótico frequentemente utilizado no tratamento de infecções animais. Ela é classificada como um contaminante emergente constituído por 4-amino-N-pirimidina-2-il-benzeno sulfonamida. Sua fórmula molecular é $C_{10}H_{10}N_4O_2S$ e passa por diversos processos de transformação, no qual o composto original pode ser inativado (*acetylation*) e transformado em

um estado menos tóxico (*hydroxylation*), ou em um metabólito mais polar e de massa molecular menor (SITTIG et al., 2014). A sua maior parte da SDZ, cerca de 50%, é excretada como composto principal e uma fração menor como conjugado do acetil (LAMSHÖFT et al., 2007).

A SDZ é um composto levemente hidrófilo com baixa afinidade de sorção que forma resíduos não extratíveis no solo (MÜLLER et al., 2013; ROSENDAHL et al., 2011; SITTIG et al., 2012). As constantes de ionização de pKa1 e pKa2 como indicando a natureza anfotérica da SDZ, o que pode ser verificada pelo equilíbrio de ionização, assim como as propriedades da SDZ (SUKUL et al., 2008) são demonstradas na Figura 4.

Figura 4 - Equilíbrio de ionização, percentagem de ionização em pHs diferentes, estrutura química e propriedades selecionadas da sulfadiazina



Fonte: adaptado de SUKUL et al. (2008).

3.5.2 Riscos de contaminação do solo e das águas subterrâneas pela SDZ

Os antibióticos estão presentes no solo, de forma que este passou a ser um *habitat* natural para essas substâncias. Walsh et al. (2011) relataram que, em diversos solos, frequentemente é detectada a existência de genes que conferem resistência à sulfonamida. Sendo verificado que a abundância destes genes nos tipos sul I e sul II foi muito maior em solos irrigados com água de reuso, quando comparados com solos não irrigados. Posteriormente,

Chen et al. (2016) detectaram frequências gerais de sulfadiazina (SDZ) acima de 50%, em 97,6% das amostras analisadas.

Além disso, as sulfonamidas são constantes nos cursos de água, já que as ETEs não possuem tratamento eficaz para eliminar tais substâncias e estes antibióticos podem ser transportados do solo para os aquíferos, facilitando a contaminação das águas superficiais e subterrâneas. Em estudo realizado por Duwig et al. (2014) com uma sulfonamida, em cinco pontos de uma bacia hidrográfica, foram encontrados genes resistentes a tal antibiótico em todas as localizações, até mesmo nas mais afastadas da fonte. Neste caso, o tipo *sul1* foi o que se apresentou em maior frequência. Porém, os genes *sul2* e *sul3* também podem mais minimamente mediar esta resistência, estando o *sul2* normalmente localizado em plasmídeos e o *sul3* associado a integrons de classe 1, ou seja, quando há a ausência de *sul1* (ANTUNES et al., 2005; WANNAPRASAT et al., 2011).

A SDZ foi caracterizada por uma rápida dissipação depois de aplicado no solo, como não pode ser detectado na amostra de solo tratada com estrume SDZ - contaminantes (MARTINEZ-CARBALLO et al., 2007). Essa dissipação não é necessariamente equivalente a uma rápida transformação ou biodegradação, já que em outros estudos o SDZ mostrou uma baixa taxa de mineralização (KREUZIG et al., 2003) e uma forte tendência em formar resíduos não-extrativos na camada mais superior do solo. Possíveis razões para a rápida dissipação do SDZ comparado com outras substâncias são a rápida degradação ou transformação, forte sorção em frações não extraíveis do solo ou a baixa eficiência de extração do solo para análise.

3.6 TRANSPORTE DE SOLUTOS

A água possibilita o transporte de solutos no solo através do fluxo de massa. Eles também podem interagir com a matriz do solo através dos processos físicos e químicos, estando assim propícios a processos de perdas e ganhos, como a sorção e as transformações químicas e ou biológicas.

3.6.1 Sorção

No processo de sorção pode ocorrer adsorção, quando o soluto fica retido no meio, e dessorção, pois a substância química tem a capacidade de mover-se com a fase móvel.

A sorção e a fixação de diferentes antibióticos veterinários nas partículas do solo dependem das propriedades físico-química dos antibióticos, prevalecendo condições

climáticas, tipo de solo, conteúdo e qualidade da matéria orgânica e outros fatores do meio ambiente (DORETTO e RATH, 2013). O coeficiente de adsorção da sulfonamida é função da textura e da matéria orgânica natural (GAO e PERDERSEN, 2005). A adsorção das sulfonamidas tendem a aumentar com a capacidade de troca catiônicas (CTC) do solo (MASZKOWSKA et al., 2015).

Antibióticos diferentes tem afinidade de adsorção diferente para a fase sólida, dependendo do valor do seu Coeficiente de Sorção (K_d), o qual determina a sua mobilidade no meio ambiente. A mobilidade no solo, determinada pelo Fator de Retardo (R_f) é um indicador do potencial do antibiótico veterinário para se mover pelo solo em direção a zona saturada, sendo importante para avaliar a sua vulnerabilidade (TASHO e CHO, 2016).

Para compostos orgânicos ácidos, como a sulfonamida, a sorção dependente de pH também é importante para explicar o transporte e distribuição na interface solo-água (TÜLP et al., 2009; BRONNER e GOSS, 2010). Dado que os antibióticos são compostos orgânicos iônicos, a adsorção não depende apenas de polaridade e solubilidade em água, mas também do pH do solo, que também afeta a ionização de antibióticos (DING et al., 2016). Thiele-Bruhn et al. (2004) verificaram também a dependência da adsorção com o pH, onde esta varia com a fração de sulfonamida não dissociada. Além disso, segundo este estudo, o pH também influencia na estrutura molecular e nas propriedades físico-químicas das sulfonamidas. Deste modo existe toda uma preocupação em se estudar a sorção aplicando uma variação do pH.

Pan et al. (2016) calcularam o fator de retardo (R_f) para quatro antibióticos, afim de estimar o seu tempo de transferência no solo. O valor R_f da sulfametrazina, a qual também compõe a família das sulfas, foi relativamente baixo. Isso sugere que a sulfametrazina apresenta pequena adsorção no solo, o que, substancialmente diminui a sua resistência à interações.

Em termos de análise de diferentes solos, ao se adicionar estrume a estes, Sukul et al. (2008) verificaram, em cinco solos distintos, que a dessorção diminuiu com tal aplicação. Isto mostra então que é importante verificar a retenção de SDZ ao se aplicar estrumes ao solo, pois foi constatado que a SDZ tem um potencial de atingir as águas subterrâneas, porém, que a adição de matéria orgânica ao solo pode reduzir os riscos de contaminação tanto das águas subterrâneas quanto das superficiais. Em contrapartida, Doretto e Rath (2013) verificaram que a SDZ tem uma adsorção maior em solos com alto conteúdo de carbono orgânico e argila.

3.6.2 Batch

Integrando o modelo de primeira ordem (Equação 1) para os limites $t = 0$ a $t = t$ e $S_t = 0$ a $S_t = S_t$ é possível representar matematicamente a cinética de sorção na sua forma integrada (Equação 2) (YANEVA e KOUMANOVA, 2006).

$$\frac{dS_t}{dt} = k_1(S_{e1} - S_t) \quad (1)$$

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

sendo S_{e1} e S_t as capacidades de sorção em equilíbrio (cinética de primeira ordem) e no tempo t respectivamente [$M.M^{-1}$] e k_1 a taxa constante de sorção de primeira ordem [T^{-1}], que é na sua forma integrada obtida por meio da regressão linear entre $\log(S_{e1} - S_t)$ e t .

Para o modelo de segunda ordem a taxa de sorção pode ser descrita pela Equação 3 e a forma integrada aplicando-se os limites $t = 0$ a $t = t$ e $S_t = 0$ a $S_t = S_t$ pela Equação 4 (YANEVA e KOUMANOVA, 2006).

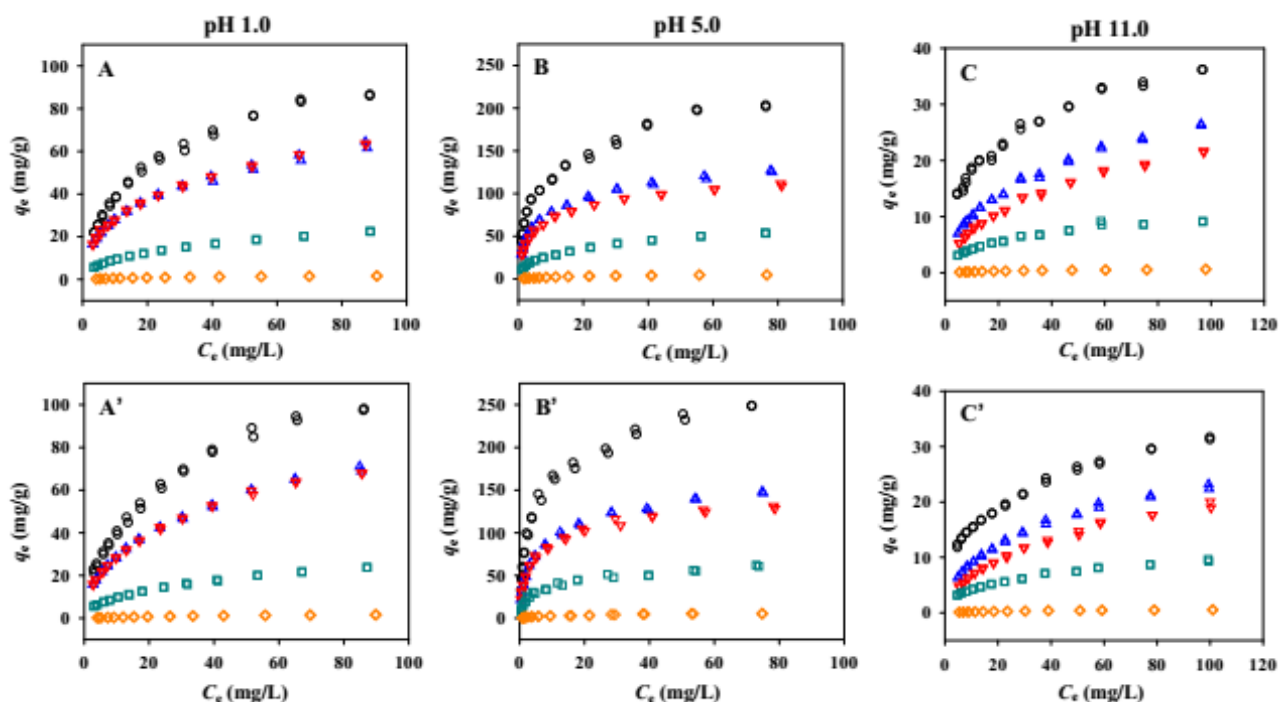
$$\frac{dS_t}{dt} = k_2(S_{e2} - S_t)^2 \quad (3)$$

$$\frac{1}{S_{e2} - S_t} = \frac{1}{S_{e2}} + k_2 t \quad (4)$$

sendo S_{e2} e S_t as capacidades de sorção em equilíbrio (cinética de segunda ordem) e no tempo t , respectivamente [$M.M^{-1}$] e k_2 a taxa constante de sorção de segunda ordem [$M.M^{-1}.T^{-1}$]. Onde a taxa de difusão intra-partícula pode ser definida como $S_t = k_i t^{0,5}$ (YANEVA e KOUMANOVA, 2006), sendo k_i a taxa constante de difusão intra-partícula [$M.M^{-1}.T^{-1}$].

Os modelos não lineares mais comuns e utilizados para ajuste de dados da isoterma de adsorção são os propostos por Freundlich e Langmuir, os quais foram usados por Liu et al. (2016) em seu estudo de adsorção de duas SAs por dois óxidos. Estudos anteriores revelaram que o pH podia afetar significativamente a adsorção de químicos orgânicos ionizáveis por adsorventes carbônicos (LIU et al., 2014; YU et al., 2015). Para verificar tal fim, Liu et al. (2016) realizaram um estudo da adsorção de sulfapiridina (SPY) e sulfatiazol (STZ) em três pHs através de análises de Batch, como pode ser visto na Figura 5. Esta adsorção seguiu uma ordem de $\text{pH } 5.0 > \text{pH } 1.0 > \text{pH } 11.0$. Deste modo, os resultados indicaram que os adsorventes possuem a maior adsorção para as moléculas neutras seguido pelas espécies de SPY e STZ carregadas positivamente e negativamente.

Figura 5 - Isotermas de adsorção da SPY (A, B e C) e STZ (A', B' e C') em Nanotubos de carbono de parede única (○), Óxido de grafeno reduzido1 (△), Óxido de grafeno reduzido 2 (▽), Nanotubos de carbono em multicamadas (□), e grafite(◇).



Fonte: LIU et al. (2016).

Park e Huwe (2016) investigaram os efeitos do pH nas características de adsorção. Os parâmetros de sorção baseados na isoterma de Freundlich foram estimados pelo método de regressão não-linear. Dentro do alcance de pH 4.0 e 8.0, o coeficiente de adsorção (K_d) demonstra ser fortemente dependente do pH, o que significa que dentre os antibióticos escolhidos, as sulfonamidas foram adsorvidas facilmente pelos materiais do solo em baixo pH

de solução aquosa. A reação da sorção foi consistente com as mudanças nas frações de antibióticos sulfonamidas ionizados, desde que eles transformem de sua espécie catiônica para neutro e espécie aniônica com aumento de pH. Formas carregadas positivas e neutras são eletrostaticamente ligadas a superfície do solo mineral carregada negativamente. A presença de matéria orgânica no solo pode causar também a sorção dependente do pH. Ainda de acordo com Park e Huwe (2016), as isotermas de adsorção da sulfadimetoxina e dos traçadores se apresentaram como não-linear e bem ajustadas com a isoterma de Freundlich.

3.6.2.1 Isoterma Linear

Frequentemente a isoterma de adsorção de poluentes orgânicos no solo pode ser considerada linear representadas pela Equação 5.

$$S = K_D C_e \quad (5)$$

sendo S a fração adsorvida [$M.M^{-1}$], C_e a concentração remanescente na solução em equilíbrio [$M.L^{-3}$] e K_D é o coeficiente de partição solo-solução [$L^3.M^{-1}$].

A sorção foi avaliada por meio da estimativa do coeficiente de partição (K_D) calculado através da relação entre a concentração do antibiótico em solução e aquela sorvida ao solo.

O teor de carbono orgânico do solo é um importante atributo para predizer a capacidade de adsorção, pois, o coeficiente de adsorção uma vez normalizado pelo teor de matéria orgânica, passa a ter valores independentes do tipo de solo, já que a quantidade de matéria orgânica é altamente variável entre os solos (WAGENET, 1990; OLIVEIRA, 2009). Assim é possível calcular o Coeficiente de sorção normalizado para o teor de carbono orgânico (K_{oc}) através da Equação 6.

$$K_{oc} = K_D \frac{100}{\%OC} \quad (6)$$

onde K_{oc} é teor de carbono orgânico; OC é o carbono orgânico, calculado por: $\%OM / \%OC=1,724$, sendo OM a matéria orgânica; K_D é o coeficiente de partição.

3.6.2.2 Isoterma de Freundlich

O modelo de Freundlich foi um dos primeiros a equacionar a relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do corante na solução, considerando energias superficiais heterogêneas. A equação de Freundlich descreve fenômenos de adsorção e

quantifica o conteúdo de íons presentes no solo (VALLADARES et al., 1998), sendo expressa pela Equação 7.

$$S = K_F C_{eq}^n \quad (7)$$

onde: S é a quantidade de substâncias adsorvida (mg g^{-1}); C_{eq} é a concentração em equilíbrio na solução (mg L^{-1}); K_F é o coeficiente de adsorção de Freundlich (L mg^{-1}); e n indica, qualitativamente, a reatividade dos sítios de ligação do solo.

Em análise realizada por Doretto e Rath (2013) foi verificado que um baixo valor de K_F indica que a SDZ é móvel no solo e que a adsorção desta foi maior nas argilas do que nas areias.

3.6.2.3 Isoterma de Langmuir

O modelo de Langmuir é muito usado para descrever a adsorção específica de ânions em solos e leva em consideração a monocamada em superfície de um adsorvente contendo números finitos de sítios (SANTOS, 2010). O modelo é definido pela Equação 8.

$$S = \frac{S_M K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad (8)$$

onde: S é a quantidade de íon adsorvida na fase sólida (mg g^{-1}); C_{eq} é a concentração de íons na solução de equilíbrio com a fase sólida (mg L^{-1}); K_L é uma constante relacionada com a energia de ligação do composto no solo (L mg^{-1}); e S_M é a capacidade máxima (quantidade máxima) que a fase sólida pode adsorver do íon em estudo (mg g^{-1}).

Há muitos modelos de adsorção, no entanto, a equação de Langmuir ganhou destaque por fornecer parâmetro quantitativo relacionado a máxima capacidade de adsorção (S_M), e um quantitativo que expressa a energia de ligação (K_L) (LINHARES et al., 2008).

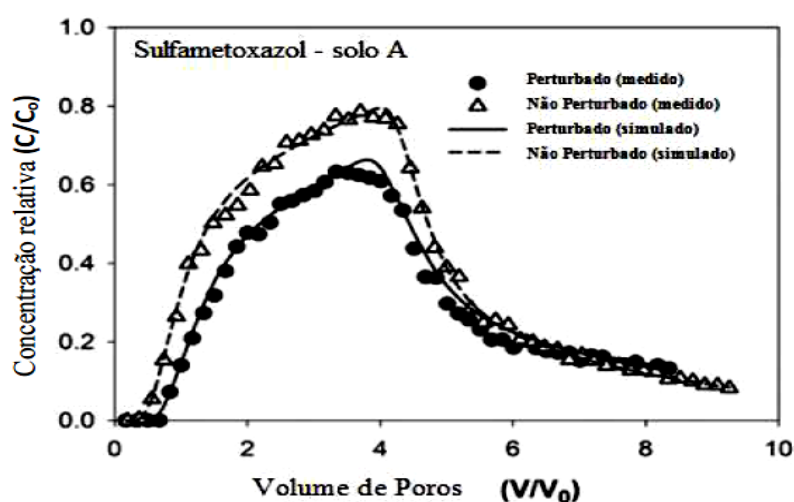
3.6.3 Colunas de Solo para Caracterização Hidrodispersiva

A SDZ faz parte do grupo sulfonamidas e apresenta uma mobilidade no solo tida como rápida. Contudo, um avanço incompleto da SDZ foi observado em diversos estudos de transporte. Esta foi raramente encontrada em colunas de lixiviados e estudos de plotagem, e a maioria da SDZ aplicada foi retida nas camadas superiores do solo, o que provavelmente se deve a ligação irreversível dos resíduos. Também foi percebido um potencial maior de lixiviação para o silte que para a argila (UNOLD et al., 2009).

Analisando o solo indeformado, Park e Huwe (2016) encontraram caminhos desenvolvidos por minhocas, raízes das plantas e rachaduras foram encontradas nas colunas não deformadas, consequentemente, o fluxo preferencial estava ativo nos macroporos. O distúrbio dos solos levou a eliminação de canais de macroporos em colunas de solo deformado e, portanto, o fluxo da matriz foi dominante nessas colunas. As curvas de eluição das sulfonamidas obtidas a partir de colunas indeformadas de solo apresentaram tempo de pico menor que aqueles observados em colunas de solo perturbados (PARK e HUWE, 2016), conforme a Figura 6.

A cauda longa das curvas de eluição das sulfonamidas no efluente da coluna provou que o processo de transporte era de não equilíbrio e com provável influência da histerese. Em experimentos de coluna e de transporte de campo, a histerese de sorção pode ocorrer em avanços incompletos, em que uma parte dos solutos é retida na camada superior do solo (WEHRHAN et al., 2007).

Figura 6 - Curva de eluição da Sulfonamida.



Fonte: adaptado de PARK e HUWE (2016)

Yang et al. (2010) relataram que a degradação dos antibióticos sulfonamida no solo e na interface água-solo é uma reação lenta. Vanderborght et al. (2002) usaram o modelo de dupla porosidade para estudo do traçador sulfonamina B. Eles verificaram que a capacidade de sorção da zona móvel é menor do que da zona imóvel.

Park e Huwe (2016) efetuaram experimentos de coluna para os antibióticos de sulfonamida para diferentes valores de pH. Com o aumento do valor do pH nas soluções aplicadas, as concentrações de pico das sulfonamidas em lixiviado aumentaram, independentemente da origem do solo e da sua homogeneidade. Isso demonstrou que as

sulfonamidas foram transportadas rapidamente através das colunas de solo em condição de pH elevado (PARK e HUWE, 2016).

3.6.3.1 Modelo de Convecção-Dispersão (CDE)

O transporte de solutos em um meio poroso indeformável e homogêneo, com o fluxo de água em regime permanente, pode ser descrito pela Equação 9.

$$\rho_d \frac{\partial S}{\partial t} + \theta \frac{\partial C}{\partial t} = \theta D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \theta v \frac{\partial C}{\partial x} + \sum_{j=1}^n \phi_j(C, S, \dots) \quad (9)$$

onde: C é a concentração de soluto expressa em massa de soluto por volume de solução [M L⁻³]; S é fração adsorvida [M M⁻¹]; ρ_d é a massa específica aparente do solo [M L⁻³]; D é o coeficiente de dispersão hidrodinâmica [L² T⁻¹]; v é a velocidade média da solução [L T⁻¹]; x é a coordenada espacial [L]; t é o tempo [T]; ϕ_j são os termos de fonte e sumidouro [M L⁻³ T⁻¹] e θ é a umidade volumétrica [L³ L⁻³].

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

Considera que a quantidade total de solutos em um volume elementar representativo é proveniente da soma da concentração de soluto na fase líquida móvel (m) e imóvel (im), conforme a Equação 10.

$$\theta C = \theta_m C_m + \theta_{im} C_{im} \quad (10)$$

O transporte de água e de soluto neste meio poroso, leva a equação de convecção-dispersão a duas regiões de água, ou seja, o modelo CDE-MIM, representado pela Equação 11.

$$\frac{\partial \theta_m \cdot c_m}{\partial t} + \frac{\partial \theta_{im} \cdot c_{im}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\theta_m D_m \frac{\partial c_m}{\partial z} + \theta_{im} D_{im} \frac{\partial c_{im}}{\partial z} \right) - v_m \frac{\partial \theta_m c_m}{\partial t} \quad (11)$$

onde: v_m é a velocidade média da água nos poros da fase móvel; D_m e D_{im} são os coeficientes de difusão-dispersão nas fases móvel e imóvel, que dependem do teor de umidade do solo, da velocidade de escoamento e da tortuosidade do meio poroso.

De acordo com Brusseau (1993), a difusão molecular é pequena diante da dispersão hidrodinâmica. Assim, D_{im} é considerada desprezível, o que é demonstrado na Equação 12.

$$\frac{\partial \theta_m \cdot c_m}{\partial t} + \frac{\partial \theta_{im} \cdot c_{im}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\theta_m D_m \frac{\partial c_m}{\partial z} \right) - v_m \frac{\partial \theta_m c_m}{\partial z} \quad (12)$$

Segundo Jaynes et al. (1995), a Equação 13 descreve a troca de massa de solutos entre as regiões de água móvel e imóvel, que foi definida por uma cinética de primeira ordem.

$$\theta_{im} \frac{\partial c_{im}}{\partial t} = \alpha (c_m - c_{im}) \quad (13)$$

Sendo: α o coeficiente de transferência de massa entre as duas frações de água.

3.6.3.3 Modelo de Convecção - Dispersão a Dois Sítios de Sorção

A interação do soluto com a matriz sólida do solo pode ser considerada como sendo instantânea ou não. Onde, na forma adimensional, o modelo que representa o não equilíbrio químico a dois sítios de sorção é representado pelas Equações 14 e 15.

$$\beta R_f \frac{\partial c_1}{\partial T} + (1 - \beta) R_f \frac{\partial c_2}{\partial T} + \mu_1 c_1 = \frac{1}{P} \frac{\partial^2 c_1}{\partial z^2} - \frac{\partial c_1}{\partial z} \quad (14)$$

$$(1 - \beta) R_f \frac{\partial c_2}{\partial T} = \omega (c_1 - c_2) \quad (15)$$

Sendo: c_1 e c_2 as concentrações no sítio em equilíbrio e não equilíbrio, respectivamente; $T = vt/L$, o tempo adimensionalizado, $z = x/L$, a coordenada espacial adimensionalizada, $P = vL/D$, o número de Peclet; μ_1 a constante de degradação; β o coeficiente de partição entre os dois sítios de sorção; ω o número de Damköhler, representando o coeficiente de transferência de massa adimensionalizado; β e ω são definidos pelas Equações 16 e 17.

$$\beta = \frac{\theta + \rho_d f K_d}{\theta + \rho_d K_d} \quad (16)$$

$$\omega = \frac{\alpha (1 - \beta) R L}{v} \quad (17)$$

Onde: f é a fração de sítios em equilíbrio, α é a taxa de cinética de primeira ordem para os sítios em não-equilíbrio, L é o comprimento da coluna, θ é a umidade volumétrica e v é a velocidade média da água nos poros, ρ_d é a massa específica do solo; ω é o número de Damköhler e indica o tempo que o soluto passa na coluna; β é o coeficiente de partição e indica a quantidade de soluto que participa da reação.

O número de Péclet (Pe) determina qual mecanismo (convecção ou dispersão-difusão) domina o processo de transferência de solutos (ROTH, 1996), sendo definido pela Equação 18.

$$Pe = \frac{vL}{D} \quad (18)$$

em que v é a velocidade média da água nos poros [L.T-1], L é o comprimento da coluna de solo, e D é o coeficiente de dispersão hidrodinâmica [L².T-1]. Para valores de $Pe > 10$, o transporte é predominantemente convectivo, já para $Pe < 10$ o transporte é dito difusivo (NOVY QUADRI, 1998).

O fator de retardo expressa a capacidade de um meio poroso em reter um soluto. Seu valor depende das interações entre o soluto e a fase sólida do solo (FERREIRA, 2006).

$$R = 1 + \frac{\rho_d K_d}{\theta} \quad (19)$$

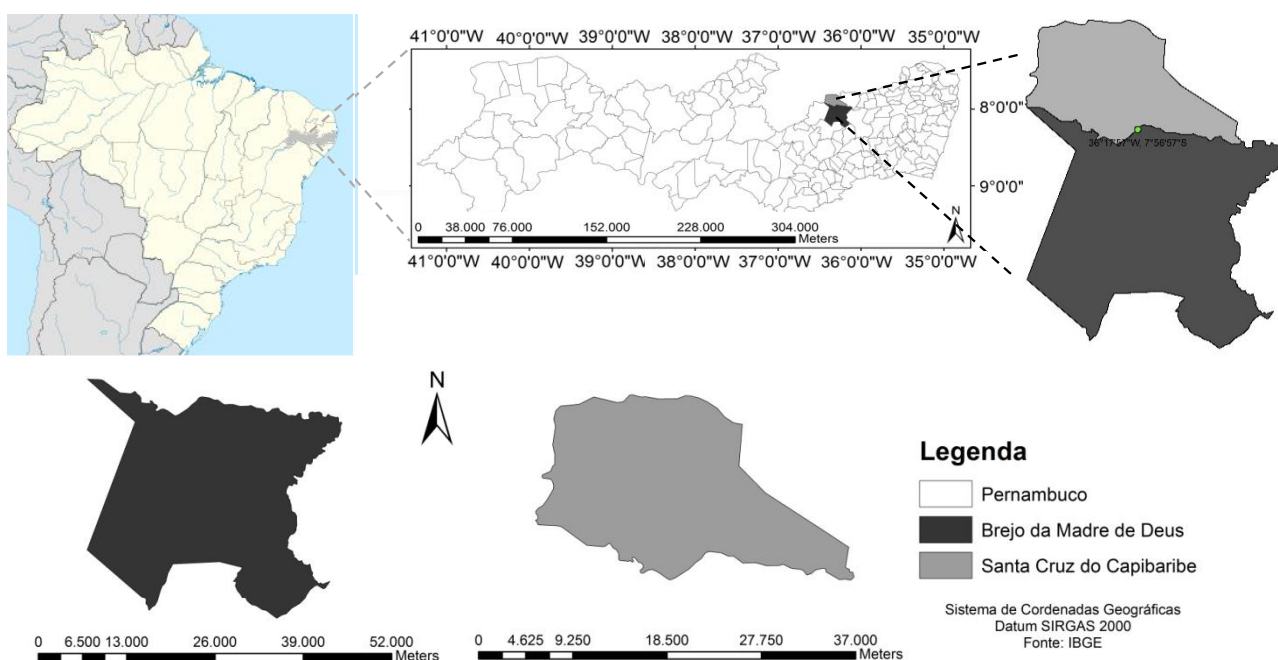
em que K_d é o coeficiente de distribuição linear [L³.M-1], o qual estabelece a relação entre a massa de um soluto adsorvida num sólido e a massa dissolvida na água em contato com o mesmo. Com base nos valores de R , tem-se: $R > 1$ (Adsorção do soluto no solo); $R = 1$ (o soluto não interage com o solo); e $R < 1$ (Exclusão ou repulsão do soluto no solo).

4 MATERIAL E MÉTODO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

Os experimentos no leito seco do Rio Capibaribe foram conduzidos na bacia hidrográfica do rio Capibaribe, mais precisamente no trecho do Sítio Poço da Lama, o qual se encontra na divisa dos municípios de Brejo da Madre de Deus e Santa Cruz do Capibaribe, localizados a nordeste do estado de Pernambuco, conforme demonstra a Figura 7.

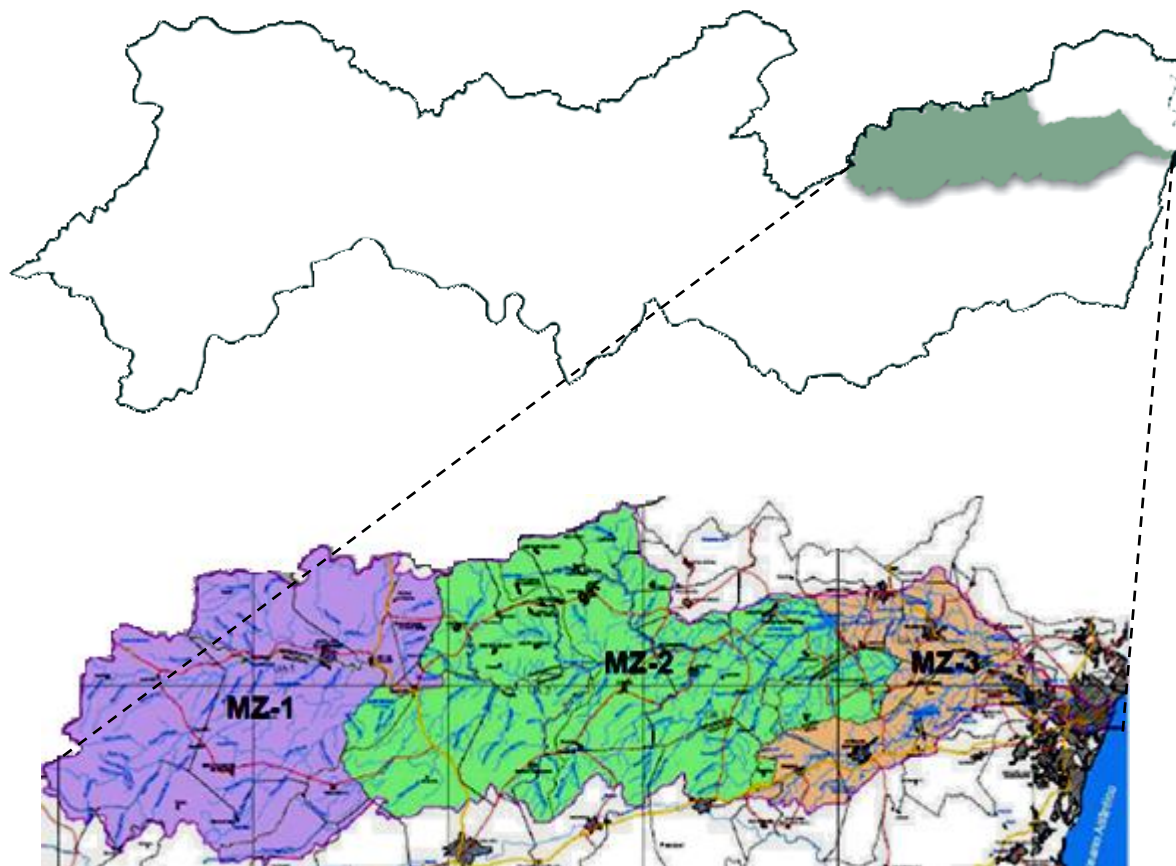
Figura 7 - Mapa de localização de Brejo da Madre de Deus e Santa Cruz do Capibaribe



Fonte: A autora

A bacia do Capibaribe abrange as regiões do Agreste, Zona da Mata e Litoral, correspondendo a uma área de 7.588 Km², o que equivale a 6,73% da área do estado, podendo ser dividida em três Macrozonas pelo zoneamento hídrico: Alto (MZ-1), Médio (MZ-2) e Baixo Capibaribe (MZ-3) (SOUZA, 2011). Para identificação destas Macrozonas, foram considerados a necessidade de oferta de água (demanda), a importância do seu abastecimento para geração de desenvolvimento dos municípios (sistemas de fornecimento de água) e o aproveitamento dos recursos hídricos naturais (tipologia do modelo) (PERNAMBUCO, 2010), Figura 8.

Figura 8 - Posição da Bacia do Rio Capibaribe e suas Macrozonas Hidrológicas



Fonte: adaptado de PERNAMBUCO (2010)

A nascente do rio Capibaribe está localizada no município de Poção, próximo ao limite com Jataúba, no Riacho do Capibaribe. O rio apresenta direção inicial sudeste-nordeste, até as proximidades de Santa Cruz do Capibaribe, seguindo-se um curso de 275 km até à sua foz em Recife, onde deságua no oceano Atlântico, e cortando 42 municípios nesse trajeto (APAC, 2013).

O rio Capibaribe tem uma grande importância econômica para o estado de Pernambuco, sendo utilizado para o desenvolvimento de atividades de agricultura, pecuária e indústria, as quais têm se desenvolvido cada vez mais com o crescimento das confecções têxteis, principalmente nos municípios de Santa Cruz do Capibaribe e Toritama.

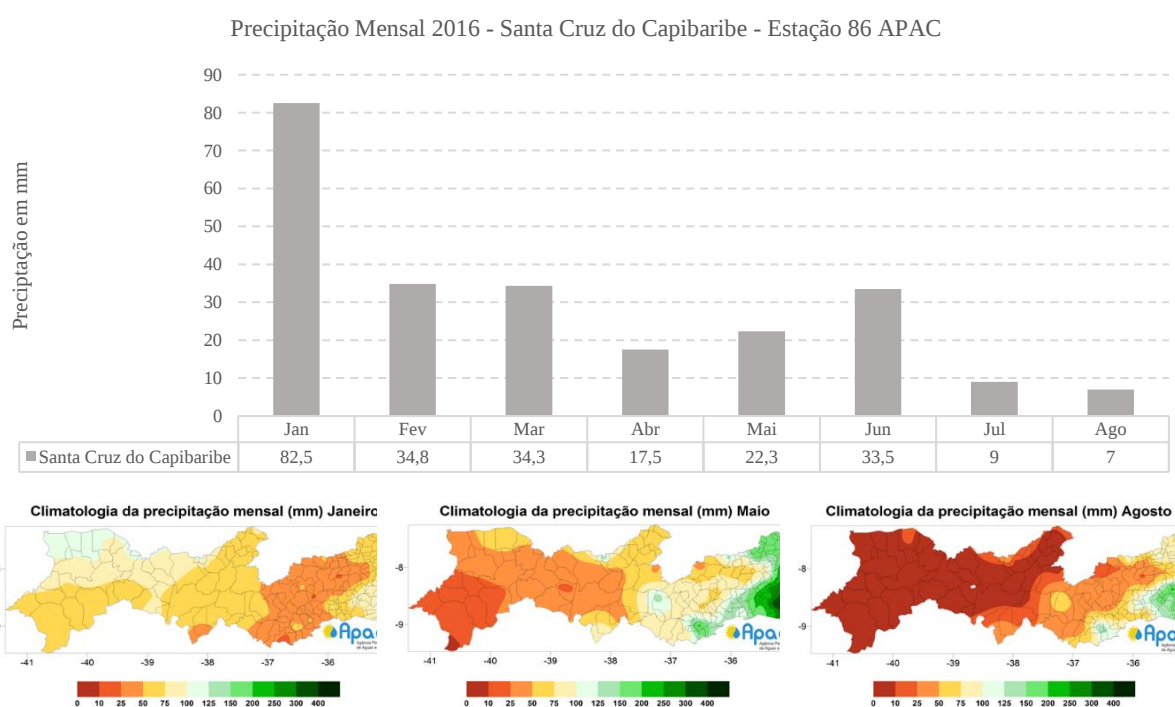
O Alto do Capibaribe apresenta 79 km de extensão, abrangendo quatro municípios: Poção, Jataúba, Brejo da Madre de Deus e Santa Cruz do Capibaribe, todos situados no agreste pernambucano e inseridos da região denominada Polígono da Seca (PAIVA *et al.*, 2014). A região de estudo está inserida nessa macrozona, localizada nas coordenadas 7°56'57.6"S – 36°17'57.2"O, alocada no leito seco do Rio Capibaribe a uma distância de aproximadamente 10 km do centro da cidade de Santa Cruz do Capibaribe. Essa região apresenta um déficit

hídrico, onde a quantidade anual de chuvas é insuficiente para alimentar os mananciais e atender aos usos múltiplos da água (CPRM, 2005). Além disso, a evaporação tira grandes quantidades de água dos reservatórios superficiais, o que aumenta a salinização da água remanescente. Segundo a Embrapa (2006), o solo desta região possui características de um solo aluvial, comportando camadas de diferentes classes texturais.

Geologicamente, a área de estudo está situada sobre o Planalto da Borborema, com características rochosa cristalina e hidrogeológica de domínio fissural (CPRM, 2005). Este domínio é composto de rochas de embasamento cristalino que englobam rochas metamórficas no subdomínio. O relevo apresenta altitudes pouco superiores a 900 metros no Alto do Capibaribe, estando a mais de 1000 metros acima do nível do mar.

A macrorregião do Alto do Capibaribe apresenta em média precipitação de 600 mm/ano. A evapotranspiração potencial é, em média, de 1900 mm/ano e cobertura vegetal nativa é de Caatinga (BRAGA et al., 2015). Em 2016 foi medido um volume máximo precipitado mensal de 82,5 mm no mês de janeiro conforme pode ser observado na Figura 9, apresentando um clima subúmido quente à semiárido de acordo com Chada et al. (1966).

Figura 9 - Precipitação mensal total de Santa Cruz do Capibaribe e de Recife

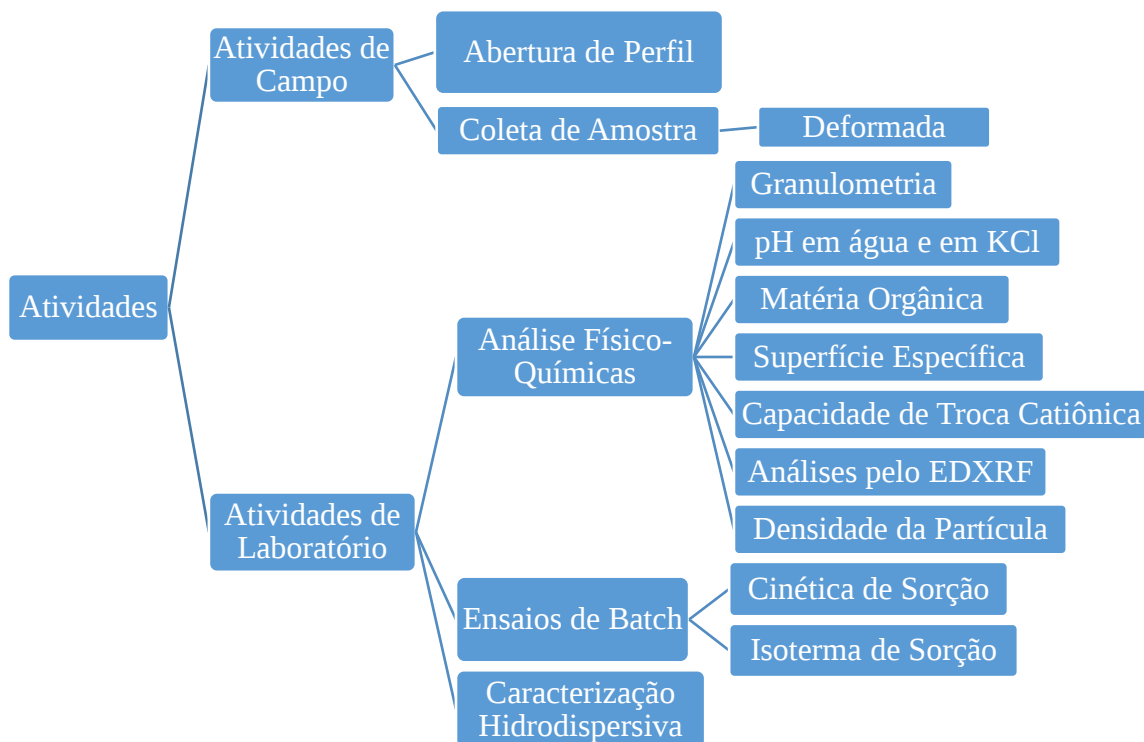


Fonte: PERONICO (2018).

4.2 DINÂMICA DAS ATIVIDADES

As atividades desenvolvidas para realização do trabalho se dividiram em trabalhos efetuados no campo e em laboratório. Como pode ser verificado na Figura 10.

Figura 10 – Diagrama de atividades realizadas para desenvolvimento do trabalho



Fonte: Autora (2018)

4.2.1 Ensaios de Campo

Para a caracterização do solo a olho nu, de forma a identificar previamente as camadas heterogêneas do solo e ter acesso a estas para realizar a coleta do material e posterior análise granulométrica do solo, foi aberto um perfil do solo, com 2 metros de profundidade, como pode ser observado na Figura 11.

Figura 11 – Perfil do solo



Fonte: Autora (2018)

A distribuição granulométrica dividiu o perfil em quatro camadas de solo de classificações distintas. Porém este trabalho se deteve na análise mais criteriosamente das duas primeiras camadas relatadas durante a prospecção de campo. Nestas foram realizadas análises laboratoriais físicas e químicas quanto a sua granulometria, mineralogia, pH, matéria orgânica, quantidade de óxidos, além de verificações através de ensaios de Batch e caracterização hidrodispersiva.

4.2.2 Ensaios de Laboratório

4.2.2.1 Análises Físico-Químicas

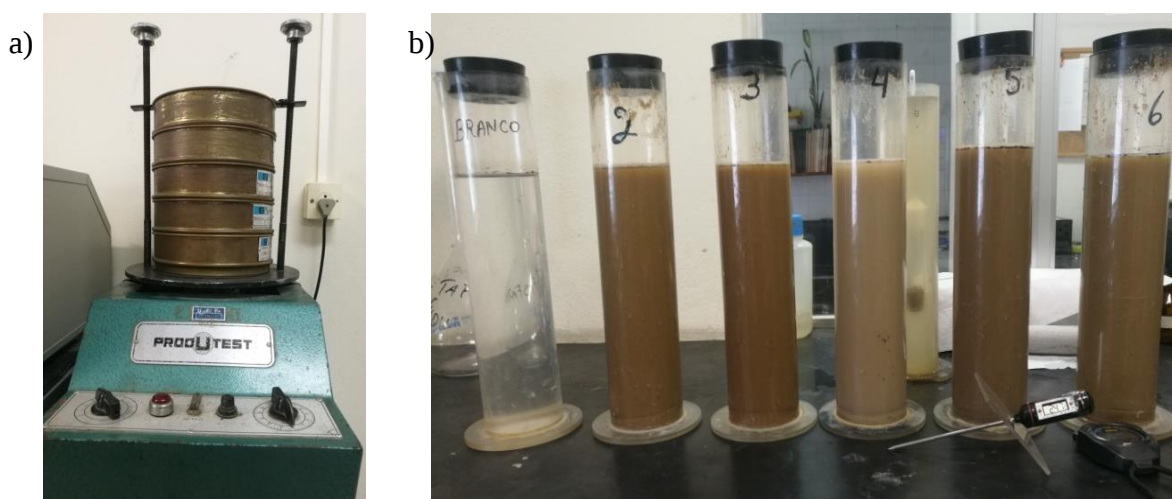
As análises foram executadas no Laboratório de Física dos Solos do Departamento de Energia Nuclear – DEN da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE). Os atributos físicos analisados foram: Granulometria, por meio da aplicação do método do densímetro e determinação da relação silte/argila. Já as análises químicas consistiram na determinação do pH em água e KCl, Carbono orgânico (CO), determinação das frações de metais por meio do EDXRF para que em seguida pudesse ser realizado o cálculo da Capacidade de Troca Catiônica (CTC). Todas as análises foram realizadas conforme o Manual de Métodos de Análise de solo (EMBRAPA, 1997). Para tanto as amostras foram secas ao ar, destorroadas, homogeneizadas,

submetidas ao quarteamento e em seguida peneiradas em malha de 2 mm a fim de se separar e descartar eventuais plantas, raízes e pequenas pedras para a obtenção de Terra Fina Seca ao Ar (TFSA). Sendo então acondicionadas em sacos plásticos à temperatura ambiente.

4.2.2.1.1 *Análise Granulométrica*

O fracionamento da areia foi obtido por meio do peneiramento, realizado com peneira de 0,053 mm (80 mash). As frações de silte e argila foram determinadas pela análise de sedimentação. Sendo a análise granulométrica conduzida por meio do método da pipeta. O experimento consistiu em submeter uma quantidade de solo ao efeito de solução dispersante de hexametáfosfato de sódio, agitando por 16 h em agitador. As frações de silte e a argila foram recolhidas em provetas de 1000 mL e o volume completado até 960 mL, sendo posteriormente realizadas medições de temperatura e do tempo de sedimentação da fração de argila para 5cm de profundidade, Figuras 12a e 12b. O tempo de sedimentação é um parâmetro diretamente dependente do diâmetro médio das partículas sólidas e da viscosidade do fluido. Por fim, a fração argila foi determinada pelo densímetro e a fração silte determinada por diferença entre a massa total de areia e argila (EMBRAPA, 1997).

Figura 12 - a) Sistemas de peneiras; b) Análise de sedimentação



Fonte: Fonte: Autora (2018)

Com a análise granulométrica e as informações fornecida pela trincheira foi possível representar as camadas do solo investigadas, no caso as duas primeiras.

4.2.2.1.2 *pH em Água e em KCl*

A determinação do pH em água e em KCl, a 1 mol L⁻¹, foi realizada através do potencial eletrônico, por meio da imersão do eletrodo combinado em suspensão solo:líquido (água, KCl) na proporção de 1:2,5. A suspensão foi agitada e deixada em equilíbrio por 60 minutos, procedendo-se a leitura após nova agitação em potenciômetro (EMBRAPA, 1997).

4.2.2.1.3 *Matéria Orgânica*

O Carbono Orgânico foi determinado pelo método de Walkley e Black (Nelson & Sommers, 1982), baseado na oxidação da matéria orgânica usando o Dicromato de Potássio (K₂Cr₂O₇) em meio sulfúrico, empregando como fonte de energia o calor desprendido do aquecimento em chapa elétrica. Nem todo dicromato de potássio foi usado na oxidação. Este foi então titulado com sulfato ferroso (FeSO₄.7H₂O) levando a uma coloração escura que se alterou para verde. A quantidade de mililitros gasto na titulação possibilitou o cálculo do teor de carbono orgânico. Antes de começar a análise, o solo foi passado pela peneira de 0,053 mm e 0,5g deste solo triturado foi utilizado nas análises. A Equação 20 foi utilizada para calcular o carbono orgânico.

$$C \text{ (g/kg)} = (40 - \text{volume gasto}) \times f \times 0,6 \quad (20)$$

onde $f = 40 / \text{volume de sulfato ferroso gasto na prova em branco}$.

A percentagem de matéria orgânica foi calculada multiplicando-se o resultado do carbono orgânico por 1,724, fator que é utilizado pois admite-se que o carbono participa com 58% na composição média do húmus (EMBRAPA, 1997).

4.2.2.1.4 *Superfície Específica*

A superfície específica foi determinada no Departamento de Engenharia Química da Universidade da Federal de Pernambuco. A análise da área Superficial Específica e a isoterma de adsorção foram obtidas pelo método Brunauer-Emmet-Teller (BET), que utiliza o princípio da adsorção de um gás na superfície de um sólido. Utilizou-se o gás nitrogênio e o equipamento Quantachrome NovaWin2 ©1994-2006, sendo os cálculos de área realizados automaticamente

pelo software NOVA Enhanced Data Reduction – versão 2.2, aplicando-se a equação BET (Brunauer, Emmett e Teller) a isotermas de adsorção de N₂ (Gregg, 1961).

4.2.2.1.5 *Capacidade de Troca Catiônica*

A análise de Capacidade de Troca Catiônica (CTC) foi efetuada no Laboratório de Fertilidade do Solo da Empresa Pernambucana de Pesquisa Agropecuária (IPA), seguindo as indicações da Embrapa. Para tanto foram determinadas as quantidades de bases trocáveis.

O Potássio e o Sódio trocáveis foram determinados acrescentando o extrato de Mehlich – 1 (mistura de HCl 0,05 mol l⁻¹ e H₂SO₄ 0,025 mol l⁻¹) ao solo e fazendo a leitura em um fotômetro de chamas a partir de uma curva padrão previamente estabelecida. As análises de Cálcio, Magnésio e Alumínio trocáveis foram extraídas com solução de Cloreto de Potássio (KCl) a 1 mol l⁻¹, na proporção de 1:10 entre o solo e o extrator. A determinação do Cálcio e do Magnésio foi realizada por espectrofotometria de absorção atômica. O Alumínio extraível foi determinado por titulação, na presença do indicador azul de bromotimol a 0,1%, com NaOH a 0,025 mol l⁻¹ como titulador, observando a mudança de coloração amarela para azul.

4.2.2.1.6 *Densidade da Partícula*

Foi efetuada a partir da determinação do volume de álcool etílico necessário para complementar a capacidade de um balão volumétrico de 50ml, contendo solo seco em estufa. Este consistiu em 20g de solo levados à estufa à 105°C no período de 6 a 12 horas. A Equação 21 foi usada para calcular a densidade de partículas.

$$\text{Densidade de partículas (g/cm}^3\text{)} = a/(50-b) \quad (21)$$

Onde a é o peso da amostra seca a 105°C; b é o volume de álcool gasto.

O álcool etílico foi utilizado na determinação da densidade da partícula devido a sua baixa viscosidade e tensão superficial, o que facilita a sua penetração nos vazios.

4.2.2.1.7 *Análise pelo EDXRF*

As amostras de solo tiveram suas análise química realizadas por Fluorescência de Raios – X por Dispersão de Energia (EDXRF), o que é uma técnica analítica potencial para quantificar

os elementos químicos, os nutrientes e poluentes no meio ambiente, sem a necessidade de tratamentos químicos (FERNÁNDEZ et. al. 2017). A medição das intensidades de raios-X característicos emitidos pelos elementos químicos constituintes da amostra foi conduzida por meio da excitação dos átomos da amostra por raio - X proveniente de um tubo de raio - X, o que desencadeou a ejeção de elétrons da eletrosfera dos elementos constituintes da amostra (SHACKLEY, 2011).

O equipamento utilizado foi o EDX-720, Shimadzu, que consiste em tubo de raios-X de ródio e detector de Si(Li) para a quantificação dos raios-X característicos (Figura 13).

Figura 13 - Espectrômetro de fluorescência de raios-X por :dispersão de energia, modelo EDX-720 da Shimadzu



Fonte: FERREIRA (2016)

As análises por EDXRF foram então efetuados após a transferência de porções-teste de 1 g de solos para tubos de polietileno vedados com filme de polipropileno específico. A comprovação da qualidade do procedimento analítico se deu através de provas de referência NIST-SEM-1570^a *Trace Elements in Spinach Leaves*, NIST-SRM-1547 *Peach Leaves*, NIST-RM 8415 *Whole Egg Powder*, NIST-SRM-2709 *San Joaquin Soil* e IAEA-SOIL-7, produzidos pelo *National Institute of Standard and Technology* – NIST e pela Agência Internacional de Energia Atômica – IAEA foram analisadas sob as mesmas condições analíticas das amostras.

Antes de efetuar as medições foi necessário calibrar o equipamento em energia e resolução utilizando o padrão interno A-750, fornecido pela Shimadzu, seguido pela checagem do procedimento empregando o padrão interno SUS. A quantificação dos elementos químicos contidos na amostra foi realizada a partir de curvas analíticas (SOUSA et al., 2013), apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Parâmetros específicos para quantificação de elementos químicos por EDXRF

Voltagem (kV)	Analito	Corrente elétrica (μA)	Energia (keV)	Filtro*
15	Alumínio	500	1,49	-
15	Cálcio	500	3,69	-
15	Cloro	1000	2,62	Alumínio
15	Fósforo	300	2,01	-
15	Magnésio	300	1,25	-
15	Potássio	1000	3,31	Alumínio
15	Silício	1000	1,74	Alumínio
50	Bromo	1000	11,9	Molibdênio
50	Cobre	1000	8,04	-
50	Estrôncio	1000	14,1	-
50	Ferro	1000	6,40	Titânio
50	Rubídio	1000	13,4	Molibdênio
50	Titânio	1000	4,51	Molibdênio
50	Zinco	1000	8,64	Prata

*Auxilia na redução de ruídos durante as medições.

Fonte: FERREIRA (2016)

4.2.2.2 Ensaios de Batch

O estudo de cinética foi realizado para identificar o equilíbrio de adsorção da SDZ com o tempo. Para a análise estatística dos dados, foram realizadas três repetições dos ensaios, de forma a obter um resultado mais acurado, sendo calculada a média dos valores obtidos e o desvio padrão desta. Com auxílio do programa SigmaPlot, versão 11, foi estimado o melhor ajuste dos dados experimentais utilizando os modelos de isothermas Linear, Freundlich e Langmuir nas suas formas diretas.

Antes de iniciar as análises de cinética e isoterma de sorção foi determinada a curva analítica. A partir das diluições com água destilada da solução estoque foram preparadas soluções da SDZ a 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45 e 50 mg L⁻¹. Com a curva foi possível relacionar as áreas dos picos em concentração em mg L⁻¹.

A fase móvel utilizada consistiu em uma mistura de metanol: água destilada: ácido fosfórico nas razões de 35:64,5:0,5. O comprimento de onda máximo para a detecção foi

definido como sendo 265 nm, baseado na literatura (THIELE-BRUHN et al., 2004; SUKUL et al., 2008). A coluna usada nas análises do *Hight Performance Liquid Chromatography* (HPLC) foi a phenomenex Luna Su Phenyl-Hexal 250 x 4,60 mm 5 microm, conforme pode ser visto na Figura 14.

Figura 14 - Coluna usada nas análises do HPLC



As análises de cinética e isotermas, assim como a leituras cromatográficas por HPLC foram realizadas no Laboratório de Física dos Solos Departamento de Energia Nuclear (DEN) da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE).

4.2.2.2.1 *Cinética de Sorção*

O ensaio de cinética de sorção consistiu em misturar em frascos do tipo ambar de 50 ml o volume 50 mL de soluto, composto por uma concentração conhecida de 30mg l^{-1} ou 1,2 M (C_0) de Sulfadiazina, e 5,0 g de massa de solo (ms), metodologia também utilizada por Dias (2017). Estes recipientes foram colocados em mesa agitadora, a 200 rpm nos intervalos de tempo de: 0; 1; 2; 4; 6; 8; 10; 12; 24; 36; 48; 60 e 72h, caracterizando 13 pontos para os ensaios da cinética, onde o tempo máximo a ser verificado foi determinado com base na literatura, tendo em vista que Sukul et al. (2008) verificou um tempo de equilíbrio de 50h, enquanto que Doretto e Rath (2013) constatou este como sendo de 48h. Em seguida as soluções foram centrifugadas em tubos falcons a 9000 rpm e analisadas em Cromatografia Líquida de Alta Eficiência. A concentração da Sulfadiazina adsorvida foi estimada pela diferença entre a concentração da solução antes do contato com o solo (C_0) e da concentração de equilíbrio (C_{eq}), obtida do extrato ao final de cada tempo (t).

As concentrações de SDZ adsorvidas em cada tempo permitiu a obtenção da curva de equilíbrio ajustada para primeira e segunda ordem. Através da análise estatística foi possível determinar qual modelo se demonstrou com mais adequado para representar a cinética de sorção.

Portanto para a análise dos dados calculados através da equação quadrática foram utilizados cinco critérios estatísticos. O erro quadrático médio, EQM; a razão de desvios, RD; a eficiência da modelagem, EM; coeficiente de massa residual, CMR; coeficiente de determinação, R^2 .

O valor do Erro Quadrático Médio (EQM) indica o grau de desvio entre as determinações experimentais e os valores calculados pelo modelo teórico correspondente, expresso como percentagem da média das determinações experimentais e o valor esperado de EQM tende a zero, quando os valores estimados e os teóricos tendem a ser iguais. A razão de desvio (RD) descreve a razão entre o espalhamento dos valores calculados pelo modelo teórico correspondente, o valor esperado tende a 1, quando os valores estimados e os obtidos do modelo teórico são consistentes. A Eficiência de modelagem (EM) indica se o modelo teórico fornece uma estimativa melhor das determinações experimentais que o valor médio dessas determinações, assim como o RD seu valor esperado tende a 1 (um). O coeficiente de residual massa (CRM) tende a zero na ausência de desvios sistemáticos entre valores teóricos e experimentais, como também indica se o modelo tende a superestimar ou a subestimar, com valores de CRM negativos ou positivos, respectivamente. O R^2 é o coeficiente de determinação, varia entre 0 e 1, indicando o quanto o modelo consegue explicar os valores medidos.

$$EQM = \left(\frac{\sum_{i=1}^N (T_i - M_i)^2}{N} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{100}{M} \quad (22)$$

$$RD = \frac{\sum_{i=1}^N (M_i - \bar{M})^2}{\sum_{i=1}^N (T_i - \bar{M})^2} \quad (23)$$

$$EM = \frac{\sum_{i=1}^N (M_i - \bar{M})^2 - \sum_{i=1}^N (T_i - M_i)^2}{\sum_{i=1}^N (M_i - \bar{M})^2} \quad (24)$$

$$CMR = \frac{\sum_{i=1}^N M_i - \sum_{i=1}^N T_i}{\sum_{i=1}^N M_i} \quad (25)$$

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^N (T_i - M_i)^2}{\sum_{i=1}^N (M_i - \bar{M})^2} \quad (26)$$

No qual T_i são os valores calculados pelo modelo, M_i os valores experimentais, $\bar{M}$ a média dos valores experimentais e N o número de determinações.

4.2.2.2.2 *Isoterma de sorção*

O ensaio de isotermas de sorção foi conduzido de forma semelhante ao da cinética de sorção, repetindo o procedimento no que se refere ao volume de 50 mL de soluto e 5,0 g solo. As amostras foram agitadas em mesa agitadora a 200 rpm por 48 horas, tempo considerado suficiente para que o equilíbrio de sorção fosse atingido, valor que foi mostrado através dos ensaios da cinética de sorção. Assim como para a cinética de sorção, as amostras foram centrifugadas por 10 minutos a 9000 rpm e o extrato analisado no HPLC.

As concentrações usadas foram as mesmas da curva analítica, preparada por diluições com água destilada da solução estoque de SDZ a 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45 e 50 (mg L⁻¹). As concentrações da SDZ adsorvidas no solo (S) foram estimadas pela diferença entre a concentração da solução antes do contato com o solo (C₀) e depois do equilíbrio atingido (C_{eq}) e expressas pela Equação 27.

$$S=(C_0-C_{eq})*FD \quad (27)$$

Onde S é a fração de SDZ adsorvida ao solo [M.M⁻¹]; C₀ é a concentração inicial de SDZ colocada em contato com o solo [M.L⁻³]; C_e é a concentração de SDZ na solução após o equilíbrio [M.L⁻³] e FD é o fator de diluição, considerando a relação solução/solo (no caso, FD = 50/5 = 10), conforme Alcântara;Camargo (2001).

4.2.2.3 Caracterização Hidrodispersiva

O coletor de frações é um dispositivo experimental, que torna possível caracterizar os processos de transferência de água e de solutos pela análise detalhada das curvas de eluição experimentais. A metodologia utilizada para a caracterização hidrodispersiva foi realizada através de ensaios com coluna de solo em condições não estéreis, ou seja, com solo natural, sendo realizada três repetições para cada componente heterogêneo do perfil do solo estudado, no caso as duas primeiras camadas, a superfície e a camada 2, afim de determinar os parâmetros hidrodispersivos de cada componente da heterogeneidade.

O dispositivo experimental utilizado no estudo de transferência de solutos sob condição de saturação, era composto de colunas de solo em acrílico com 20 cm de comprimento e 5,05 cm de diâmetro interno e uma bomba peristáltica com doze canais da marca Ismatec. O Coletor de frações a ser utilizado tem autonomia para 116 tubos da Isco Retriever com capacidade para trabalhar com até quatro colunas de solo simultaneamente, condutivímetro digital, capilares de

borracha flexíveis com 2,38 mm de diâmetro interno e balanças digitais de alta precisão (10^{-3} g), para determinar a massa de solução deslocadora aplicada nas colunas de solo (Figura 15).

Neste estudo os solutos utilizados foram de dois tipos: um não-reativo (traçador KBr) e um reativo (a sulfadiazina - SDZ). O KBr foi escolhido, pois dos traçadores comuns, o brometo (Br^-) é geralmente o mais indicado, por não ser adsorvido pela maioria dos solos, não estar sujeito a transformações químicas ou biológicas e, normalmente, não ser encontrado em alta concentração no solo (ONKEN et al., 1975). Assim, o KBr foi usado a uma concentração de 1 mol.L^{-1} .

Figura 15 - Dispositivo experimental da caracterização hidrodispersiva das camadas heterogêneas



O acondicionamento do solo na coluna foi feito em camadas de aproximadamente 2 cm levemente compactadas. As colunas foram montadas com uma massa específica aparente próxima à do campo, $1,52 \text{ g.cm}^{-3}$ para a camada 1 e $1,63 \text{ g.cm}^{-3}$ para a segunda camada. Após a montagem, as colunas foram saturadas com solução iônica de $0,045 \text{ mmol.L}^{-1}$ (5 g.L^{-1}) de CaCl_2 , próxima à da solução do solo, para que os coloides do solo não sofressem desestabilização, comprometendo a permeabilidade devido à diminuição da força iônica (JOHNSON et al., 1995; ROY e DZOMBAK, 1995). A alimentação da coluna de solo com a solução deslocadora foi realizada utilizando-se a bomba peristáltica conectada à parte superior da coluna, sendo os efluentes da solução coletados na base da coluna pelo coletor de frações. A solução deslocadora consistiu em aplicar um pulso de 1 volume de poro de KBr 1 mol.L^{-1} , que teve sua condutividade elétrica da solução traçadora do efluente (KBr) determinada por leituras realizadas no condutivímetro Digimed DM-31.

A alimentação das colunas de solo com a solução salina contendo SDZ, na concentração de 30 mg.l^{-1} foi efetuada em regime estacionário e de fluxo constante descendente. Os ensaios consistiram basicamente em deslocar dois volumes de poros da solução, de concentração inicial

C_0 , a uma velocidade média v , em uma coluna de solo. O soluto se difunde ao mesmo tempo em que se infiltra, a velocidades variáveis, através dos poros do solo. Segue-se a progressão do avanço do soluto, medindo-se a concentração C do efluente ao longo do tempo. A evolução da razão C/C_0 em função do número de volumes de poros do efluente coletado fornece a curva de eluição.

Os ensaios para a caracterização das propriedades hidrodinâmicas e hidrodispersivas foram realizados a vazão de $0,250 \text{ ml.s}^{-1}$, para tal determinação foi levada em consideração a precipitação média da região.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ANÁLISE FÍSICO - QUÍMICAS

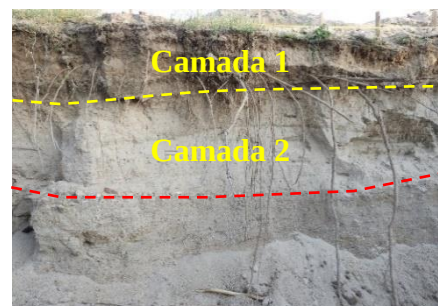
Com uma trena foi possível definir, em campo, a espessura de cada camada, que variou dentro do perfil visualizado. Tomando-se como referência aspectos como coloração, textura ao tato e resistência a penetração (canivete). A camada 1 apresentou uma espessura máxima de 52 cm e a espessura da Camada 2 oscilou de 17 a 81cm (Figura 16).

Figura 16 - Trincheira para avaliação do perfil do depósito aluvionar

(a) Perfil aberto para visualização do solo.



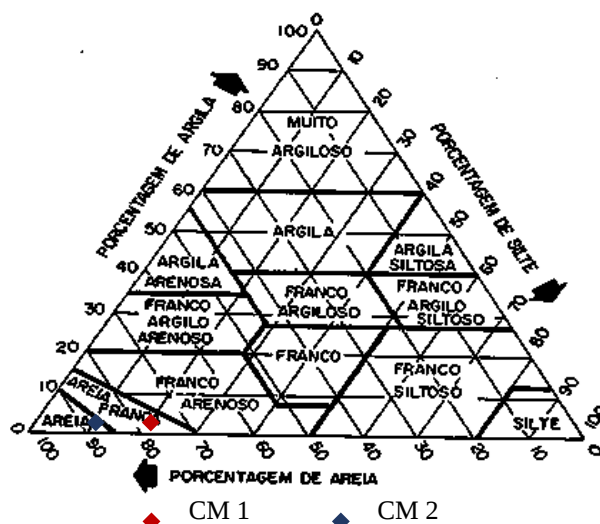
(b) Perfil do solo.



Fonte: adaptado de PERONICO (2018).

A análise visual possibilitou a identificação da presença de areia nas duas camadas e matéria orgânica, provenientes de resíduos de plantas, na camada superior. Em laboratório, o ensaio de granulometria permitiu determinar a distribuição granulométrica e a classificação textural, que são apresentadas nas Figuras 17, respectivamente, estando um resumo de tais distribuições descrito na Tabela 4.

Figura 17 - Distribuição granulométrica e classificação textural da camada 1 e 2



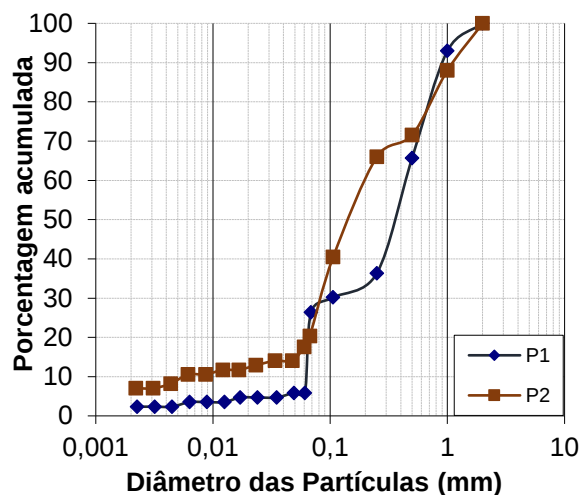


Tabela 4 - Distribuição do tamanho de partículas e classificação do solo

		Camadas	
		CM 1	CM 2
Distribuição do tamanho das partículas	Argila %	7,03	2,34
	Silte %	10,55	3,52
	Areia %	82,42	94,14
Classe Textural		Areia Franca	Areia
ph água		8,26	6,00
ph KCl		6,87	5,48
Média CO (g.g ⁻¹)		1,26%	0,97%
Média MO (g.g ⁻¹)		2,17%	1,67%
Superfície Específica (m ² .g ⁻¹)		3,754	2,460
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
	Soma das bases S (cmolc.dm ⁻³)	7,0	2,7
CTC (cmolc.dm ⁻³)		7,4	3,3
Saturação por bases V (%)		94	83

CM1=Camada superficial; CM2=Camada 2;

Conforme pode ser observado na Figura 17 e na Tabela 4, a camada 1 (CM1) apresentou maior quantidade de partículas finas, compondo 7,03% de argila e 10,55% de silte e é também o trecho onde ocorre maior concentração de matéria orgânica. Contudo a parcela de areia é bem representativa, 82,42%, caracterizando o material como areia franca, de acordo com o triângulo de classificação textural. A segunda camada conta com uma parcela menor de materiais finos, apresentando uma porcentagem de areia de 94,14% e foi classificada como areia. A fração de argila representa a parte ativa do solo, que participa diretamente de suas reações químicas. Assim, uma presença maior de argila na camada de superfície pode garantir uma interação maior da sulfadiazina com o solo.

Avaliando as CM1 e CM2 pode-se verificar que o pH em água variou de altamente alcalino, na superfície (8,26) à fracamente ácido na CM2 (6,00). E estes foram maiores que os valores de pH em KCl, de acordo com a Tabela 4. Tal resultado também foi obtido por Ebeling et al. (2008), o que é atribuído ao efeito da solução de KCl, quando em contato com o solo, induz a troca de cátions devido à maior concentração dos íons K^+ , liberando íons H^+ e Al^{3+} para a solução, induzindo a um aumento da acidez. Como o valor do pH em KCl na CM1 (6,87) foi maior que 5,5, o Al^{3+} teve pouca participação na acidez do solo, já quanto a CM2, este foi ligeiramente menor que 5,5, o que conduz à um aumento na participação deste cátion na acidez potencial (MAIA et al., 2006).

Uma possível justificativa para tais resultados é a salinização, pois os riscos de salinização desta região são altos. Por isso, em regiões áridas e semiáridas, o manejo correto da água implica em práticas de economia e cuidados com problemas de salinidade (ALBUQUERQUE et al., 2008). A composição e a diversidade das comunidades bacterianas estão fortemente correlacionadas com o pH do solo, assim, quanto maior for o pH, maior será a diversidade (FIERER e JACKSON, 2006). Tendo Rousk et al. (2010) verificado diferenças incrementais significativas na composição da comunidade bacteriana para pH acima de 6,8.

Um outro fator que influencia no aumento do pH é o aumento do teor de matéria orgânica (MO), que acarreta também em uma maior saturação por bases, complexação e precipitação de alumínio da solução do solo (OLIVEIRA et al., 2009). De acordo com Brady (1989), a matéria orgânica contribui normalmente com menos de 5% da massa total para a maior parte dos solos agrícolas, sendo os teores de MO expressivamente baixos nos solos das regiões áridas e semiáridas. A camada 1 apresenta uma composição maior de MO (2,17%) que a camada 2 (1,67%), valores estes expressos na Tabela 4. Isto se deve a deposição de resíduos de galhos secos, plantas e animais, que havia sido verificado na análise visual.

A presença de matéria orgânica, assim como a composição granulométrica do solo influenciam diretamente na adsorção da SDZ no solo, pois a existência de carbono orgânico natural pode aumentar a sorção de antibióticos do tipo sulfonamidas devido à alta afinidade entre os dois (THIELE-BRUHN et al., 2004).

Ferreira e Dias Junior (1996) determinaram que a densidade do material mineral varia de 2,50 a 5,20 mg.m^{-3} e da matéria orgânica de 1,0 à 1,3 mg.m^{-3} . Assim, a densidade da partícula, que depende da fração sólida do solo, ou seja, da sua composição química e mineralógica, irá ser menor quanto maior for a presença de matéria orgânica e tenderá a aumentar quando a contribuição de óxidos for maior (MENDES et al., 2003). Como os valores encontrados para os solos estudados foram de 2,58 mg.m^{-3} e 3,07 mg.m^{-3} , respectivamente, pode-se concluir que a densidade da partícula aumenta com a profundidade e diminui com a quantidade de MO.

Como pode ser observado na Tabela 4, os valores de CTC foram maiores na camada 1, pois esta apresentou uma quantidade maior de matéria orgânica, argila e pH. De acordo com a Embrapa (2010) e Embrapa (2015) o teor de matéria orgânica e a argila vão influenciar nos valores da CTC, dados que representa a quantidade total de cátions retidos na superfície, sendo assim dependente das cargas elétricas dos minerais argila. Além disso, solos com pH muito baixos apresentam baixa capacidade de reter cátions. Conforme a Embrapa (2015), valores menores que 5 cmolc.dm^{-3} indicam baixo teor de argila ou predominância de argila 1:1 como a caulinita. Assim como a quantidade de bases trocáveis indica o intemperismo do solo, onde valores mais baixos significa que os solos sofreram mais intemperismo. Os solos em questão podem ser tidos como férteis, uma vez que a Saturação por bases (V) é maior que 50%.

A presença de óxidos, com concentração em mg.kg^{-1} , verificada nas duas camadas de solo estudados na fronteira dos municípios de Brejo da Madre de Deus e Santa Cruz do Capibaribe são apresentadas na Tabela 5. Também são apresentados os valores certificados, que são concentrações conhecidas, fornecidas pelos certificados de referência.

Tabela 5 - Valores obtidos e certificados (mg kg^{-1}) e suas respectivas incertezas expandidas em nível de 95% de confiança dos elementos químicos determinados nos materiais de referência

SRM 2709 analisado por EDXRF				
SRM 2709 (n = 8)				
	Valores certificados (mg kg^{-1})	Valores obtidos em mg kg^{-1}		
		CM 1	CM 2	
Mn	538 ± 17	231 ± 29	156 ± 25	

Fe	35000	± 1100	13897	± 445	7928	± 443
Ni	88	± 5	9	± 4,9	7	± 1,4
Zn	106	± 3	25	± 7	16	± 8
Pb	18,9	± 0,5	32	± 12	43	± 10
Sr	231	± 2	409	± 6	494	± 6
Ti	3420	± 240	2356	± 93	1621	± 92
Mg	15100	± 500	7112	± 981	5933	± 1046
Al	75000	± 600	64760	± 1852	58802	± 1847
Si	296600	± 2300	384913	± 11468	416429	± 11468
K	20300	± 600	28185	± 633	31359	± 633
Ca	18900	± 500	7367	± 927	6504	± 927
V	112	± 5	66	± 12	42	± 12

A partir dos dados da Tabela 5 é possível verificar que a quantidade de óxidos de ferro (Fe) é maior na CM1 que na CM2, isto se deve, de acordo com Correa et al. (2008) á este elemento estar intimamente relacionado com os fenômenos de estruturação e agregação dos solos e as outras propriedades dos solos, tais como cor, capacidade de troca catiônica e aniônica (CTC e CTA), fixação de fósforo (P) e de metais pesados, dentre outras. Valor que está ligado à superfície específica, pois quanto maior for a superfície específica, maior será o teor de matéria orgânica e argila, a CTC e a quantidade de óxido de ferro, o que acarretará também em uma maior adsorção de fósforo (OLIVEIRA JUNIOR, 2013). Assim, a superfície específica varia com a textura do solo, o teor de matéria orgânica e o tipo de mineral de argila, sendo este valor inversamente proporcional ao diâmetro das partículas (OLIVEIRA JUNIOR, 2013). Os resultados apresentados na Tabela 4 demonstram que a superfície específica da camada 1 é maior que a da camada 2, decrescendo com a profundidade.

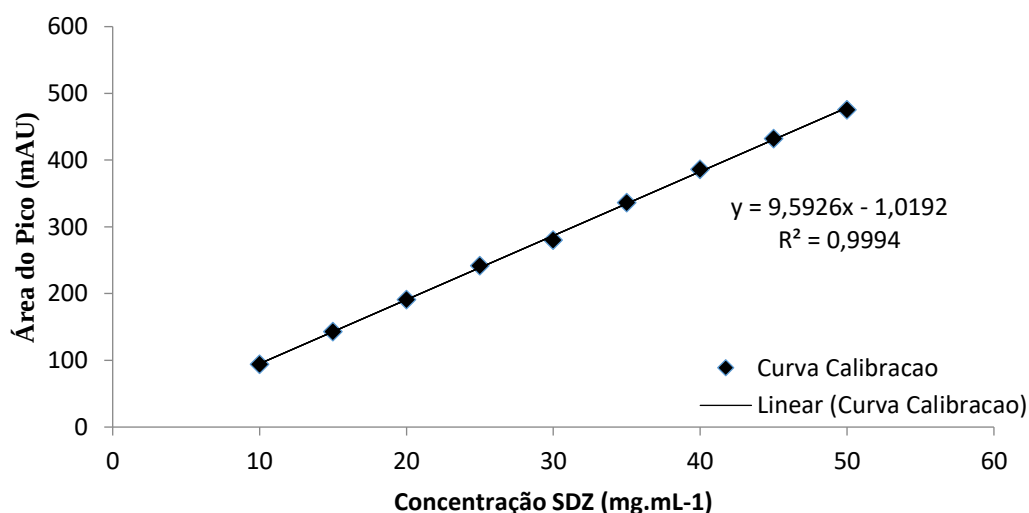
Na Tabela 5 pode ser visualizado que a maior peculiaridade das duas camadas de solo estudadas é o alto teor do poluente chumbo (Pb), contaminante ambiental que possui efeitos extremamente tóxicos, e estrôncio (Sr), os quais podem estar ligados a presença de resíduos industriais no solo, provenientes da indústria têxtil, uma das atividades econômicas mais explorada na região. Mapanda et al. (2005) constataram que os efluentes industriais têxteis podem contribuir para o depósito de metais no solo. Segundo Rabelo et al. (2017) a interação entre metais pesados e as sulfonamidas geram risco de contaminação das águas superficiais, águas subterrâneas e do solo. Sendo importante verificar a capacidade de retenção e a mobilidade da SDZ quando à irrigação do solo com efluentes têxteis, uma vez que a presença do metal pesado elevada a capacidade de sorção das sulfonamidas, como foi visualizado no caso do cobre por Morel et al. (2014) e Xu et al. (2015).

5.2 ENSAIOS DE BATCH

Os resultados de Batch dependeram da composição do solo, sua textura, teor de matéria orgânica, superfície específica e capacidade de troca catiônica, uma vez que os coeficientes de adsorção variam com as características físico-químicas do solo (THIELE-BRUHN et al., 2004; Doretto et al., 2014).

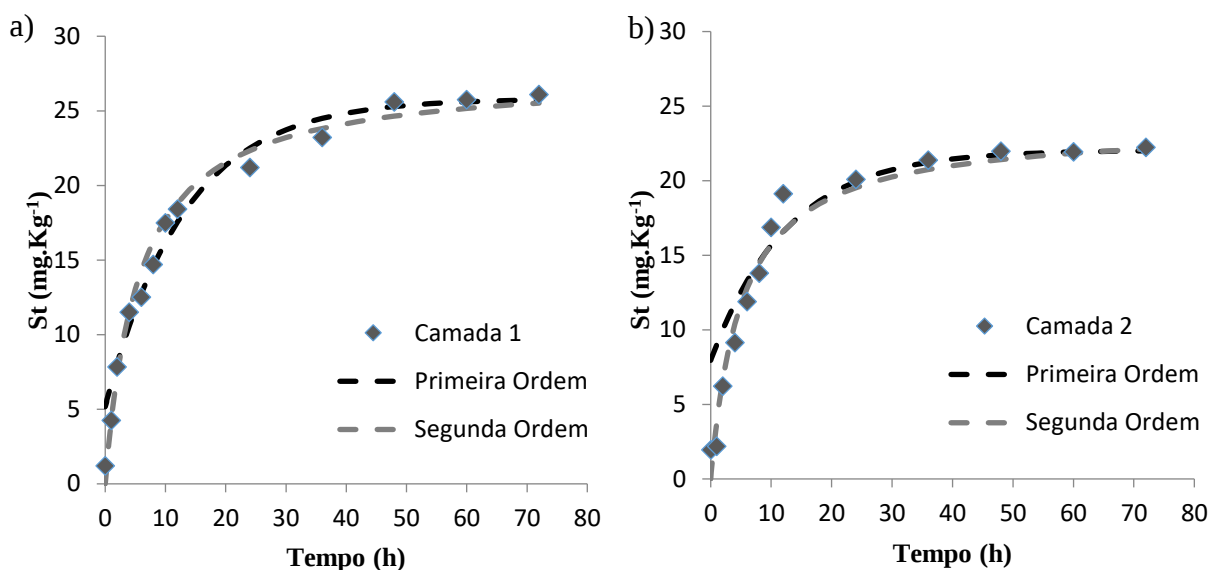
Os resultados da curva de calibração da SDZ são evidenciados na Figura 18, a qual se demonstra com linearidade e coeficiente de determinação (r) de 0,999, apresentando um bom ajuste.

Figura 18 - Resultados da curva analítica da SDZ



Os ajustes de primeira e segunda ordem da cinética de sorção da SDZ para os solos das camadas 1 e 2 são apresentados nas Figuras 19a e 19b, respectivamente. Observa-se que o equilíbrio para as CM1 e CM2 foi alcançado após as 40 horas com uma adsorção de uma quantidade de SDZ aproximada de 25 mg.kg⁻¹ e 22 mg.kg⁻¹, respectivamente. Então, a adsorção na CM1 foi maior, uma vez que esta apresenta uma quantidade maior de carbono orgânico (CO), que, segundo Thiele-Bruhn et al. (2004), aumenta a sorção das sulfonamidas devido a sua alta afinidade com o CO.

Figura 19 - ajustes de primeira e segunda ordem da cinética de sorção da SDZ para os solos das camadas 1 (a) e 2 (b)



O equilíbrio aparente se demonstra condizente com os valores de alcance de 48h encontrados por Doretto e Rath (2013) para o solo denominado como N1, que apresenta características granulométricas similares as apresentadas pelas duas camadas em estudo. Como também para os verificados por Sukul et al. (2008), em que o equilíbrio foi atingido em 50h.

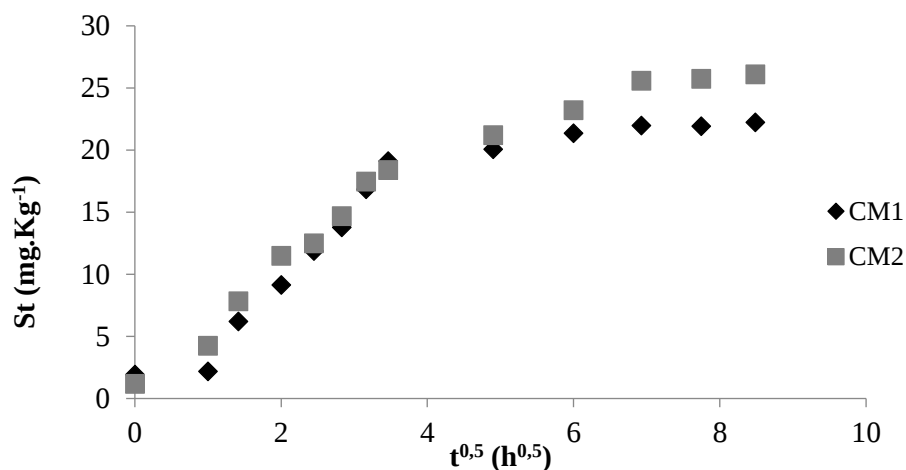
Um resumo dos parâmetros estatísticos dos ajustes de primeira e segunda ordem são apresentados na Tabela 6. Os valores de EQM, usados para medir o grau de desvio dos modelos teóricos e experimentais, variaram de 5% a 17%, demonstrando um baixo grau de desvio para ambos os solos. Os valores de CMR se apresentaram próximo de zero, onde apenas o valor para o modelo de segunda ordem da CM2 foi positivo, ou seja, o valor calculado subestimou o medido. Além disso, o R^2 , possibilitou a determinação do modelo de segunda ordem como o mais adequado para ambos os casos para representar a cinética de sorção, pois o proporcionou um ajuste mais bem definido.

Tabela 6 - Resumo dos parâmetros estatísticos dos ajustes de primeira e segunda ordem

		EQM	RD	EM	CMR	R^2
CM1	1° ordem	6,1626	1,0596	0,9789	-0,0266	0,9741
	2° ordem	5,3080	1,0288	0,9844	-0,0094	0,9875
CM2	1° ordem	16,9358	1,7585	0,8523	-0,0897	0,9496
	2° ordem	7,2839	1,2552	0,9727	0,0139	0,9751

A aplicação do modelo de difusão intra-partícula aos dados de cinética da SDZ para as duas camadas é apresentada na Figura 20.

Figura 20 - Modelo de difusão intra-partícula aos dados de cinética da SDZ



De acordo com Yaneva e Koumanova (2006) a difusão nos macroporos, poros de transição e microporos é graficamente representada pela relação capacidade de sorção e a raiz quadrada do tempo. A variabilidade de tal valor entre as duas camadas é pouco significativa, contudo, assim como foi verificado por Milfont (2006), as curvas apresentam um segmento de maior coeficiente angular (k_{i1}), determinando uma difusão nos macroporos, e outro segmento de menor coeficiente angular (k_{i2}), onde neste caso a difusão ocorre nos poros de transição.

Os resultados para os modelos cinéticos de primeira e segunda ordem das taxas constantes de sorção k_1 , k_2 e k_i são apresentadas na Tabela 7, juntamente com as capacidades de sorção em equilíbrio (S_{e1} e S_{e2}) e os coeficientes de determinação (r^2). Analisando os resultados e tendo como base a sorção em equilíbrio, pode-se verificar que o modelo cinético de segunda ordem se demonstrou mais adequado para descrever a cinética de sorção da SDZ, pois foi o que proporcionou o melhor ajuste, em termos do coeficiente de determinação.

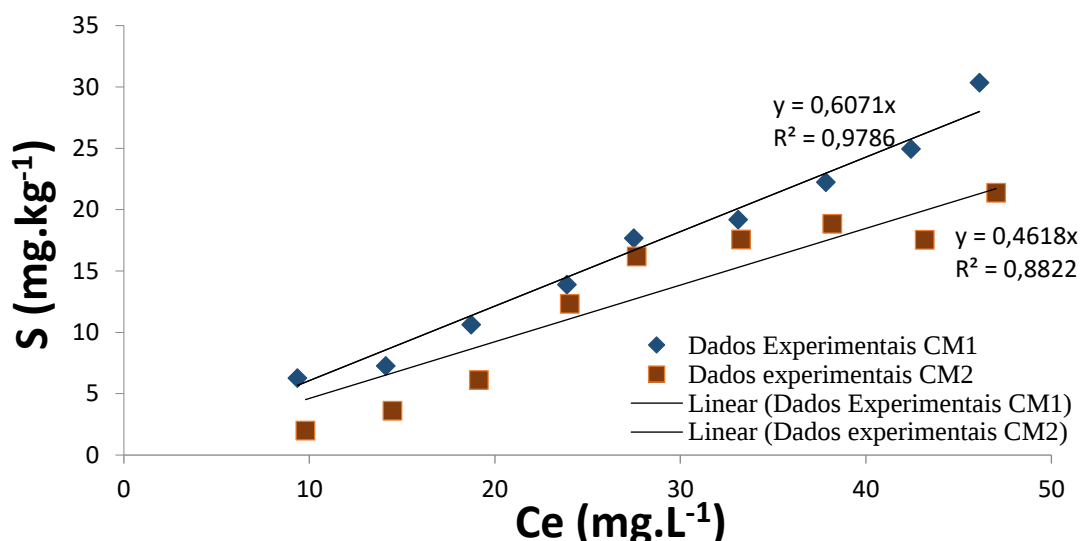
Tabela 7 - Valores das capacidades de sorção em equilíbrio, S_{e1} e S_{e2} ; das taxas constantes de sorção, k_1 , k_2 e k_i ; e dos coeficientes de determinação, R^2 , para ambos os solos

		CM 1	CM 2
Cinética de primeira ordem	$S_{e1} (mg.kg^{-1})$	20,64	14,10
$\frac{dS_t}{dt} = k_1(S_{e1} - S_t)$	$K_1 (h^{-1})$	0,0765	0,0790
	R^2	0,9069	0,8992
Cinética de segunda ordem	$S_{e2} (mg.kg^{-1})$	27,4725	23,6967

$\frac{dS_t}{dt} = k_2(S_{e2} - S_t)^2$	$K_2 \text{ (mg.kg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1})$	0,0066	0,0082
	R^2	0,9935	0,9916
Difusão intra - partícula	$k_i \text{ (mg.kg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1})$	3,7837	3,3719
$S_t = k_i t^{0,5}$	R^2	0,9108	0,8206

Na Figura 21 são apresentadas as isotermas de sorção para a SDZ para as duas camadas considerando o ajuste do modelo linear. Os resultados permitiram verificar que a superfície, camada 1, apresentou maior capacidade de sorção que a camada 2, resultados que também foram encontrados por Dias (2017) em análises realizadas com a SDZ para quatro camadas diferentes do solo. Como a sorção foi maior na camada 1, pode-se concluir que a mesma está diretamente ligada ao teor de MO, já que a porcentagem deste fator é maior na superfície.

Figura 21 - Isotermas de sorção com ajuste segundo o modelo linear



A partir da Figura 21 se extrai os valores de K_D da CM 1 e CM 2, os quais são 0,6071 e 0,4618, respectivamente. Os parâmetros de adsorção Linear, de Freundlich e Langmuir são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 - Parâmetros de adsorção Linear, Freundlich e Langmuir

		CM 1	CM 2
Linear	K_D	0,6071	0,4618
	R^2	0,979	0,882
Freundlich	$K_F \text{ (L.kg}^{-1})$	0,570	0,063
Ajuste Linear	R^2	0,974	0,925

Langmuir	$K_L \text{ (L.kg}^{-1}\text{)}$	0,0029	-0,0195
Ajuste Linear 1	R^2	0,948	0,954

Com base nos resultados da Tabela 8 é possível determinar que a CM 1 se ajusta bem para os modelos Linear e de Freundlich, e a CM 2 se ajusta melhor para o modelo de Freundlich. Tais valores são similares aos encontrados por Doretto e Rath (2013), onde a SDZ, para o solo N1 (91,1% de areia, 1,8% de silte e 6,2% de argila), que tem caracterização granulométrica similar com os solos estudados no presente trabalho, se ajustou melhor para o modelo de Freundlich e apresentou valores de K_F baixos e iguais à $0,45 \text{ L.kg}^{-1}$. Sukul et al. (2008) também verificou valores baixos de sorção de K_D para a SDZ, sendo estes de 2,4 para o solo III, com 72% de areia e 0,1 para o solo IV, com 68,2% de areia. Isso demonstra a fraca interação da SDZ com o solo, o que garante uma alta mobilidade da SDZ nos solos. Tal fato também foi constatado por Shen et al. (2018), que averiguaram que a mobilidade da SDZ no solo é provavelmente inversamente proporcional aos valores de K_F .

Os resultados de K_F provenientes das CM1 e CM2 confirmam que a matéria orgânica e a fração de argila contribuem para a sorção da SDZ, já que esses valores são quantitativamente maiores na primeira camada. Assim como que a sorção da SDZ não é favorável em perfis predominantemente arenosos, sendo esta preferencialmente retidas por partículas finas (Doretto e Rath, 2013).

Portanto, a CM1, com maior teor de carbono orgânico (1,26%), menor teor de areia (82,42%) e maior CTC ($7,4 \text{ cmolc dm}^{-3}$) apresentou maior potencial de sorção ($0,570 \text{ L.kg}^{-1}$). Enquanto que a CM2, com menor teor de carbono orgânico (0,97%), maior teor de areia (94,14%) e menor CTC ($3,3 \text{ cmolc dm}^{-3}$) teve um potencial de sorção menor ($0,063 \text{ L.kg}^{-1}$).

Nas Figuras 22 e 23 são apresentadas as isotermas de sorção com os ajustes Linear, de Freundlich e Langmuir para as camadas 1 e 2, respectivamente.

Figura 22 - Isotermas de sorção com os ajustes Linear, Freundlich e Langmuir para a camada 1

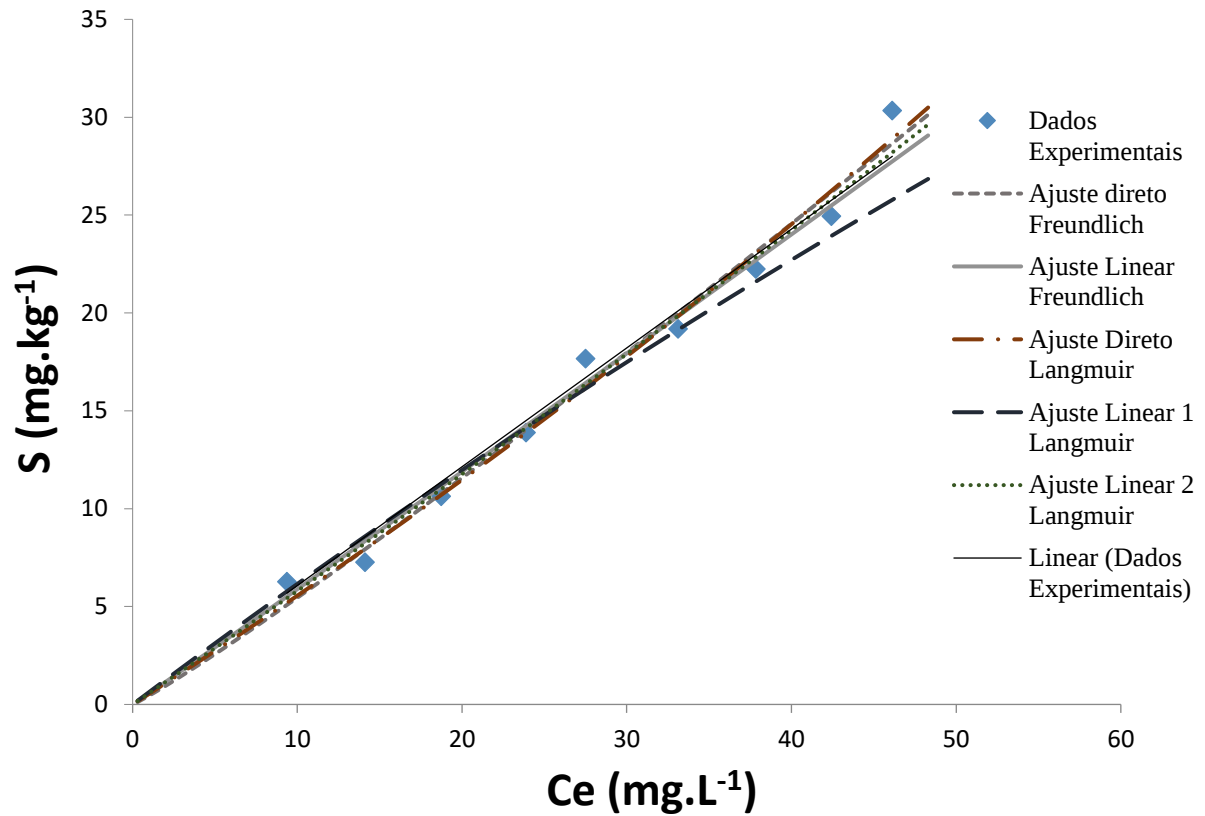
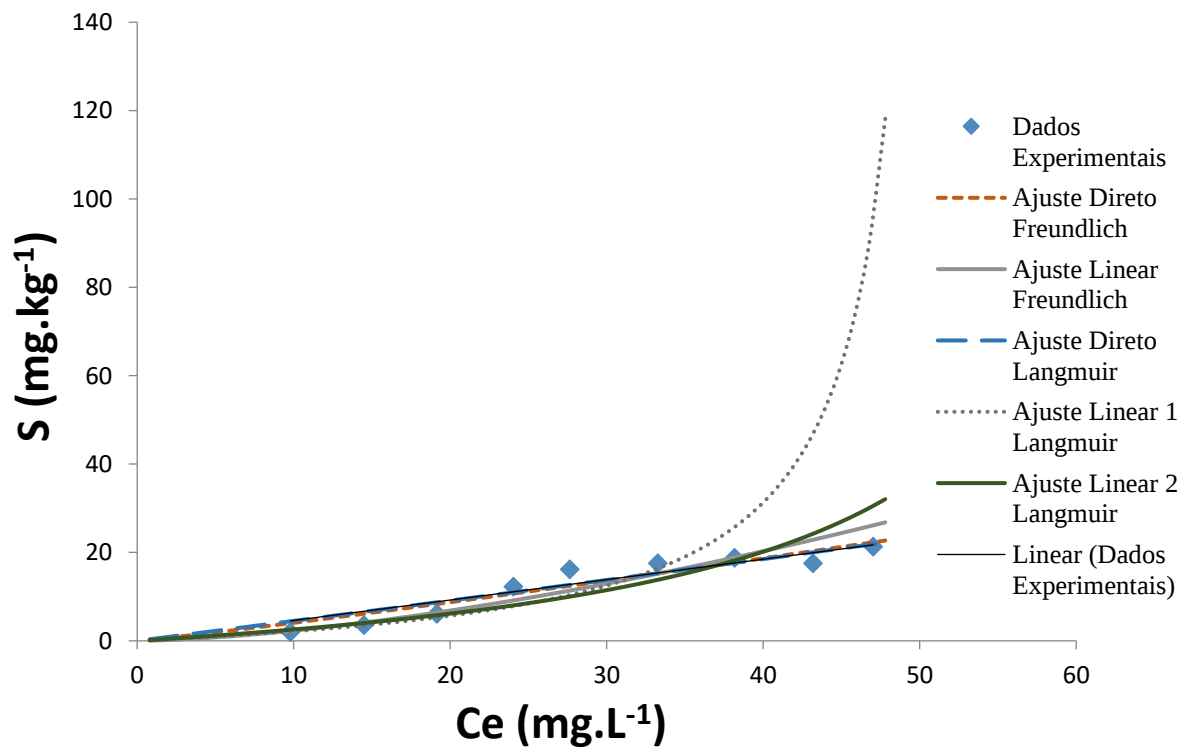


Figura 23 - Isotermas de sorção com os ajustes Linear, Freundlich e Langmuir para a camada 2



5.3 ENSAIOS HIDRODISPERSIVOS

Os valores médios dos parâmetros determinados experimentalmente pelos ensaios de colunas para o deslocamento do traçador (KBr) para a vazão da bomba de $0,250 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ são apresentados na Tabela 8. Foram realizadas três colunas, ou seja, repetições, para cada camada, de forma a se ter uma representatividade melhor. O Brometo de Potássio (KBr) foi aplicado juntamente com a SDZ em todas as três repetições do experimento de coluna para cada camada de solo de forma a traçar o movimento da água (LADU e ZHANG, 2011). Então, de modo a calibrar os parâmetros de fluxo de água foi usado o algoritmo inverso do HYDRUS-1D.

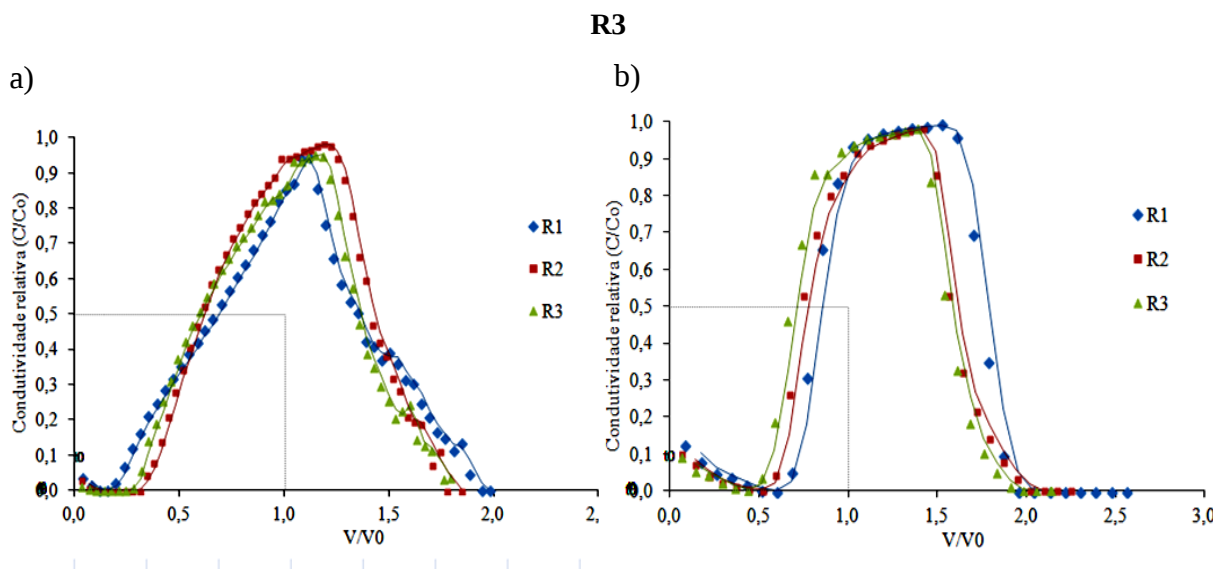
Assim como está disposto na Tabela 9, o tempo de pulso necessário para efetuar as curvas de eluição da camada 1 foi praticamente duas vezes maior que o tempo predisposto pela camada 2, isto se deve ao volume de poros utilizados. Contudo os valores da velocidade da água foram aproximadamente similares.

Tabela 9 - Valores dos parâmetros determinados experimentalmente para os ensaios de deslocamento do KBr

		$\rho_d(\text{g}.\text{cm}^{-3})$	V_p (cm^3)	θ ($\text{cm}^3.\text{cm}^{-3}$)	q ($\text{cm}.\text{h}^{-1}$)	v ($\text{cm}.\text{h}^{-1}$)	T_{pulso} (h)
CM 1	R1	1,52	338,820	0,423	0,650	1,537	25,510
	R2	1,52	353,180	0,441	0,598	1,356	29,340
	R3	1,52	361,420	0,451	0,625	1,385	28,640
	Média	1,52	351,140	0,438	0,624	1,426	27,830
	σ	2,719E-16	11,437	0,014	0,026	0,097	2,039
CM 2	R1	1,63	157,280	0,393	0,664	1,692	13,280
	R2	1,63	169,320	0,423	0,628	1,485	13,470
	R3	1,63	156,690	0,391	0,554	1,416	12,400
	Média	1,63	161,097	0,402	0,615	1,531	13,050
	σ	0	7,128	0,018	0,056	0,144	0,571

As curvas de eluição do KBr para as camadas 1 e 2, respectivamente são expostas na Figura 24. Por meio destas é possível verificar que o formato das curvas de eluição foram similares para as repetições de cada camada de solo.

Figura 24 - Curvas de eluição do KBr para as camadas 1: a) R1; R2; R3; e camada 2: b) R1; R2; R3



Como pode ser observado na Figura 24, as curvas de eluição estão deslocadas para a esquerda, ou seja, o ponto $C/C_0 = 0,5$ ocorre antes do valor $V/V_0 = 1,0$, o que resulta em um fator de retardo (R) menor que a unidade, onde na curva de eluição de um traçador ideal, $R=1$. Tal fato também foi verificado por Milfont (2006) e tem sido descritos por Kamra et al. (2001) para indicar uma adsorção negativa ($K_D < 0$). Milfont (2006) concluiu em seu estudo que a exclusão aniônica faz com que o brometo (Br^-) apareça mais cedo na saída da coluna de solo. Park e Huwe (2016) também verificaram o mesmo fenômeno, o que, segundo eles propõe a ocorrência de fluxo preferencial. Ainda de acordo com Park e Huwe (2016) e os resultados verificados em seu trabalho, a calda da curva do Br^- indica que o transporte conservativo do traçador foi um processo de não equilíbrio físico, o que foi propriamente retratado através do modelo de dupla porosidade com processo de não equilíbrio físico. Assim, por ter sido observada uma não simetria nos dados experimentais, a utilização de um modelo que leve em consideração o não equilíbrio físico pode provavelmente obter bons resultados de ajuste para as curvas de KBr.

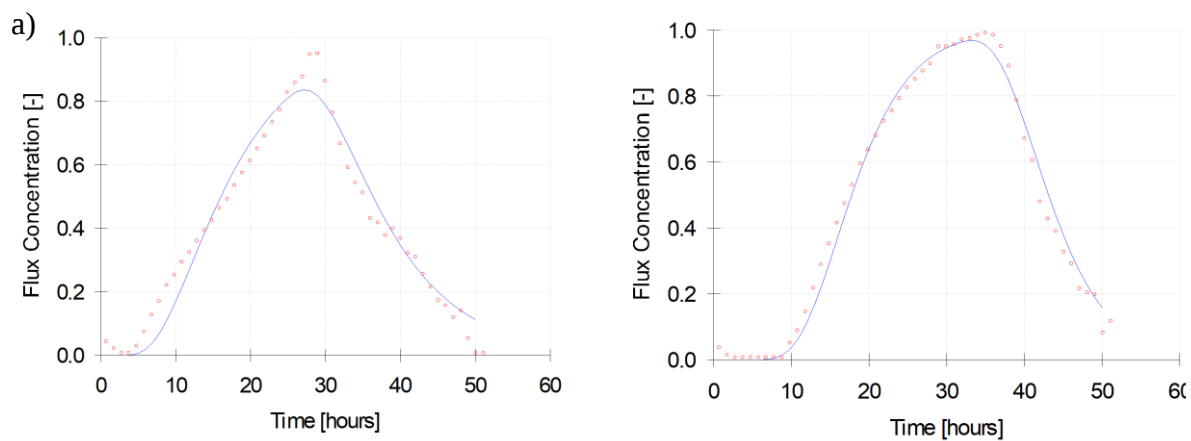
As curvas de eluição do KBr foram ajustadas ao modelo CDE, para as duas camadas. Os parâmetros hidrodispersivos são apresentados na Tabela 10, obtidos a partir dos dados experimentais para a solução de KBr nas camadas 1 e 2 considerando um nível de confiança de 95%.

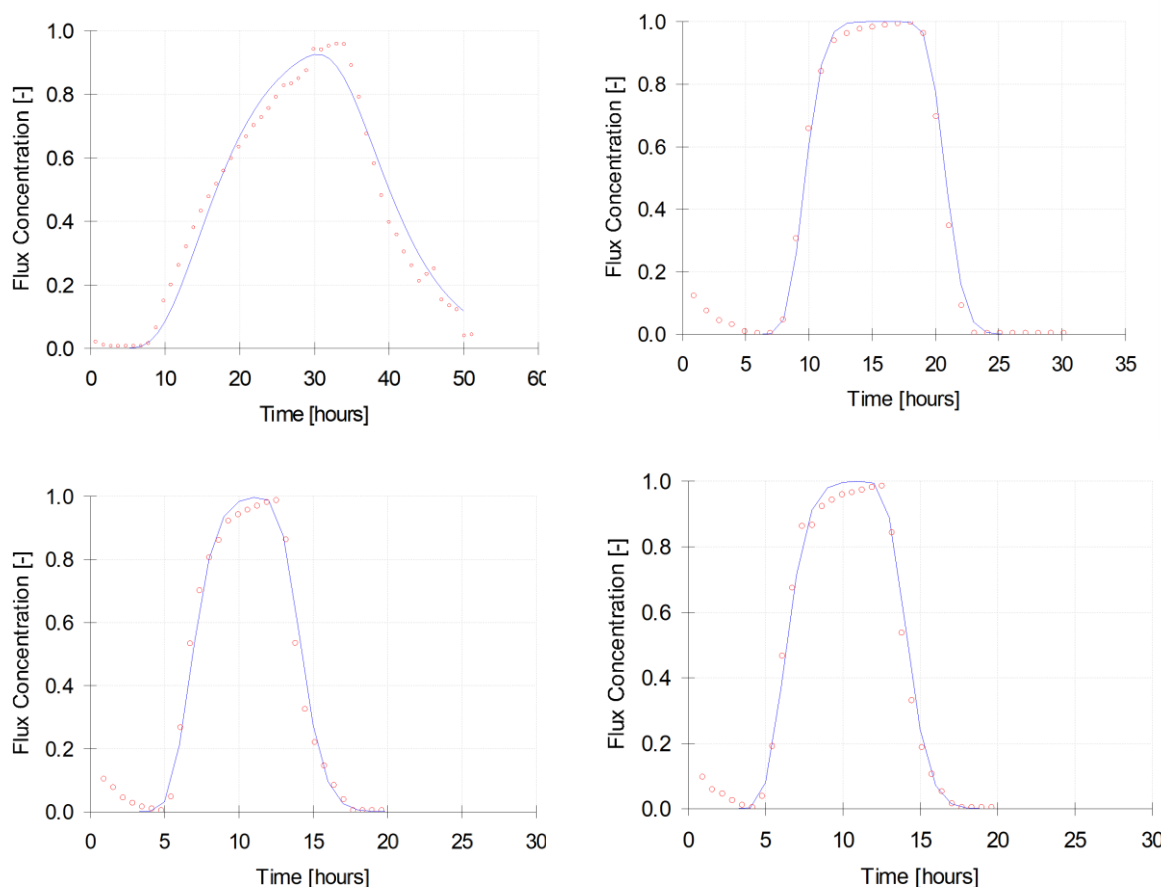
Tabela 10 - Parâmetros hidrodispersivos obtidos pelo ajuste CDE a partir dos ensaios de KBr para a vazão de 0,250 cm³.min⁻¹

		D (cm².h⁻¹)	R_t	T2	R²	Pe
CM 1	R1	4,163	1,393	21,08	0,9611	7,38
	R2	1,492	1,127	25,13	0,9923	18,18
	R3	2,188	1,125	23,13	0,975	12,66
	Média	2,614	1,215	23,113	0,976	12,740
	σ	1,386	0,154	2,025	0,016	5,400
CM 2	R1	0,2338	0,8237	11,06	0,9935	144,74
	R2	0,4542	0,52	7,271	0,9886	65,39
	R3	0,4162	0,4564	7,762	0,9926	68,04
	Média	0,368	0,600	8,698	0,992	92,723
	σ	0,118	0,196	2,061	0,003	45,067

As curvas de eluição do KBr ajustadas para o modelo de Convecção – Dispersão para as camadas 1 e 2, respectivamente são expostas na Figura 25.

Figura 25 - Curvas de eluição do KBr ajustadas para o modelo de Convecção - Dispersão para a camada 1: a) R1; b) R2 ; c) R3; e camada 2: d)R1; e)R2; f)R3





De acordo com os dados demonstrados na Tabela 10, os valores de D apresentaram uma diferença considerável quando as duas camadas são comparadas, sendo estes maiores na camada 1. Concluindo-se que a estrutura do solo pode ter uma influência na dispersividade e que, assim como foi verificado por Ladu e Zhang (2011), quanto mais heterogênea for a

estrutura, maior será a dispersividade. Os resultados de R^2 próximos da unidade suportam a suposição de que o KBr funciona como um traçador não reativo nas colunas de solo e que o modelo CDE descreve adequadamente a curva de eluição do KBr.

O número de Péclet (Pe) resultou em um valor maior que 10 ($Pe > 10$) para todas duas camadas, com exceção apenas da repetição 1 (R1) da primeira camada, o que mostra que o processo de transporte é predominante convectivo. Pois segundo Novy - Quadri (1998), quando $Pe > 10$ predomina a convecção, caso contrário, quando $Pe < 10$, o transporte é dito difusivo.

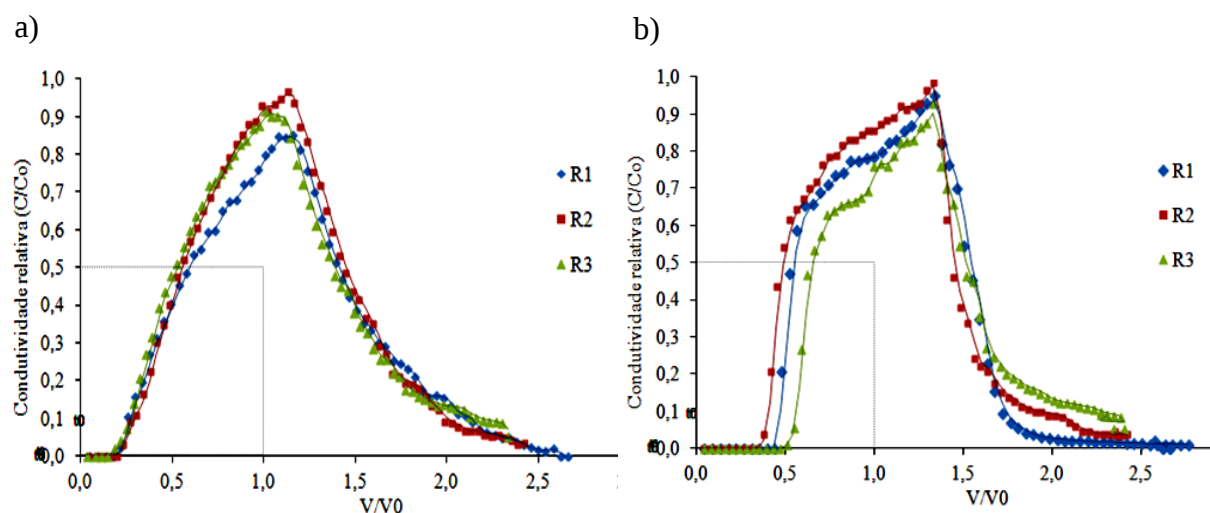
Os valores médios dos parâmetros determinados experimentalmente pelos ensaios de colunas para o deslocamento da sulfadiazina (SDZ) para a vazão da bomba de $0,250 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ são apresentados na Tabela 11. Assim como para o KBr, foram realizadas três colunas para cada camada, de forma a garantir uma boa representatividade.

Tabela 11 - Valores dos parâmetros determinados experimentalmente para os ensaios de deslocamento da SDZ

As curvas de eluição do SDZ são apresentadas na Figura 26 para as três repetições efetuadas para cada camada para a vazão de $0,250 \text{ cm}^2.\text{mm}^{-1}$. A forma assimétrica das curvas apresentadas na Figura 26 indica o não-equilíbrio químico. Além disso ocorre um prolongamento na parte descendente da curva. A calda longa na curva, pode provar a ocorrência de um processo de transporte de não equilíbrio e baseado na histerese. Segundo Novy - Quadri (1993) esse prolongamento pode ser devido a não linearidade da isoterma de sorção e existência ou não de processos limitados por taxa de reação ao longo do tempo, ou então a isoterma linear e o processo de sorção cinético. Os picos das curvas demonstram que ocorreu uma maior interação da SDZ com o solo da primeira camada, confirmando assim os resultados obtidos por Batch, de que a interação da SDZ com o solo aumenta com o teor de matéria orgânica.

		$\rho_d (\text{g}.\text{cm}^{-3})$	$V_p (\text{cm}^3)$	$\theta_s (\text{cm}^3.\text{cm}^{-3})$	$q (\text{cm}.\text{h}^{-1})$	$v (\text{cm}.\text{h}^{-1})$	$T_{\text{pulso}} (\text{h})$
CM 1	R1	1,52	338,82	0,423	0,667	1,578	25,850
	R2	1,52	353,18	0,441	0,634	1,439	29,570
	R3	1,52	361,42	0,451	0,620	1,375	28,770
	Média	1,52	351,14	0,438	0,641	1,464	28,063
	σ	2,72E-16	11,437	0,014	0,024	0,104	1,958
CM 2	R1	1,63	314,56	0,393	0,671	1,709	23,900
	R2	1,63	338,64	0,423	0,627	1,484	28,200
	R3	1,63	313,38	0,391	0,581	1,486	26,880
	Média	1,63	322,193	0,402	0,627	1,560	26,327
	σ	0	14,255	0,018	0,045	0,129	2,203

Figura 26 - Curvas de eluição da SDZ para as camadas 1: a) R1; R2; R3; e camada 2: b) R1; R2; R3



Portanto, considerando a ocorrência de um não equilíbrio químico, as curvas de eluição do SDZ foram ajustadas para o modelo de 2 Sítios de Sorção. Os parâmetros hidrodispersivos obtidos a partir deste ajuste estão indicados na Tabela 12.

Tabela 12 – Parâmetros hidrodispersivos obtidos pelo ajuste do modelo 2 Sítios de Sorção a partir dos ensaios de SDZ para a vazão de 0,250 cm³.min⁻¹

	CONDS	RO	D (cm ² .h ⁻¹)	f	KD	NU	β	w1	α	v (cm.h ⁻¹)	Pe	
CM1	R1	15,210	1,000	5,000	1,000	0,187	1,000	1,111	1,000	0,480	1,578	6,312
	R2	18,761	2,104	4,000	1,000	0,244	2,100	1,202	1,000	1,263	1,439	7,195
	R3	20,080	3,006	4,000	0,309	0,229	1,386	0,798	0,985	2,382	1,375	6,875
	$\bar{X}$	18,017	2,036	4,333	0,770	0,220	1,496	1,037	0,995	1,375	1,464	6,794
	σ	2,519	1,004	0,577	0,399	0,029	0,558	0,212	0,009	0,956	0,104	0,447
CM2	R1	15,791	0,912	0,474	0,003	0,148	0,514	0,946	0,930	0,806	1,709	72,070
	R2	18,842	1,119	0,467	0,001	0,233	1,125	3,631	0,976	1,762	1,484	63,557
	R3	11,299	2,825	0,932	0,002	0,024	0,046	2,232	0,805	0,974	1,486	31,897
	$\bar{X}$	15,311	1,619	0,624	0,002	0,135	0,562	2,270	0,903	1,181	1,560	55,841
	σ	3,794	1,050	0,266	0,001	0,105	0,541	1,343	0,088	0,510	0,129	21,169

De acordo com os dados da Tabela 12, o comportamento da dispersividade para a SDZ é similar ao que ocorre para o traçador (KBr), onde os valores de D são consideravelmente maiores na camada 1. Demonstrando mais uma vez que a estrutura do solo pode ter uma influência na dispersividade.

Comparando os valores do coeficiente de partição, K_D , determinados por Batch e pelos ensaios de colunas, apresentados nas Tabelas 8 e 12, respectivamente, é possível verificar que

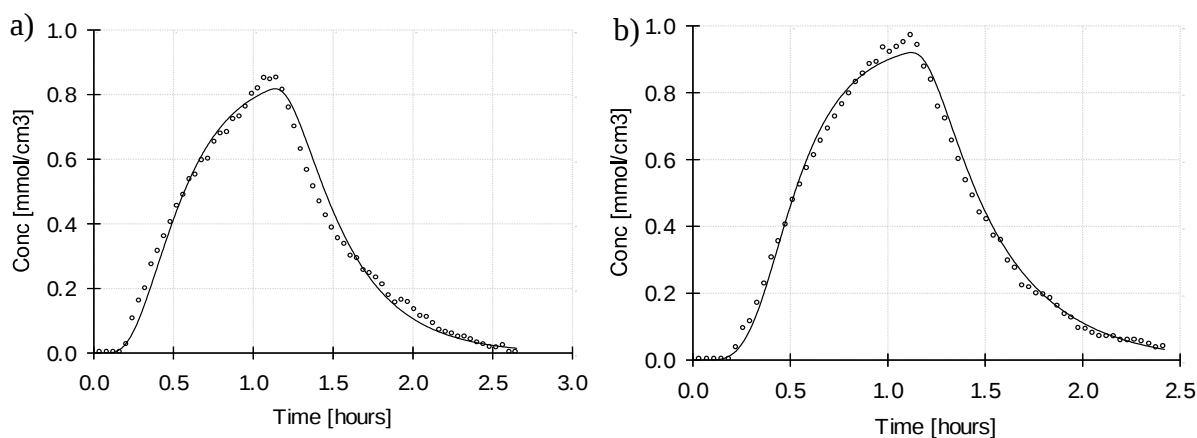
os valores determinados por Batch foram cerca de 3 vezes superiores. Milfont (2006) visualizou o mesmo acontecimento em seus ensaios e atribuiu esta superestimativa dos valores de K_D à agitação mecânica que ocorre durante o ensaio de Batch em mesa agitadora. De acordo com Sparks (1989) e Kookana et al (1992) este processo favorece a desagregação das partículas do solo, aumentando a sua superfície específica.

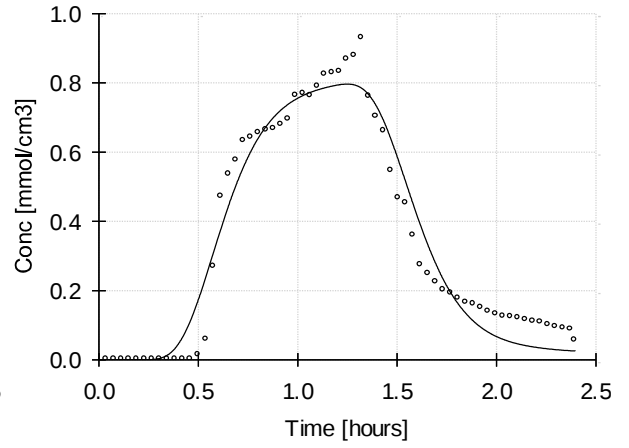
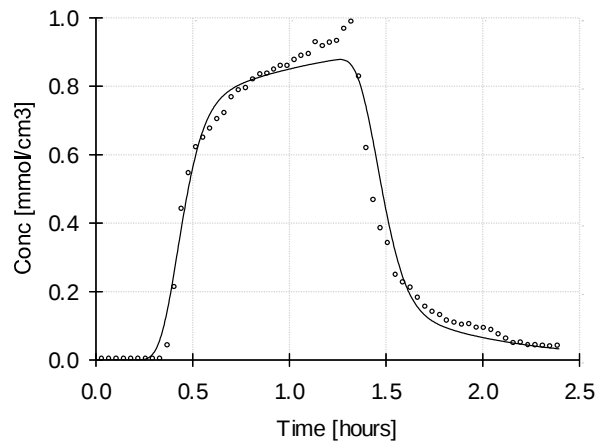
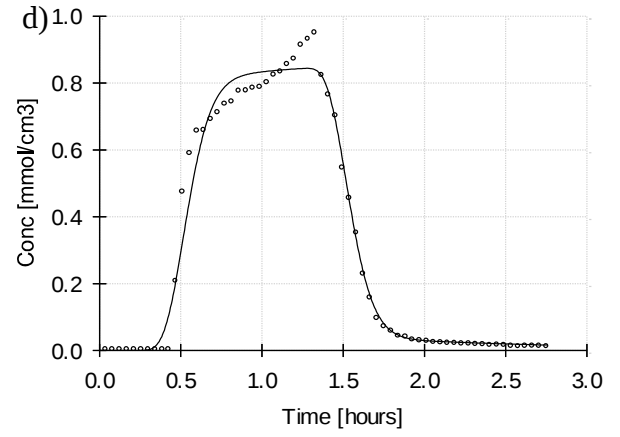
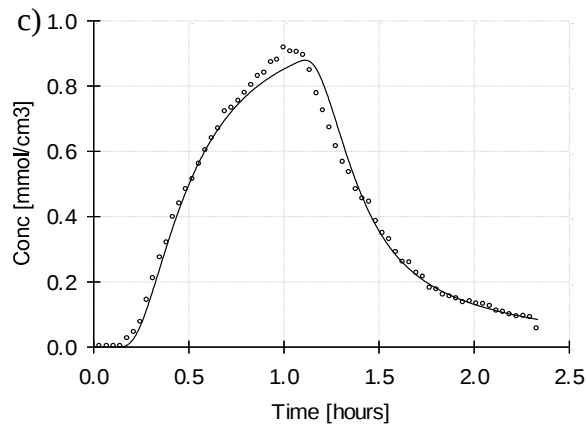
O número de Péclet (Pe) resultou em um valor maior que 10 ($Pe > 10$) para a segunda camada, resultando em um processo de transporte convectivo. Para a camada 1, $Pe < 10$, para todas as repetições, o que acarreta em um transporte dito como difusivo nesta camada.

Os valores de f e β para as repetições 1 e 2 da camada 1 apresentam-se próximos ou iguais a 1, o que poderia indicar um equilíbrio químico, conforme Radcliffe e Simunek (2010). Onde f é a fração do número total de adsorções que são do sítio tipo 1. Contudo, valores baixos de w irão indicar uma cinética de adsorção lenta e não equilíbrio químico. Os valores baixos de w causam valores baixos de α (Radcliffe e Simunek, 2010). Portanto, analisando os dados da Tabela 12, a disparidade dos resultados, e a Figura 26, se evidencia a presença do fenômeno de não equilíbrio químico (Wehrhan et al., 2017), porém durante as simulações foi verificada uma dificuldade do modelo de 2 Sítios de Sorção se ajustar a calda. Neste sentido, a adoção do modelo de dupla porosidade pode conduzir a melhores resultados devido a maior quantidade de parâmetros.

As curvas de eluição da SDZ ajustadas para o modelo de Convecção – Dispersão para as camadas 1 e 2, respectivamente são expostas na Figura 27.

Figura 27 - Curvas de eluição da SDZ ajustadas para o modelo de 2 Sítios de Sorção para a camadas 1: a) R1; b) R2; c) R3; e camada 2: d) R1; e) R2; f) R3





6 CONCLUSÃO

Como conclusões, podem-se destacar:

A cinética de sorção da SDZ em ambas as camadas do solo é melhor descrita com um modelo de segunda ordem e as isotermas de sorção são mais bem ajustadas segundo o modelo de Freundlich.

O modelo de difusão intrapartícula se mostrou proporcionais aos percentuais de argila e silte e teores de matéria orgânica.

A sorção da SDZ é baixa em ambas camadas, sendo levemente maior na camada superficial, já que a interação da SDZ se mostrou preponderante com o teor de matéria orgânica e a fração argila.

O não - equilíbrio químico no transporte da SDZ ocorre em ambas as camadas do aluvião.

O modelo de 2 sítios de sorção apresentou desempenho bom para a camada superficial do solo aluvionar, que possui maior quantidade de matéria orgânica, porém com menor qualidade e maior dificuldade de ajuste para a camada 2.

Os valores dos coeficientes de partição, K_D , determinados pela técnica de Batch são superiores aos dos ensaios de colunas de solo, isto se deve à agitação mecânica ocorrida no ensaio de Batch, que acarreta na provável desagregação de partículas.

O comportamento da dispersividade para a SDZ é similar ao que ocorre para o traçador (KBr), onde os valores de D são consideravelmente maiores na camada 1. Demonstrando mais uma vez que a estrutura do solo pode ter uma influência na dispersividade.

O número de Péclet (Pe) resultou em um valor maior que 10 ($Pe > 10$) para a segunda camada da SDZ, resultando em um processo de transporte convectivo. Para a camada 1, $Pe < 10$, para todas as repetições, o que acarreta em um transporte dito como difusivo nesta camada.

Por fim, os resultados obtidos no presente trabalho mostram que a SDZ, um dos antibióticos mais comumente utilizados, oferece risco real de contaminação das águas subterrâneas da área estudada.

REFERÊNCIAS

- AHI – Animal Health Institut. Disponível em: <https://www.ahi.org/>. Acesso em: 12/02/2017.
- ALBUQUERQUE, C. G.; PONCIANO, I. M.; MONTENEGRO, A. A. A.; MONTENEGRO, S. M. G. Dinâmica de potenciometria e salinidade de aluvião no semi-árido pernambucano. **Revista Águas Subterrâneas**. 2008.
- ALCÂNTARA, M. A. K.; CAMARGO, O. A. Manipulação de carga e movimento de nitrato em horizontes B de um latossolo vermelho. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, 45 (2), p. 204 – 212. 2010.
- AMOSSÉ, J.; TURBERG, P.; KOHLER-MILLERET, R.; GOBAT, J.; LE BAYON, R. Effects of endodeic earthworms on the soil organic matter dynamics and the soils structure in urban and alluvial soil materials. **Geoderma**, 243, p. 50 – 57. 2015.
- ANBALAGAN, C.; LAFAYETTE, I.; ANTONIOU-KOUROUNIOTI, M.; GUTIERREZ, C.; MARTIN, J. R.; CHOWDHURI, D. K.; DE POMERAI, D. I. Use of transgenic GFP reporter strains of the nematode *Caenorhabditis elegans* to investigate the patterns of stress responses induced by pesticides and by organic extracts from agricultural soils. **Ecotoxicology**, 22(1), p. 72-85. 2013.
- ANTUNES, P.; MACHADO, J.; SOUSA, J.C.; PEIXE, L. Dissemination of sulfonamide resistance genes (sul1, sul2, and sul3) in Portuguese *Salmonella enterica* strains and relation with integrons. **Antimicrobial Agents and Chemotherapy**, 49(2), p. 836–839. 2005.
- APAC - Agência Pernambucana de Águas e Clima. Disponível em: <http://www.apac.pe.gov.br/>. Acesso em: 25/06/2017.
- ASHBOLT, N. J.; AMÉZQUITA, A.; BACKHAUS, T.; BORRIELLO, P.; BRANDT, K. K.; COLLIGNON, P.; COORS, P.; FINLEY, R.; GAZE, W. H.; HEBERER, T.; LAWRENCE, J. R.; LARSSON, D. G. J.; McEWEN, S. A.; RYAN, J. J.; SCHÖNFELD, J.; SILLEY, P.; SNAPE, J. R.; VAN DE EEDE, C.; TOPP, E. Human Health Risk Assessment (HHRA) for Environmental Development and Transfer of Antibiotic Resistance. **Environmental Health Perspect**, 121 (9), p. 993 – 1001. 2013.
- AUST, S. (2008). *The Baader-Meinhof Complex*. Random House.
- BERENDONK, T. U.; MANAIA, C. M.; MERLIN, C.; FATTA-KASSINOS, D.; CYTRYN, E.; WALSH, F.; KREUZINGER, N. Tackling antibiotic resistance: the environmental framework. **Nature Reviews Microbiology**, 13(5), p. 310-317. 2015.
- BINH, C. T. T.; HEUER, H.; KAUPENJOHANN, M.; SMALLA, K. Piggery manure used for soil fertilization is a reservoir for transferable antibiotic resistance plasmids. **FEMS microbiology ecology**, 66(1), p. 25-37. 2008.
- BRAGA, R. A. P. **Gestão e educação socioambiental na Bacia do Capibaribe**. 1º ed. Recife Ed. Clã, 144p.: il. ISBN 978-85-61428-08-2. 2015.
- BRAGA, R. A. P.; PAIVA, A. L. R. **Águas de Areias**. 1º ed. Recife Ed. Clã, 336p.: ISBN: 978-85-61428-23-5. 2016.

BRONNER, G.; GOSS, K. U. Sorption of organic chemicals to soil organic matter: influence of soil variability and pH dependence. **Environmental science & technology**, 45(4), p. 1307-1312. 2010.

BROUSSEAU, R.; SAINT-ONGE, A.; PREFONTAINE, G.; MASSON, L.; CABANA, J. Arbitrary primer polymerase chain reaction, a powerful method to identify *Bacillus thuringiensis* serovars and strains. **Applied and Environmental Microbiology**, 59(1), p. 114-119. 1993.

BROWN, G. T., & BRINDLEY, G. W. (1980). *X-ray diffraction procedures for clay mineral identification. Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification*, 5, 305-359.

BUTAYE, P; DEVRIESE, L. A.; HAESEBROUCK, F. Antimicrobial Growth Promoters Used in Animal Feed: Effects of Less Well Known Antibiotics on Gram-Positive Bacteria. **Clinical Microbiology Reviews**, 16 (2), p. 175 – 188. 2003.

CABRAL J. J. S. P. Água subterrânea: aquíferos costeiros e aluviões, vulnerabilidade e aproveitamento. **Editora da UFPE**, Recife. 2004.

CHEN, C., LI, J., CHEN, P., DING, R., ZHANG, P., & LI, X. (2014). "Occurrence of antibiotics and antibiotic resistances in soils from wastewater irrigation areas in Beijing and Tianjin, China." *Environmental Pollution* 193, 94-101.

CHEN, W.; XU, J.; LU, S.; JIAO, W.; WU, L.; CHANG, A. C. (2013). "Fates and transport of PPCPs in soil receiving reclaimed water irrigation. **Chemosphere**, 93(10), p. 2621-2630. 2013.

Conceitos de fertilidade do solo e manejo adequado para as regiões tropicais / Carlos Cesar Ronquim. – Campinas: Embrapa Monitoramento por Satélite, 2010 26 p.: il. (Embrapa Monitoramento por Satélite. Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento, 8). ISSN 1806-3322

COSTA, W. D. Aquíferos aluviais como suporte agropecuário no Nordeste. Anais do 3º Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, V., 431/440 – Fortaleza. 1984.

CPRM - Serviço Geológico do Brasil. Projeto cadastro de fontes de abastecimento por água subterrânea Estado de Pernambuco. **Relatórios dos municípios de Poção, Jataúba, Brejo da Madre de Deus e Santa Cruz do Capibaribe**. 2015.

DE LIGUORO, M.; CIBIN, V.; CAPOLONGO, F.; HALLING-SORENSEN, B.; MONTESISSA, C. Use of oxytetracycline and tylosin in intensive calf farming: evaluation of transfer to manure and soil. **Chemosphere**, 52 (1), p. 203 – 212. 2003.

DIAS, E. F. **Interação da Sulfadiazina em Solo Urbano na Cidade do Recife-PE**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Pernambuco, Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares, Recife – PE. 2017.

DING, H.; WU, Y.; ZOU, B.; LOU, Q.; ZHANG, W.; ZHONG, J.; DAI, G. Simultaneous removal and degradation characteristics of sulfonamide, tetracycline, and quinolone antibiotics by laccase-mediated oxidation coupled with soil adsorption. **Journal of hazardous materials**, 307, p. 350-358. 2016.

DORETTO, K. M.; RATH, S. Sorption of sulfadiazine on Brazilian soils. **Chemosphere**, 90(6), p. 2027-2034. 2013.

DUWIG, C.; ARCHUNDIA, D.; LEHEMBRE, F.; SPADINI, L.; MOREL, M. C.; UZU, G.; MARTINS, J. M. F. (2014). Impacts of anthropogenic activities on the contamination of a sub watershed of Lake Titicaca. Are antibiotics a concern in the Bolivian Altiplano?. **Procedia Earth and Planetary Science**, 10, 370-375. 2014.

EBELING, A. G.; ANJOS, L. H. C.; PEREZ, D. V.; PEREIRA, M. G.; VALLADARES, G. S. Relação entre acidez e outros atributos químicos em solos com teores elevados de matéria orgânica. **Red de Revistas Científicas de América Latina y el Caribe, España e Portugal**. 2008.

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

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa do Solo. **Levantamento de reconhecimento de baixa intensidade dos solos do Município de Bonito, Estado do Mato Grosso do Sul**. Rio de Janeiro, Embrapa Solos, 183p. (Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento/Embrapa Solos). 2007.

FAO – Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura. Disponível em: <http://www.fao.org/brasil/pt/>. Acesso em: 24/11/2017. 2011.

FATTA-KASSINOS, D.; KALAVROUZOTIS, I. K.; KOUKOULAKIS, P. H.; VASQUEZ, M. I. The risks associated with wastewater reuse and xenobiotics in the agroecological environment. **Science of the Total Environment**, 409(19), p. 3555-3563. 2011.

FERNÁNDEZ, Z. H.; SANTOS JÚNIOR, J. A.; AMARAL, R. S.; ALVAREZ, J. R. E.; SILVA, E. B.; FRANÇA, E. J.; MENEZES, R. S. C; FARIAS, E. E. G. F.; SANTOS, J. M. N. EDXRF as na alternative method for multielement analysis of tropical soils and sediments. **Environmental Monit Assess**, 189:447. 2017.

FERREIRA, M. **Estudo da interação do sulfametoxazol (smx) em solos de pastagem do município de São João – PE**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Pernambuco, Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares, Recife – PE. 2017.

FERREIRA, P.A. et al. Transporte no solo de solutos presentes na água residuária do café Conilon. *Acta Scientiarum Agronomy*. v.28,n.1,p.29-35,2006.

FIERER, N; JACKSON, R. B. The diversity and biogeography of soil bacterial communities. **PNAS**, 103 (3), p. 626 – 631. 2006.

FUNDAJ – Fundação Joaquim Nabuco. Disponível em: http://www.fundaj.gov.br/index.php?option=com_content&id=659&Itemid=376. Acesso em: 23/05/2018 às 14:20h. 2012.

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

GAO, J.; PEDERSEN, J. A. (2005). Adsorption of sulfonamide antimicrobial agents to clay minerals. **Environmental Science & Technology**, 39(24), p. 9509-9516. 2005.

GLASSMEYER, S. T.; FURLONG, E. T.; KOLPIN, D. W.; CAHILL, J. D.; ZAUGG, S. D.; WERNER, S. L.; KRYAK, D. D. Transport of chemical and microbial compounds from known wastewater discharges: potential for use as indicators of human fecal contamination. **Environmental Science & Technology**, 39(14), p. 5157-5169. 2005.

GLEICK, P.H. Water in crisis. A guide to the world's freshwater resources. **Oxford University Press**. 473 pp. 1993.

Guia prático para interpretação de resultados de análises de solos / Lafayette Franco Sobral et al. – Aracaju : Embrapa Tabuleiros Costeiros, 2015. 13 p. (Documentos / Embrapa Tabuleiros Costeiros, ISSN 1678-1953; 206).

HU, X.G., ZHOU, Q.X., LUO, Y., 2010. Occurrence and source analysis of typical veterinary antibiotics in manure, soil, vegetables and groundwater from organic vegetable bases, northern China. *Environ. Pollut.* 158, 2992e2998.

J. ROUSK, E. BÅÅTH, P.C. BROOKES, C.L. LAUBER, C. LOZUPONE, J.G. CAPORASO, R.KNIGHT, N. FIERER. Soil bacterial and fungal communities across a pH gradient in an arable soil. *The ISME*, 4 (2010), pp. 134-151

J.L.C. Ladu, D.R. Zhang. Modeling atrazine transport in soil columns with HYDRUS-1D **Water Sci. Eng**, 4 (3) (2011), pp. 258-269

JAYNES, D. B.; LOGSDON, S. D.; HORTON, R. Field method for measuring mobile/immobile water content and solute transfer rate coefficient. **Soil Science Society of America Journal**, 59(2), p. 352-356. 1995.

JOHNSON, P. W., et al. Facilitation of bacterial transport through porous media by changes in solution and surface properties. Preprint extended abstract, division of environmental chemistry, American Chemical Society, Anaheim, CA, 1995a.

JORGENSEN, S. E.; HALLING-SORESEN, B. Drugs in the environment. **Chemosphere**, 40(7), p 691 – 699. 2000.

KANG, D.H., GUPTA, S., ROSEN, C., FRITZ, V., SINGH, A., CHANDER, Y., et al., 2013. Antibiotic uptake by vegetable crops from manure-applied soils. *J. Agric. Food Chem.* 61, 9992–10001.

KAPIL A. The challenge of antibiotic resistance: Need to contemplate. **Indian J. Med. Res.**, 121(2), p.83-91. 2005.

KIM, K. R.; OWENS, G.; KWON, S. I.; SO, K. H.; LEE, D. B.; OK, Y. S. Occurrence and environmental fate of veterinary antibiotics in the terrestrial environment. **Water, Air, & Soil Pollution**, 214(1-4), p. 163-174. 2011.

KIVITS, T., BROERS, H.P., BEELTJE, H., VAN VLIET, M., GRIFFIOEN, J. Presence and fate of veterinary antibiotics in age-dated groundwater in areas with intensive livestock farming. **Environmental Pollution**, Volume 241, p. 988-998, 2018.

KLAR, A. E. A água no sistema solo-planta-atmosfera. **Nobel**, 408 p., 1984.

KOOKANA, R.S.; AYLMORE, L.A.G.; GERRITSE, R.G. Time-dependent sorption of pesticides during transport in soils. *Soil Science*, v. 154, p. 214-225, 1992.

KREUZIG, R.; KULLMER, C.; MATTHIES, B.; HÖLTGE, S.; DIEKMANN, H. Fate and behavior of pharmaceutical residues in soils. **Fresenius Environmental Bulletin**, 12, p. 550 – 558. 2003.

KUMAR, K.; GUPTA, S. C.; BAIDOO, S. K.; CHANDER, Y.; ROSEN, C. J. Antibiotic uptake by plants from soil fertilized with animal manure. **Journal of Environmental Quality**, 34(6), p. 2082-2085. 2005.

KÜMMERER, K. Pharmaceuticals in the Environment. **Annual Review of Environment and Resources**, 35, p. 57 – 75. 2010.

KÜMMERER, K.; HENNINGER, A. Promoting resistance by the emission of antibiotics from hospitals and households into effluent. **Clinical Microbiology and Infection**, 9(12), p. 1203-1214. 2003.

LADEIRA, R. C.; MORAES, W. E. P.; OLIVEIRA, C. G. A.; MACHADO, J. G. B. PERFIL DE DISPENSAÇÃO DE ANTIMICROBIANOS ANTES E DEPOIS DA PROMULGAÇÃO DA RDC 44/2010. *ACTA Biomedina Brasiliensia*. v. 8, n. 2. 2017.

LAMSHÖFT, M.; SUKUL, P.; ZÜHLE, S.; SPITELLER, M. Metabolism of ¹⁴C labelled and non-labelled sulfadiazine after administration to pigs. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, 388 (8), p. 1733 – 1745. 2007.

LAPWORTH, D. J.; BARAN, N.; STUART, M. E.; WARD, R. S. (2012). Emerging organic contaminants in groundwater: a review of sources, fate and occurrence. **Environmental pollution**, 163, p. 287-303. 2012.

LI, B.; ZHANG, T. (2011). Mass flows and removal of antibiotics in two municipal wastewater treatment plants. **Chemosphere**, 83(9), p. 1284-1289. 2011.

LIU, F. F.; ZHAO, J.; WANG, S.; DU, P.; XING, B. Effects of solution chemistry on adsorption of selected pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) by graphenes and carbon nanotubes. **Environmental science & technology**, 48(22), p. 13197-13206. 2014.

LIU, F. F.; ZHAO, J.; WANG, S.; XING, B. Adsorption of sulfonamides on reduced graphene oxides as affected by pH and dissolved organic matter. **Environmental Pollution**, 210, p. 85-93. 2016.

LUO, Y., MAO, D., RYSZ, M., ZHOU, Q., ZHANG, H., XU, L., et al., 2010. Trends in antibiotic resistance genes occurrence in the Haihe River, China. *Environ. Sci. Technol.* 44, 7220–7225.

MAIA, S.M.F.; XAVIER, F.A.S.; OLIVEIRA, T.S.; MENDONÇA, E.S. & ARAÚJO FILHO, J.A. Impactos de sistemas agroflorestais e convencional sobre a qualidade do solo no semiárido cearense. *R. Árvore*, 30:837-848, 2006

MARTINEZ, J. L. Environmental pollution by antibiotics and by antibiotic resistance determinants. **Environmental pollution**, 157(11), p. 2893-2902. 2009.

- MARTÍNEZ-CARBALLO, E.; GONZÁLEZ-BARREIRO, C.; SCHARF, S.; GANS, O. (2007). Environmental monitoring study of selected veterinary antibiotics in animal manure and soils in Austria. **Environmental Pollution**, 148(2), p. 570–579. 2007.
- MASZKOWSKA, J.; BIAŁ -BIELIŃS, A. A.; MIODUSZEWS, A.; WAGIL, M.; KUMIRSKA, J.; STEPNOWSKI, P. Sorption of sulfisoxazole onto soil—an insight into different influencing factors. **Environmental Science and Pollution Research**, 22(16), p. 12182-12189. 2015.
- MENDES, I.C.; SOUZA, L.V.; RESCK, D.V.S.; GOMES, A.C. Propriedades biológicas em agregados de um Latossolo VermelhoEscuro sob plantio convencional e direto no Cerrado. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.27, p.435-443, 2003
- MILFONT, M. L. B.; ANTONINO, A. C. D.; MARTINS, J. M. F.; NETTO, A. M. & CORREA, M. M. Caracterização hidrodispersiva de dois solos do vale do rio São Francisco, *Revista brasileira de ciências agrárias*, v. 1, p.81-87, 2006
- MILFONT, M. L.; ANTONINO, A. C. D.; MARTINS, J. M. F.; NETTO, A. M.; GOUVEIA, E. R.; CORREA, M. M. Transporte do paclobutrazol em colunas de solos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 32(5), p. 2165-2175. 2008.
- MONTENEGRO, A. A. A.; MONTENEGRO, S. M. G. L. Variabilidade espacial de classes de textura, salinidade e condutividade hidráulica de solos em planície aluvial. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, 10 (1), p. 30 – 37. 2006.
- MONTENEGRO, A. A.; MONTENEGRO, S. M.; MACKAY, R. Regularização Hídrica em aluviões – Estudo de Caso no Semi-árido do Nordeste do Brasil in **Anais da 9ª Conferência Internacional de Sistemas de Captação de Água de Chuva**. 1999.
- MONTENEGRO, A.; RAGAB, R. Hydrological response of a Brazilian semi-arid catchment to different land use and climate change scenarios: a modeling study. **Hydrological Processes**, 24 (19). 2010.
- Morel, M.C., Spadini, L., Brimo, K., Martins, J.M.F. (2014). Speciation study in the sulfamethoxazole–copper–pH–soil system: implications for retention prediction. *Sci. Total Environ.* 481, 266–273.
- MÜLLER, E.; SCHÜSSLER, W.; HORN, H.; LEMMER, H. Aerobic biodegradation of the sulfonamide antibiotic sulfamethoxazole by activated sludge applied as co-substrate and sole carbon and nitrogen source. **Chemosphere**, 92(8), p. 969-978. 2013.
- MUSY, A.; SOUTTER, M. Physique du sol. **PPUR presses polytechniques**. 1991.
- NOVY QUADRI, M.G. Transferts de solutes dans les sols satures et non satures application au pentachlorophenol. 1993. 204p. (Doutorado em Génie Mécanique) Laboratoire d'étude des transferts en Hydrologie et Environnement, Université of Grenoble, France, 1993.
- OLIVEIRA JUNIOR, R. C. de SILVA, A. D. da GALLO, J. OLIVEIRA, D. R. de MARTINS, I. C. T. TANABE, C. S. Estabilidade de agregados e superfície específica de solos do nordeste paraense. *Espaço Científico, Santarém*, v. 14, n. 2, p. 21-29, 2013.

ONKEN, A. B.; HARGROVE, R. S.; WENDT, C. W.; WILKE, O. C. The use of a specific ion electrode for determination of bromide in soils. **Soil Science Society of America Journal Abstract**, 39 (6), p. 1223 – 1225. 1975.

ONU - Organização das Nações Unidas. Disponível em: www.onu.org.br. Acesso em: 13/01/2018.

PAIVA, A. L. R.; CAETANO, T.O.; SILVA, D. J.; CABRAL, J.J. S. P.; BRAGA, R. A. P. Ocorrência e características construtivas de poços escavados em aluvião – trecho alto do Rio Capibaribe – PE, **Anais do XII Simpósio de Recursos Hídricos do Nordeste**. Natal, RN. 15 pp. 2014.

PAN, M.; CHU, L. M. Adsorption and degradation of five selected antibiotics in agricultural soil. **Science of The Total Environment**, 545, 48-56. 2016.

PARK, J. Y.; HUWE, B. (2016). Effect of pH and soil structure on transport of sulfonamide antibiotics in agricultural soils. **Environmental Pollution**, 213, p. 561-570. 2016.

PERÔNICO, R. **Caracterização sedimentológica e hidrodinâmica de um solo aluvionar do município de Brejo da Madre de Deus – PE, Brasil**. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Pernambuco, Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares, Recife – PE. 2018.

PINTO, Carlos de Souza. Curso básico de mecânica dos solos. São Paulo: Oficina de Textos, 2000.

PRÉDÉLUS, D., LASSABATERE, L., COUTINHO, A., LOUIS, C., BRICHART, T., SLIMÈNE, E., WINIARSKI, T. AND ANGULO-JARAMILLO, R. (2014) Tracing Water Flow and Colloidal Particles Transfer in an Unsaturated Soil. *Journal of Water Resource and Protection*, 6, 696-709.

RABELO, A. E. C. G. C.; PERONICO, R. L.; COUTINHO, A. P.; SANTOS NETO, S. M.; SILVA NETO, J. A.; ALVES, E. M.; ANTONINO, A. C. D.; MONTENEGRO, S. M. G. L. A influência dos metais pesados na sorção de sulfonamidas: uma revisão de literatura (Literature Review with Emphasis on Sulfanamides and the Influence of Heavy Metals in their Sorption). 13° SILUSBA, 2017, Porto, Portugal.

Radcliffe, D., and J. Šimůnek, *Soil Physics with HYDRUS: Modeling and Applications*, CRC Press, Taylor & Francis Group, ISBN-10: 142007380X, ISBN-13: 9781420073805, pp. 373, 2010.

REBOUÇAS, A. C. Água na região Nordeste: desperdício e escassez. **Estudos Avançados**, 11 (29), p. 127 – 154. 1997.

REBOUÇAS, A. C. Le problème de l'eau dans la zone semi-aride du Brésil- Evaluation des ressources, orientation pour la mise en valeur: Strasbourg, 1973. Thèse (doctorat D'État), Université de Strasbourg, France, 285 p.

REBOUÇAS, A. C.; BENEDITO, P. F. B.; TUNDISI, J. G. Águas doces no Brasil: capital ecológico, uso e conservação. **Escrituras**. 2002.

REICHARDT, K.; TIMM, L. C. Solo, planta e atmosfera; conceitos, processos e aplicações. **Editora Manole**, 478 p., 2004.

RICHARDS, L. A. (1954). Diagnosis and improvement of saline and alkali soils. *Soil Science*, 78(2), 154.

ROSENDAHL, I.; SIEMENS, J.; GROENEWEG, J.; LINZBACH, E.; LAABS, V.; HERRMANN, C.; AMELUNG, W. Dissipation and sequestration of the veterinary antibiotic sulfadiazine and its metabolites under field conditions. **Environmental science & technology**, 45(12), p. 5216-5222. 2011.

ROY, S. B.; DZOMBAK, D. A. Colloid release and transport processes in natural and model porous media. **Preprint extended abstract**, division of environmental chemistry, American Chemical Society, Anaheim, CA. 1995.

SEN, G. ZHANG, Y. HU, S. ZHANG, H. YUAN, Z. ZHANG, W. Adsorption and degradation of sulfadiazine and sulfamethoxazole in an agricultural soil system under an anaerobic condition: Kinetics and environmental risks. *Chemosphere* 194 (2018) 266 e 274.

SHACKLEY, M. S. An introduction to X-Ray Fluorescence (XRF) Analysis in Archaeology. **Geoarchaeology**, p 7 – 44. 2011.

SHORE, R. F.; TAGGART, M. A.; SMITS, J.; MATEO, R.; RICHARDS, N. L.; FRYDAY, S. Detection and drivers of exposure and effects of pharmaceuticals in higher vertebrates. **Phil. Trans. R. Soc.**, 369(1656). 2014.

ŠIMŮNEK, J.; VAN GENUCHTEN, M.Th.; ŠEJNA, M. The HYDRUS-1D Software Package for Simulating the Movement of Water, Heat, and Multiple Solutes in Variably Saturated Media, Version 3.0, HYDRUS Software Series 1. Riverside: Department of Environmental Sciences, University of California Riverside, 2005.

ŠIMŮNEK, J.; VAN-GENUCHTEN, M. T.; ŠEJNA, M. Hydrus: Model Use, Calibration, and Validation. **American Society of Agricultural and Biological Engineers-Transactions Of The Asabe**, v. 55, p. 1261-1274, 2012. ISSN 2151-0032.

SITTIG, S.; KASTEEL, R.; GROENEWEG, J.; HOFMANN, D.; THIELE, B.; KÖPPCHEN, S.; VEREECKEN, H. Dynamics of transformation of the veterinary antibiotic sulfadiazine in two soils. **Chemosphere**, 95, 470-477. 2014.

SITTIG, S.; KASTEEL, R.; GROENEWEG, J.; VEREECKEN, H. Long-term sorption and sequestration dynamics of the antibiotic sulfadiazine: a batch study. **Journal of environmental quality**, 41(5), p. 1497-1506. 2012.

SPARKS, D.L. Kinetics of soil chemical Processes; Academic Press: San Diego, CA, 1989.

SUKUL, P.; LAMSHÖFT, M.; ZÜHLKE, S.; SPITELLER, M. Sorption and desorption of sulfadiazine in soil and soil-manure systems. **Chemosphere**, 73(8), p. 1344-1350. 2008.

TASHO, R. P.; CHO, J. Y. Veterinary antibiotics in animal waste, its distribution in soil and uptake by plants: A review. **Science of the Total Environment**, 563, p. 366-376. 2016.

THIELE-BRUHN, S. Pharmaceutical antibiotic compounds in soils – a review. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 166 (2). 2003.

THIELE-BRUHN, S.; SEIBICKE, T.; SCHULTEN, H. R.; LEINWEBER, P. Sorption of sulfonamide pharmaceutical antibiotics on whole soils and particle-size fractions. ***Journal of Environmental Quality***, 33 (4), p. 1331-1342. 2004.

TÜLP, H. C.; FENNER, K.; SCHWARZENBACH, R. P.; GOSS, K. U. pH-dependent sorption of acidic organic chemicals to soil organic matter. ***Environmental science & technology***, 43(24), p. 9189-9195. 2009.

TUNDISI, J. G. Recursos hídricos no futuro: problemas e soluções. ***Estudos Avançados***, 22 (63), p. 7 – 16. 2008.

UDIKOVIC-KOLIC, N.; WICHMANN, F.; BRODERICK, N. A.; HANDELSMAN, J. Bloom of resident antibiotic-resistant bacteria in soil following manure fertilization. ***Proceedings of the National Academy of Sciences***, 111(42), p. 15202-15207. 2014.

UNOLD, M.; ŠIMŮNEK, J.; KASTEEL, R.; GROENEWEG, J.; VEREECKEN, H. Transport of manure-based applied sulfadiazine and its main transformation products in soil columns. ***Vadose Zone Journal***, 8(3), p. 677-689. 2009.

USFDA. Disponível em: <https://www.fda.gov/>. Acesso em: 25/10/17. 2012.

VAN BOECKEL, T. P.; BROWER, C.; GILBERT, M.; GRENFELL, B. T.; LEVIN, S. A.; ROBINSON, T. P.; LAXMINARAYAN, R. Global trends in antimicrobial use in food animals. ***Proceedings of the National Academy of Sciences***, 112(18), p. 5649-5654. 2015.

VAN BOECKEL, T. P.; GANDRA, S.; ASHOK, A.; CAUDRON, Q.; GRENFELL, B. T.; LEVIN, S. A.; LAXMINARAYAN, R. Global antibiotic consumption 2000 to 2010: an analysis of national pharmaceutical sales data. ***The Lancet infectious diseases***, 14(8), p. 742-750. 2014.

VAN DER BORGHT, J.; GÄHWILLER, P.; WYDLER, H.; SCHULTZE, U.; FLÜHLER, H. Imaging Fluorescent Dye Concentrations on Soil Surfaces. ***Soil Science Society of America Journal***, 66(3), p. 760-773. 2002.

VIENO, N. M.; TUHKANEN, T.; KRONBERG, L. Seasonal variation in the occurrence of pharmaceuticals in effluents from a sewage treatment plant and in the recipient water. ***Environmental science & technology***, 39(21), p. 8220-8226. 2005.

WAGNET, R. J.; RAO, P. S. C.; CHENG, H. H. Modeling pesticide fate in soils. ***Pesticides in the soil environment: processes, impacts, and modeling.***, p. 351-399. 1990.

WALSH, F.; INGENFELD, A.; ZAMPICOLLI, M.; HILBER-BODMER, M.; FREY, J. E.; DUFFY, B. Real-time PCR methods for quantitative monitoring of streptomycin and tetracycline resistance genes in agricultural ecosystems. ***Journal of microbiological methods***, 86(2), p. 150-155. 2011.

WANG, M.; & TANG, J. C. Research G. of Antibiotics Pollution in Soil Environments and its Ecological Toxicity. ***J Agro-Environ Sci***, 29, p. 261-266. 2010.

WANNAPRASAT, W.; PADUNGTO, P.; CHUANCHUEN, R. Class 1 integrons and virulence genes in *Salmonella enterica* isolates from pork and humans. **International Journal of Antimicrobial Agents**, 37(5), p. 457–461. 2011.

WEHRHAN, A.; KASTEEL, R.; SIMUNEK, J.; GROENEWEG, J.; VEREECKEN, H. Transport of sulfadiazine in soil columns—experiments and modelling approaches. **Journal of contaminant hydrology**, 89(1), p. 107-135. 2007.

WEIGEL, S.; BERGER, U.; JENSEN, E.; KALLENBORN, R.; THORESEN, H.; HÜHNERFUSS, H. (2004). Determination of selected pharmaceuticals and caffeine in sewage and seawater from Tromsø/Norway with emphasis on ibuprofen and its metabolites. **Chemosphere**, 56(6), p. 583-592. 2004.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). 2010. Medicines: rational use of medicines Fact sheet N°338, May 2010. Disponível em: <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs338/en/>. Acesso em: 12/02/2017.

WRIGHT, G. D. Antibiotic resistance in the environment: a link to the clinic. **Current opinion in microbiology**, 13(5), p. 589-594. 2010.

XU, J.; YU, H. Q.; SHENG, G. P. Kinetics and thermodynamics of interaction between sulfonamide antibiotics and humic acids: Surface plasmon resonance and isothermal titration microcalorimetry analysis. **J. Hazard. Mater.** 2016, 302, 262–266.

XU, Y., YU, W., MA, Q., & ZHOU, H. (2015). Interactive effects of sulfadiazine and Cu (II) on their sorption and desorption on two soils with different characteristics. *Chemosphere*, 138, 701-707.

YANEVA, Z.; KOUMANOVA, B. Comparative modelling of mono- and dinitrophenols sorption on yellow bentonite from aqueous solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, 293 (2), p. 303 – 311. 2006.

YANG, J. F.; YING, G. G.; ZHAO, J. L.; TAO, R.; SU, H. C.; CHEN, F. Simultaneous determination of four classes of antibiotics in sediments of the Pearl Rivers using RRLC–MS/MS. **Science of the Total Environment**, 408(16), p. 3424-3432. 2010.

YU, X.; ZHANG, L.; LIANG, M.; SUN, W. pH-dependent sulfonamides adsorption by carbon nanotubes with different surface oxygen contents. **Chemical Engineering Journal**, 279, p. 363-371. 2015.