

## **XV SIMPÓSIO DE RECURSOS HÍDRICOS DO NORDESTE**

### **TRANSPORTE DE DICLOFENACO EM SOLO DO AGRESTE DE PERNAMBUCO**

*Ebenézer de França Santos<sup>1</sup>; Manuella Virgínia Salgueiro Gondim<sup>2</sup>; Antônio Celso Dantas*

*Antonino<sup>3</sup>; Valmir Felix de Lima<sup>4</sup>*

**RESUMO** – Diclofenaco é um composto farmacológico utilizados como analgésico e antipirético, encontrado em efluentes de estações de tratamento de esgoto e em águas superficiais. Este trabalho teve por objetivo construir e analisar a curva de eluição, determinar os mecanismos predominantes no transporte desse composto e quantificar os parâmetros hidrodispersivos em solo do agreste de Pernambuco, onde efluentes de estação de tratamento são utilizados para fértil-irrigação. O ensaio foi realizado em laboratório e a concentração do soluto determinada por cromatografia líquida de alta eficiência. Os resultados demonstraram que o modelo CDE apresentou um bom ajuste aos pontos das curvas médias de eluição do traçador (KBr) e do diclofenaco. Os pontos das curvas médias de eluição se ajustaram bem ao modelo CDE. O coeficiente de dispersão hidrodinâmica variou de 30,64 a 30,09 cm<sup>2</sup>.h<sup>-1</sup> entre as duas camadas de solo, as quais apresentaram retardamento, implicando em baixa mobilidade do soluto, o que pode ser explicado possivelmente pelas interações do diclofenaco com a matéria orgânica. A dispersividade variou de 3,80 a 3,87 cm entre as duas camadas, determinando assim a capacidade de espalhamento do diclofenaco no meio poroso. O processo de transporte predominante foi do tipo difusivo.

**ABSTRACT** – Diclofenac is a pharmaceutical compound used as an analgesic and antipyretic, found in effluents from sewage treatment plants and in surface waters. This work aimed to build and analyze the elution curve, determine the predominant mechanisms in the transport of this compound and quantify the hydrodispersive parameters in soil in the Pernambuco countryside, where effluents from the treatment plant are used for fertile-irrigation. The test was performed in the laboratory and the concentration of the solute determined by high performance liquid chromatography. The results showed that the CDE model showed a good fit to the points of the mean elution curves of the tracer (KBr) and diclofenac. The points of the average elution curves adjusted well to the CDE model. The hydrodynamic dispersion coefficient varied from 30.64 to 30.09 cm<sup>2</sup>.h<sup>-1</sup> between the two layers of soil, which showed retardation, implying low solute mobility, which can be explained possibly by the interactions of diclofenac with organic matter. The dispersivity varied from 3.80 to 3.87 cm between the two layers, thus determining the spreadability of diclofenac in the porous medium. The predominant transport process was diffusive.

**Palavras-Chave** – Caracterização hidrodispersiva, ensaio de coluna de solo; fármacos.

1) UFPE. Av. Prof. Moraes Rego, 1235, Cidade Universitária, Recife/PE. Fone: (81) 98554.2159. E-mail: ebenzerfsantos@gmail.com

2) UFPE. Av. Prof. Moraes Rego, 1235, Cidade Universitária, Recife/PE. Fone: (81) 2126.8252. E-mail: manuellavirginia@yahoo.com.br

3) UFPE. Av. Prof. Moraes Rego, 1235, Cidade Universitária, Recife/PE. Fone: (81) 2126.8252. E-mail: acdantonino@gmail.com

4) UFPE. Av. Prof. Moraes Rego, 1235, Cidade Universitária, Recife/PE. Fone: (81) 2126.8252. E-mail: atrazina@gmail.com

## 1 - INTRODUÇÃO

A preocupação com o destino da água e principalmente de solutos no solo crescem continuamente à medida que aumenta a demanda pelo uso de produtos agrícola, farmacêuticos e de uso pessoal, subprodutos industriais, esteroides, dentre outros, decorrentes do crescimento e desenvolvimento populacional, em função do potencial de contaminação do solo e de aquíferos subterrâneos que estes produtos podem provocar.

O diclofenaco é um composto farmacológico, utilizado como analgésico e antipirético, encontrado em efluentes de estações de tratamento de esgoto e em águas superficiais de diversos países (ARCHER *et al.*, 2017; BLAIR *et al.*, 2015; KOSMA *et al.*, 2014; OLIVEIRA, 2014).

A compreensão dos mecanismos de transporte em solo e a análise e modelagem numérica do problema, associadas a programas de monitoramento de campo, permitem avaliar a migração de compostos no subsolo e águas subterrâneas, possibilitando a adoção de medidas preventivas ou mitigadoras do possível impacto que poderá ser ocasionado devido à aplicação de xenobióticos por certa atividade, não somente a curto, mas a médio e longo prazos no solo e recursos hídricos.

Este trabalho teve por objetivo construir e analisar a curva de eluição, determina os mecanismos predominantes no transporte de diclofenaco no solo, bem como quantificar os parâmetros hidrodispersivos em solo coletado no agreste do estado de Pernambuco.

## 2 - MATERIAIS E MÉTODOS

Os solutos utilizados foram dos tipos não reativo, o Brometo de Potássio (KBr) utilizado como traçador à concentração de  $1,0 \text{ g L}^{-1}$  (GONDIM, 2014), e reativo, o diclofenaco sódico, com pureza de 99,85%, à concentração,  $50 \text{ mg L}^{-1}$ .

As amostras do solo, classificado como Regossolo (EMBRAPA, 2001), foram extraídas na Fazenda São Francisco, localizada à Rodovia PE 200 ( $8^{\circ}17'02.71'' \text{ S}$  e  $36^{\circ}34'42.00'' \text{ W}$ ), no distrito de Mutuca, Zona Rural do Município de Pesqueira, Agreste de Pernambuco, onde o esgoto doméstico é reutilizado na fertirrigação para fins produtivos.

As amostras de solo foram coletadas, na camada superficial (0,0 a 0,20 m) e na camada de 0,20 a 0,40 m. As amostras indeformadas para determinação da umidade mássica foram extraídas com uso de trado tipo Uhland.

Após a coleta, as amostras foram secas ao ar, destorroadas e peneiradas em peneira de 2,0 mm, a fim de se separar e descartar eventuais plantas, raízes e pequenas pedras. Em seguida o solo foi homogeneizado e cuidadosamente armazenado à temperatura ambiente.

As análises físicas do solo consistiram na determinação da umidade gravimétrica, densidade aparente e análise granulométrica, assim como na determinação da superfície específica, através de adsorção atômica (CESSA *et al.*, 2009). A massa específica foi determinada pelo método do anel volumétrico, enquanto a análise granulométrica foi realizada através do método do densímetro (EMBRAPA, 2011) no qual as frações de silte e argila foram determinadas por sedimentação, após dispersão com hexametáfosfato de sódio por agitação mecânica; e as frações de areia por peneiramento.

O método apresentado pela EMBRAPA (2011) foi utilizado ainda para determinação do pH em água e em KCl, com o objetivo de determinar a carga líquida das partículas de argila, bem como na determinação do carbono orgânico.

O diclofenaco foi quantificado por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) em Cromatógrafo Dynamax, modelo SD-200 e detector UV modelo UV-1 Rainin. As amostras foram centrifugadas a 7.000 rpm por 10 min. Em seguida foram realizadas as análises quantitativas do sobrenadante, com as seguintes condições cromatográficas: coluna Fenomenex GEMINI C18, com 150 mm de comprimento, 2 mm de diâmetro e 5  $\mu\text{m}$  de espessura do filme de fase estacionária. A fase móvel foi composta de 10% de água e 89,9% de metanol e 0,1% ácido fórmico. As detecções foram por absorção ultravioleta, com comprimento de onda de 254 nm, numa taxa de fluxo de 1,0  $\text{mL min}^{-1}$ . O volume de injeção foi de 20  $\mu\text{L}$  e cada amostra foi analisada em triplicata.

O dispositivo experimental e as realizações dos ensaios adotados foram amplamente utilizados em trabalhos anteriores (CARMO *et al.*, 2010; CARMO, 2012; GONDIM, 2014). Os métodos utilizados por esses autores tornaram possível caracterizar os processos de transferência de água e de solutos pela análise detalhada das curvas de eluição experimentais em solos saturados.

O experimento para ensaios de transporte possibilitou identificar, através da análise das curvas de eluição, os mecanismos que predominam no transporte de diclofenaco, bem como quantificar os parâmetros hidrodispersivos do solo, fundamentais para determinação dos mecanismos de transporte desses compostos no solo em estudo.

Os ensaios de transporte consistiram em deslocar certo volume de líquido  $V_0$  que ocupava o espaço poroso contido em coluna de solo, por meio de solução contendo o soluto (traçador ou

soluto interativo) de concentração  $C_0$ , a uma velocidade aparente média  $v$ . O soluto se difundiu ao mesmo tempo em que infiltrou, através dos poros do solo, originando a formação de uma zona de mistura característica do estado de dispersão do soluto.

Seguiu-se a progressão do avanço do soluto, medindo-se a concentração  $C$  do efluente no curso do tempo. A evolução da razão  $C/C_0$  em função do número de volumes de poros do efluente coletado forneceu a curva de eluição do soluto.

Para a determinação dos parâmetros hidrodispersivos foram utilizadas colunas de solo com paredes de acrílico, com 20,0 cm de altura e 5,0 cm de diâmetro interno, em laboratório sob regime de escoamento permanente (estado estacionário), bomba peristáltica com doze canais, coletor de frações, condutivímetro digital para leitura das medidas de condutividade elétrica da solução de KBr efluentes de cada coluna, capilares flexíveis de borracha com 2,38 mm de diâmetro interno, e balanças digitais para determinação da massa de solução deslocadora aplicada nas colunas de solo.

As colunas de solos foram montadas com amostras deformadas de solos, em camadas de aproximadamente 2 cm, levemente compactadas, de forma a atingir a massa específica próxima a das condições de campo. A massa específica das partículas  $\rho_d$  foi obtida pela relação entre a massa de solo seco  $M_s$  (g) e o volume total  $V_T$  (cm<sup>3</sup>) ocupado pelo solo no interior da coluna.

Após a montagem, as colunas foram saturadas com solução iônica de 5,0 g L<sup>-1</sup> de CaCl<sub>2</sub>, na vazão de 0,2 mL min<sup>-1</sup>, com carga hidráulica e fluxo ascendente, para que os colóides do solo não sofressem desestabilização, comprometendo a permeabilidade devido à diminuição da força iônica.

O volume da solução de CaCl<sub>2</sub> utilizado para saturação das colunas, até a formação de uma fina lâmina de água no topo das mesmas, foi utilizado como volume de poros.

Os ensaios foram realizados em triplicata, com três repetições, primeiramente com o traçador Brometo de Potássio (KBr), aplicando-se um volume de poros, na vazão de 0,25 mL min<sup>-1</sup> à concentração de 1 g L<sup>-1</sup> com o objetivo de fazer a caracterização hidrodispersiva nas duas camadas do solo, em seguida empregou-se dois volumes de poros de solução contendo diclofenaco à concentração de 50 mg L<sup>-1</sup>, na vazão de 0,35 mL min<sup>-1</sup>, corresponde à precipitação média de 0,056 mm h<sup>-1</sup> no período de 2013 a 2017 na cidade de Pesqueira.

A alimentação das colunas de solo com os solutos foi realizada utilizando-se a bomba peristáltica conectada à parte superior da coluna, sendo os efluentes da solução coletados na base da coluna por um coletor de frações.

O estudo foi conduzido considerando-se apenas os processos físicos envolvidos nas transferências de água e de solutos.

Os valores de concentração relativa ( $C/C_0$ ) e de seus respectivos valores de número de volume de poros foram submetidos ao software Hydrus 1D para a resolução numérica do modelo de convecção-dispersão.

### 3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Análises físico-químicas do solo

Através da análise granulométrica, cujos resultados estão apresentados na Tabela 1, constatou-se que o solo é classificado como Franco Arenoso, de acordo com o diagrama triangular que descreve a classificação do solo, utilizado pelo *United States Department of Agriculture* (USDA), que é adotado pela Sociedade Brasileira de Ciência do Solo (SBCS).

Tabela 1 – Caracterização granulométrica do solo estudado

Camadas (m)	Argila (%)	Silte (%)	Areia Fina (%)	Areia Média (%)	Areia Grossa (%)	Classificação Textural
0,00 – 0,20	10,4	11,2	12,3	13,7	52,4	Franco Arenoso
0,20 – 0,40	12,5	13,8	14,7	15,2	43,8	Franco Arenoso

Na Tabela 2 são apresentados os resultados da caracterização química do solo, em que foram quantificados os valores do potencial hidrogeniônico (pH), do carbono oxidável e da matéria orgânica das duas camadas do solo, observando-se pela diferença entre o pH em cloreto de potássio (KCl) e em água, que a carga líquida nas duas camadas era negativa. Isto é condizente com os resultados granulométricos do solo Franco Arenoso, apresentados na Tabela 1.

Tabela 2 – Caracterização química do solo estudado

Camadas (m)	pH (H <sub>2</sub> O)	pH (KCl)	CO (g kg <sup>-1</sup> )	MO (g kg <sup>-1</sup> )	Área Superficial (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )
0,00 – 0,20	7,24	6,75	10,19	17,57	4,33
0,20 – 0,40	8,01	7,28	8,59	14,81	4,49

### 3.2 Variáveis para os ensaios de transporte do diclofenaco

Os valores das variáveis para os ensaios de transporte do diclofenaco são apresentados na Tabela 3, compreendendo a densidade específica do solo ( $\rho_d$ ) e o tempo de aplicação do pulso ( $T_0$ ), determinados experimentalmente, bem como o volume de poros ( $V_p$ ), umidade volumétrica ( $\theta_s$ ), densidade de fluxo de Darcy ( $q$ ) e a velocidade média da água nos poros ( $V_{exp}$ ), obtidos numericamente:

Tabela 3 – Variáveis determinadas para os ensaios de transporte de DCF e PCM

Camadas (m)	$\rho_d$ ( $g\ cm^{-3}$ )	$V_p$ ( $cm^3$ )	$\theta_s$ ( $cm^3\ cm^{-3}$ )	$q$ ( $cm\ h^{-1}$ )	$V_{exp}$ ( $cm\ h^{-1}$ )	$T_0$ (h)
0,00 – 0,20	1,59	152,79	0,377	1,906	5,050	10,28
0,20 – 0,40	1,61	154,94	0,372	1,904	5,112	10,02

### 3.3 Caracterização hidrodinâmica com KBr

A figura 1 apresenta as curvas médias de eluição do KBr ajustadas pelo modelo CDE, em colunas saturadas, com solo Franco Arenoso com presença da matéria orgânica, na vazão ( $Q$ ) de  $0,25\ mL\ min^{-1}$  e com a concentração de  $1,0\ g\ L^{-1}$ .

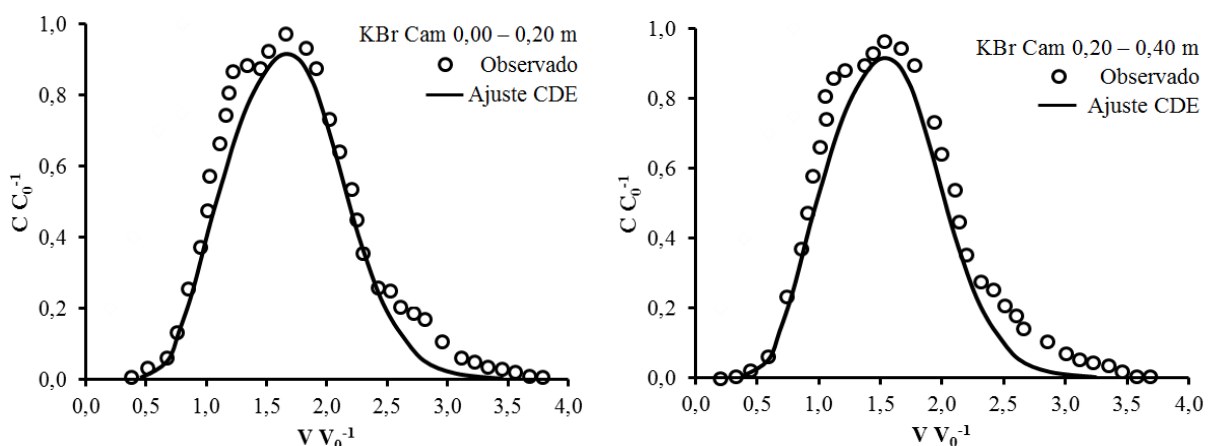


Figura 1 – Curvas médias de eluição do KBr ajustadas pelo modelo CDE, em colunas de solo na vazão de  $0,25\ mL\ min^{-1}$  e na concentração de  $1,0\ g\ L^{-1}$

Verifica-se na figura 1 que, além de ter ocorrido certa simetria nos trechos ascendente e descendente das curvas, as curvas de eluição e as curvas ajustadas pelo modelo CDE passaram pelo

ponto (0,5 C C0<sup>-1</sup>; 1,0 V V0<sup>-1</sup>), confirmando a boa qualidade do KBr como traçador químico, conforme os trabalhos de Gondim (2014), Carmo (2012), Carmo *et al.* (2010).

Ainda é possível verificar o bom ajuste feito pelo modelo CDE aos pontos da curva de eluição do KBr no solo, na vazão (Q) de 0,25 mL min<sup>-1</sup> e na concentração de 1 g L<sup>-1</sup> de KBr, através bons valores do coeficiente de determinação (R<sup>2</sup>), apresentados na Tabela 4, com os demais valores médios das condições experimentais e dos parâmetros hidrodispersivos dos ensaios, compreendendo a velocidade média da água nos poros (v), coeficiente de dispersão hidrodinâmica (D), fator de retardo (R), dispersividade (λ) e número de Péclet (P).

Tabela 4 – Condições e parâmetros hidrodispersivos dos ensaios de deslocamento miscível com KBr no solo

Camadas (m)	v (cm h <sup>-1</sup> )	D (cm <sup>2</sup> h <sup>-1</sup> )	R	R <sup>2</sup>	λ (cm)	P
0,00 – 0,20	2,01	1,22	1,15	0,97	0,61	32,95
0,20 – 0,40	1,98	1,34	1,13	0,98	0,68	29,55

Observando as Tabela 4, verifica-se que os valores médios do fator de retardo R ficaram próximos à unidade, indicando que o KBr não sofreu interações nessas duas camadas de solo (adsorção ou exclusão).

A dispersividade, λ, foi obtida considerando-se a relação linear entre o coeficiente de dispersão hidrodinâmico, D, e a velocidade média da água nos poros, v, ou seja, D = λ v. A partir dos valores de D ajustados e de v determinou-se λ para as duas camadas, uma vez que a dispersividade está diretamente relacionada com o diâmetro médio das partículas de solo (CARMO *et al.*, 2010).

Em relação ao número de Péclet (P), verifica-se que nas duas camadas os valores maiores que 10, indicando que o processo predominante de transferência do KBr foi do tipo convectivo.

### 3.4 Caracterização hidrodinâmica do Diclofenaco e do Paracetamol

A figura 2 apresenta os ajustes feitos pelo modelo CDE aos pontos das curvas médias de eluição do DCF e do PCM, em colunas saturadas, com solo Franco Arenoso com presença da matéria orgânica, na vazão de 0,35 m L min<sup>-1</sup> e com a concentração de 50 mg L<sup>-1</sup>.

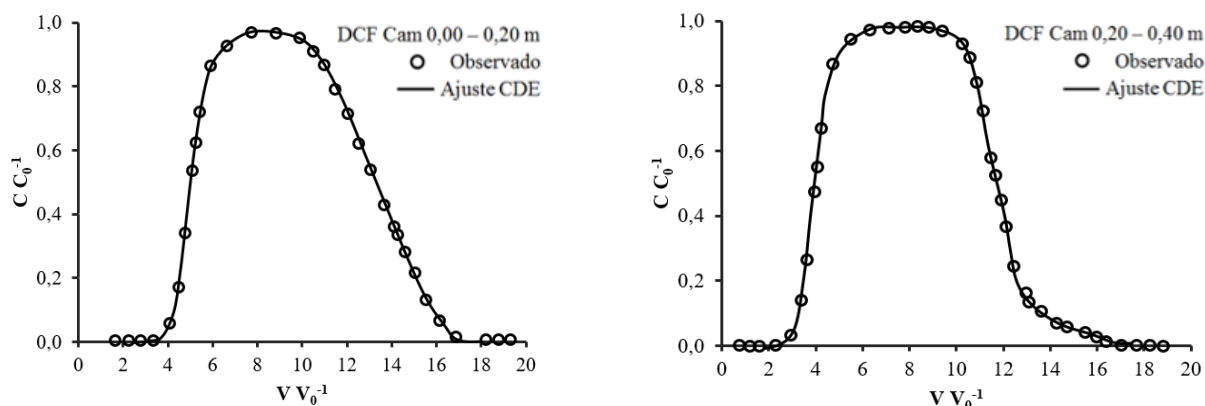


Figura 2 – Curvas médias de eluição do DCF e do PCM ajustadas pelo modelo CDE, em colunas de solo na vazão de  $0,35 \text{ mL min}^{-1}$  e na concentração de  $50,0 \text{ mg L}^{-1}$

Por meio da figura 2, verifica-se que os pontos das curvas médias de eluição se ajustaram bem ao modelo CDE nas duas camadas do solo, o que é confirmado pelos valores de  $R^2$  apresentados na Tabela 5 que variaram entre 97% e 98%. Os valores médios das condições experimentais e dos parâmetros hidrodispersivos dos ensaios de deslocamento miscíveis do diclofenaco, são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Condições e parâmetros hidrodispersivos dos ensaios de deslocamento miscível do diclofenaco no solo

Camadas (m)	v (cm h <sup>-1</sup> )	D (cm <sup>2</sup> h <sup>-1</sup> )	R	R <sup>2</sup>	λ (cm)	P
0,00 – 0,20	7,92	30,64	5,8	0,97	3,87	5,17
0,20 – 0,40	7,91	30,09	5,7	0,98	3,80	5,26

v: velocidade média da água nos poros; D: coeficiente de dispersão hidrodinâmico; R: fator de retardamento; λ: Dispersividade; Pe: número de Péclet.

Observando a Tabela 5, verificou-se que o coeficiente de dispersão hidrodinâmica (D) variou de 30,64 a 30,09  $\text{cm}^2 \cdot \text{h}^{-1}$ , ressaltando a variabilidade espacial deste parâmetro. Esses valores foram um pouco mais altos em relação a outros trabalhos. Ascar et al. (2017) encontraram valores de 18,46  $\text{cm}^2 \cdot \text{h}^{-1}$  para um solo argilo-siltoso e 25,4  $\text{cm}^2 \cdot \text{h}^{-1}$  para um solo argilo-arenoso; Xu Jian & Chen (2010) encontraram valores perto de 20,78  $\text{cm}^2 \cdot \text{h}^{-1}$  em um solo argilo-arenoso. Segundo Renard et al. (1977), o coeficiente de dispersão hidrodinâmica é um dos parâmetros mais sensíveis aos erros de medidas.



Constata-se ainda que o solo apresentou alto retardamento, implicando em baixa mobilidade do soluto, o que pode ser explicado possivelmente pelas interações do diclofenaco com a matéria orgânica presente nesse solo.

A dispersividade ( $\lambda$ ) foi obtida considerando-se a relação linear entre o coeficiente de dispersão hidrodinâmico,  $D$ , e a velocidade média da água nos poros,  $v$ , ou seja,  $D = \lambda v$ . A partir dos valores de  $D$  ajustados e de  $v$  determinou-se  $\lambda$  para as duas camadas, determinando a capacidade de espalhamento do diclofenaco no meio poroso.

Quanto ao número de Péclét ( $P$ ), verificou-se que o processo difusivo ( $P < 10$ ) foi predominante na transferência do diclofenaco.

#### **4 - CONCLUSÕES**

Os pontos das curvas médias de eluição do traçador (KBr) e do diclofenaco se ajustaram bem ao modelo CDE.

O coeficiente de dispersão hidrodinâmica variou de 30,64 a 30,09  $\text{cm}^2 \cdot \text{h}^{-1}$  entre as duas camadas de solo, as quais apresentaram retardamento, implicando em baixa mobilidade do soluto, o que pode ser explicado possivelmente pelas interações do diclofenaco com a matéria orgânica presente neste solo.

A dispersividade variou de 3,80 a 3,87 cm entre as duas camadas de solo, obtida através da relação linear entre o coeficiente de dispersão hidrodinâmico e a velocidade média da água nos poros, determinando assim a capacidade de espalhamento do diclofenaco no meio poroso.

O processo de transporte predominante foi do tipo difusivo.

#### **REFERÊNCIAS**

- ARCHER, E.; PETRIE, B.; KASPRZYK-HORDERN, B.; WOLFAARDT, G.M. The fate of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs), endocrine disrupting contaminants (EDCs), metabolites and illicit drugs in a WWTW and environmental waters. *Chemosphere*. v. 174, p. 437-446, 2017.
- ASCAR, L.; AHUMADA, I.; MORALES, N.; GARRIDO, T. GIORDANO, A. LEIVA, KARLA. Mobility of nonsteroidal anti-inflammatory drugs in soils with and without amendment of biosolid. *Journal of the Chilean Chemical Society*. vol. 62. n° 3. Conjunto Concepción. 2017.

BLAIR, B.; NIKOLAUS, A.; HEDMAN, C.; KLAPER, R.; GRUNDL, T. Evaluating the degradation, sorption, and negative mass balances of pharmaceuticals and personal care products during wastewater treatment. *Chemosphere*. v. 134, p. 395-401, 2015.

CARMO, A.I.; ANTONINO, A.C.D.; NETTO, A.M.; CORRÊA, M.M. Caracterização hidrodispersiva de dois solos da região irrigada do Vale do São Francisco. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*. v. 14, n. 7, p. 698–704, 2010.

CARMO, A. I. Sorção e transporte reativo do naftaleno em solos urbanos da região metropolitana do Recife, PE. Recife: UFPE, 2012.

CESSA, R.M.A.; CELI, L., VITORINO, A.C.T., NOVELINO, J.O.; BARBERIS, E. Área superficial específica, porosidade da fração argila e adsorção de fósforo em dois latossolos vermelhos. *Revista Brasileira de Ciências do Solo*, ed. 33, p. 1153-1162, 2009.

EMBRAPA. Manual de métodos de análise de solo. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. 2. ed. Rio de Janeiro, 2011.

EMBRAPA. Mapa Exploratório – Reconhecimento de solos do município de Pesqueira, PE. Embrapa Solos, UEP. Recife, 2001.

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

KOSMA, C.I.; LAMBROPOULOU D.A.; ALBANIS, T.A. Investigation of PPCPs in wastewater treatment plants in Greece: Occurrence, removal and environmental risk assessment. *Science of The Total Environment*. v. 466–467. p. 421-438, 2014.

OLIVEIRA, L.L.D. Biomarcadores enzimáticos e testes ecotoxicológicos na avaliação da toxicidade de fármacos em invertebrados aquáticos. Tese de Doutorado. São Carlos, 2014.

XU, Jian; CHEN, Weipin. Leaching potential of nonsteroidal anti-inflammatory drugs in soils. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2010.