

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL**

**Ana Verena Luciano Santos Campos**

**INTERAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DA AMOXICILINA EM UM NEOSSOLO  
QUARTZARÊNICO DO PARQUE NACIONAL DO CATIMBAU, PERNAMBUCO**

**RECIFE-PE**

**2019**

**ANA VERENA LUCIANO SANTOS CAMPOS**

**INTERAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DA AMOXICILINA EM UM NEOSSOLO  
QUARTZARÊNICO DO PARQUE NACIONAL DO CATIMBAU, PERNAMBUCO**

**Dissertação de Mestrado apresentada à Universidade  
Federal Rural de Pernambuco como exigência parcial  
para obtenção do título de Mestre em Engenharia  
Ambiental.**

**Orientador: Prof. Dr. Marcus Metri Corrêa**

**Co-orientadores: Prof. Dr. André Maciel Netto e Prof.  
Dra. Yana Batista Brandão**

**RECIFE-PE**

**2019**

ANA VERENA LUCIANO SANTOS CAMPOS

INTERAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DA AMOXICILINA EM UM NEOSSOLO  
QUARTZARÊNICO DO PARQUE NACIONAL DO CATIMBAU, PERNAMBUCO

Dissertação de Mestrado apresentada à Universidade  
Federal Rural de Pernambuco como exigência parcial  
para obtenção do título de Mestre em Engenharia  
Ambiental.

Aprovada em 26/02/2019

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Marcus Metri Corrêa  
(Orientador)

---

Dr. João Paulo Siqueira da Silva

---

Prof. Dr. Fernando Cartaxo Rolim Neto

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
Sistema Integrado de Bibliotecas da UFRPE  
Biblioteca Central, Recife-PE, Brasil

C198i Campos, Ana Verena Luciano Santos.  
Interação físico-química da amoxicilina em um Neossolo Quartzarênico do  
Parque Nacional do Catimbau / Ana Verena Luciano Santos Campos. – Recife, 2019.  
57 f.: il.

Orientador(a): Marcus Metri Corrêa.  
Coorientador(a): André Maciel Netto, Yana Batista Brandão.  
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal Rural de Pernambuco, Programa  
de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Recife, BR-PE, 2019.  
Inclui referências.

1. Adsorção 2. Antibiótico 3. Solo 4. Biocarvão 5. Isoterma I. Corrêa, Marcus  
Metri, orient. II. Maciel Netto, André, coorient. III. Brandão, Yana Batista, coorient.  
IV. Título

CDD 628

Dedico aos meus pais, Vera e Lucas, por estarem cumprindo esta missão da melhor maneira possível.

## AGRADECIMENTOS

À Deus.

Aos meus pais, Vera e Lucas, pelo incentivo, apoio e amor incondicional;

À minha madrinha, Ivonilda, por estar sempre presente;

À Rômulo, por me apoiar em todos os meus movimentos pacientemente, com zelo e amor;

À Andresa Sampaio, por me inspirar a ser cada dia melhor;

À Cleivisson Soares, por ser sempre a luz nos meus caminhos;

À Franciele Amaral, por me ajudar a enxergar além;

À Dan, Mariana Brito e Lídia Brito por alegrar nossas vidas;

À Neura, pela amizade genuína nessa vida e em todas as outras. À você e à Matheus Andrade, agradeço por serem o meu ponto de apoio e equilíbrio.

À Igor Vieira por ser a minha força, inspiração e por acreditar no meu potencial;

À Juliane Viapiana, Sandra Gasparini e Ximena Olga pelo acolhimento e por terem sido uma extensão da minha família;

À Walquíria Brito pela grande amizade, cuidado e carinho;

À João Paulo Siqueira, pelo acompanhamento, paciência, apoio e boa vontade;

Aos amigos desta caminhada, em especial, Zabele, Adalberto, Elaine, Gláucia, Carol, Aglair e Marlon: obrigada pela ajuda, pelo companheirismo e por cada momento compartilhado;

À Professora Dr. Camila Willers, pelo incentivo e por ser minha referência;

Ao Professor Dr. Marcus Metri, por ter sido verdadeiramente um orientador e por compartilhar seus vastos conhecimentos de forma tão generosa e humilde, se tornando um lugar de acolhimento, apoio, e para além da academia, um exemplo de humanidade.

Ao Professor Dr. André Maciel, pelas valiosas contribuições e ensinamentos ao longo do curso, por oferecer a estrutura do Laboratório de Contaminação do Solo e os recursos necessários ao desenvolvimento da pesquisa e por estar sempre presente na construção deste trabalho;

Ao Professor Dr. Antônio Antonino, por oferecer a estrutura do Laboratório de Física do Solo e os recursos necessários ao desenvolvimento da pesquisa; aos técnicos, colegas e amigos do Laboratório que contribuíram na realização do experimento;

Ao Professor Dr. Marcelo Metri, pelo auxílio na coleta do solo;

À FACEPE, pela concessão de bolsa;

À todos os professores que contribuíram direta ou indiretamente com a minha formação, em especial aos do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental;

À UFRPE e à UFPE, pela estrutura oferecida.

*“Você não muda as coisas lutando contra a realidade atual. Para mudar algo é preciso construir um modelo novo que tornará obsoleto o modelo existente.”*

(Buckminster Fuller)

## RESUMO

No Parque Nacional do Catimbau, localizado no semiárido de Pernambuco, foram identificados alguns solos considerados endêmicos em função das suas características peculiares. Estudos pedogenéticos estão buscando identificar os processos que deram origem a estes solos, relacionando-os àqueles que deram origem aos solos conhecidos como “Terra Preta de Índio”. O comportamento diferenciado da Terra Preta de Índio é atribuído à presença de biocarvão, que confere ao solo propriedades de retenção de compostos orgânicos. A presença de antibióticos no ambiente, mesmo em baixas concentrações, está relacionada ao desenvolvimento de bactérias resistentes. A amoxicilina é um fármaco amplamente utilizado devido a sua alta eficiência no tratamento de patologias humanas e veterinárias. O objetivo deste trabalho é avaliar a interação físico-química do Neossolo Quartzarênico do Parque Nacional do Catimbau com o antibiótico amoxicilina. A sua capacidade de retenção de compostos orgânicos foi determinada através do ajuste dos dados aos modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem e das isotermas de Langmuir, Freundlich e Sips. No ensaio de isoterma foram utilizadas concentrações entre  $5 \text{ mg L}^{-1}$  e  $200 \text{ mg L}^{-1}$ . O modelo de pseudoprimeira ordem se ajustou melhor aos dados, sugerindo a predominância da adsorção física. Os dados obtidos para as menores concentrações de amoxicilina se ajustaram melhor à isoterma de Langmuir, enquanto para maiores concentrações a isoterma de Freundlich se tornou mais adequada. A capacidade de equilíbrio obtida neste trabalho foi baixa quando comparada aos demais estudos de adsorção da amoxicilina em biocarvão, indicando que o solo estudado não possui uma boa capacidade adsorptiva.

**Palavras-chave:** adsorção, antibiótico, solo, biocarvão

## ABSTRACT

In the *Parque Nacional do Catimbau*, located in the semi-arid region of *Pernambuco*, some soils considered endemic were identified due to their peculiar characteristics. Pedogenetic studies are seeking to identify the processes that gave rise to these soils, relating them to those that gave rise to the soils known as "*Terra Preta de Índio*". The differentiated behavior of the *Terra Preta de Índio* is attributed to the presence of biochar, which gives the soil retention of organic compounds properties. The presence of antibiotics in the environment, even at low concentrations, is related to the development of resistant bacteria. Amoxicillin is a drug widely used because of its high efficiency in the treatment of human and veterinary disorders. This paper aims to evaluate the physical-chemical interaction of the *Neossolo Quartzarênico* of the *Parque Nacional do Catimbau* with the antibiotic amoxicillin. Its capacity of organic compounds retention was determined by adjusting the data to the kinetic models of pseudo first order and pseudo second order and the Langmuir, Freundlich and Sips isotherms. In the isotherm test, concentrations between 5 mg L<sup>-1</sup> and 200 mg L<sup>-1</sup> were used. The pseudo first order model fitted better to the data, suggesting the predominance of the physical adsorption. The data obtained for the lower concentrations of amoxicillin were better adjusted to the Langmuir isotherm, while for higher concentrations, the Freundlich isotherm became more adequate. The equilibrium capacity obtained in this work was low when compared to the other adsorption studies of amoxicillin in biochar, indicating that the studied soil does not have a good adsorptive capacity.

**Key-words:** adsorption, antibiotics, soil, biochar

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - CLASSIFICAÇÃO DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	28
FIGURA 2 - AJUSTE DOS DADOS EXPERIMENTAIS AO MODELO DE CINÉTICA DE PSEUDOPRIMEIRA ORDEM.....	39
FIGURA 3 - AJUSTE DOS DADOS EXPERIMENTAIS AO MODELO DE CINÉTICA DE PSEUDOSSEGUNDA ORDEM .....	40
FIGURA 4 - ISOTERMA DE FREUNDLICH AJUSTADA AOS DADOS EXPERIMENTAIS .....	43
FIGURA 5 - ISOTERMA DE LANGMUIR AJUSTADA AOS DADOS EXPERIMENTAIS .....	43
FIGURA 6 - ISOTERMA DE SIPS AJUSTADA AOS DADOS EXPERIMENTAIS .....	44
FIGURA 7 - ISOTERMA COMBINADA DE LANGMUIR E FREUNDLICH .....	46

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - ATRIBUTOS QUÍMICOS DO SOLO ESTUDADO .....	37
TABELA 2 - ATRIBUTOS FÍSICOS DO SOLO ESTUDADO .....	38
TABELA 3 - PARÂMETROS DOS MODELOS DE PSEUDOPRIMEIRA ORDEM E PSEUDOSSEGUNDA ORDEM .....	40
TABELA 4- PARÂMETROS DE LANGMUIR, FREUNDLICH E SIPS PARA O AJUSTE DIRETO DOS DADOS EXPERIMENTAIS .....	44
TABELA 5- PARÂMETROS DA ISOTERMA COMBINADA DE LANGMUIR E FREUNDLICH PARA O AJUSTE DIRETO DOS DADOS EXPERIMENTAIS .....	46

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>14</b>
<b>2 OBJETIVOS .....</b>	<b>16</b>
<b>2.1 Objetivo geral.....</b>	<b>16</b>
<b>2.2 Objetivos específicos .....</b>	<b>16</b>
<b>3 REVISÃO DE LITERATURA.....</b>	<b>17</b>
<b>3.1 Solos.....</b>	<b>17</b>
<b>3.2 Parque Nacional do Catimbau.....</b>	<b>19</b>
<b>3.3 Antibióticos no ambiente.....</b>	<b>20</b>
3.3.1 Características Gerais da amoxicilina .....	21
3.3.2 Amoxicilina como Contaminante Emergente .....	23
<b>3.4 Adsorção dos antibióticos.....</b>	<b>24</b>
3.4.1 Mecanismos de adsorção.....	24
3.4.2 Fatores que interferem na adsorção.....	25
3.4.3 Cinética de adsorção.....	26
3.4.4 Isotermas de adsorção .....	27
<b>4 MATERIAL E MÉTODOS .....</b>	<b>32</b>
<b>4.1 Coleta e preparo das amostras .....</b>	<b>32</b>
<b>4.2 Caracterização química do solo.....</b>	<b>32</b>
4.2.1 pH em água e em KCl .....	33
4.2.2 Carbono orgânico .....	33
4.2.3 Fósforo disponível.....	33
4.2.4 Complexo Sortivo .....	33
<b>4.3 Caracterização física do solo.....</b>	<b>33</b>
4.3.1 Análise Granulométrica.....	33
4.3.2 Densidade do solo ( $D_s$ ).....	34
4.3.3 Densidade de partícula ( $D_p$ ) .....	34
4.3.4 Porosidade total .....	34
<b>4.4 Ensaio experimental .....</b>	<b>34</b>
4.4.1 Ensaio de cinética.....	34
4.4.2 Ensaio de isoterma .....	34
<b>4.5 Desenvolvimento experimental.....</b>	<b>35</b>
4.5.1 Estimativa de sorção.....	35

4.5.2 Cinética de adsorção.....	35
4.5.3 Isoterma de adsorção.....	36
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>37</b>
<b>5.1 Caracterização química do solo.....</b>	<b>37</b>
<b>5.2 Caracterização física do solo.....</b>	<b>38</b>
<b>5.3 Cinética de adsorção da amoxicilina .....</b>	<b>39</b>
<b>5.4 Isoterma de adsorção da amoxicilina.....</b>	<b>42</b>
<b>6 CONCLUSÕES.....</b>	<b>48</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>49</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O Parque Nacional do Catimbau está localizado no semiárido de Pernambuco em uma zona de transição entre as mesorregiões do agreste e do sertão. A área é predominantemente composta por rochas areníticas que datam o período Devoniano (ARAGÃO; PERARO, 1994). Essas formações rochosas resultam em classes de solos correspondentes à morfogênese do relevo e pequenos pontos microclimáticos cujas características dos solos e da vegetação se apresentam de formas distintas das áreas adjacentes (MENDES, 2012).

As pesquisas científicas desenvolvidas no Parque Nacional do Catimbau, em sua grande maioria, possuem um enfoque voltado à fauna e à flora locais e pesquisas arqueológicas (RODAL *et al.*, 1998; VITAL *et al.*, 2008; RUFINO *et al.*, 2008). Os estudos pedológicos desenvolvidos nesta localidade contribuíram na identificação e localização das classes de solos existentes, porém ainda são insuficientes para promover o conhecimento aprofundado das características e comportamentos destes solos. Mendes (2012) fez um levantamento dos solos desta região e verificou que alguns solos encontrados podem ser considerados endêmicos, em função das características peculiares da rocha matriz, da topografia e da vegetação, e sua preservação é estratégica por se tratar de solos pouco comuns e ameaçados de extinção.

Dentre os solos considerados pouco comuns nesta região, tem-se uma mancha de Neossolo Quartzarênicos instigante. A análise granulométrica deste solo revelou a predominância da fração areia com um gradiente granulométrico marcado por altos teores de argila, com conteúdo médio variando de 50 g kg<sup>-1</sup> a 135 g kg<sup>-1</sup>, e teores de carbono orgânico em torno de 7 g kg<sup>-1</sup> na camada superficial, condição distinta dos demais Neossolos encontrados na região. Estudos pedogenéticos ainda estão sendo desenvolvidos para identificar os processos que deram origem a este solo, principalmente visando compreender se este solo foi gerado por processos naturais ou se houve interferência antrópica, semelhante aos solos identificados na Região Amazônica e conhecidos mundialmente como “Terra Preta de Índio”.

Dentre as várias teorias que explicam o surgimento das Terras Pretas de Índio, a mais aceita pela comunidade científica afirma que estes solos possuem origem antrópica e são resultantes da deposição de resíduos de origem vegetal, animal e de uma grande quantidade de cinzas e resíduos de fogueiras (carvão vegetal) (MADARI *et al.*, 2008). Estes solos, além de conter altas concentrações de nutrientes, possuem altos teores de matéria orgânica estável (GLASER *et al.*, 2001). O comportamento diferenciado da Terra Preta de Índio é atribuído à grande quantidade de matéria orgânica diferenciada, que consiste em, aproximadamente, 35% de carvão pirogênico (biocarvão) (SILVA, 2011). A presença de biocarvão confere ao solo propriedades de retenção de compostos orgânicos, nutrientes e água, além de servirem de abrigo

para os microrganismos presentes no solo (TRAZZI *et al.*, 2018). O biocarvão vem também sendo estudado como um meio adsorvente de contaminantes emergentes como pesticidas (LIU *et al.*, 2015), hormônios (FERNANDES *et al.*, 2011) e fármacos (KIM *et al.*, 2012).

A presença de fármacos no ambiente tem preocupado a comunidade científica e é considerado um problema de dimensões globais. As principais rotas de retorno dos antibióticos para o meio ambiente se dão através da excreção de produtos não metabolizados em conjunto com metabólitos ativos (AQUINO *et al.*, 2013). Uma rota secundária de retorno dos antibióticos para o ambiente é o descarte inadequado de fármacos vencidos ou não mais desejados pelos usuários juntamente com o resíduo urbano (CARVALHO *et al.*, 2009). Os efeitos atribuídos à presença de microcontaminantes no ambiente apontados por Aquino *et al.* (2013) são toxicidade aquática, genotoxicidade, perturbação endócrina em animais selvagens, seleção de bactérias patogênicas resistentes, entre outros.

Em vista da alta taxa de utilização dos fármacos, ainda são bastante escassos os estudos sobre a destinação, seus metabólitos e produtos de degradação no meio ambiente bem como os mecanismos de transporte e os efeitos advindos da exposição a eles (VASCONCELOS, 2011). A amoxicilina é um antibiótico amplamente utilizado tanto na medicina humana quanto veterinária pela sua eficiência no combate a uma grande variedade de microrganismos (BUDYANTO *et al.*, 2008). De acordo com Monteiro *et al.* (2015), a amoxicilina é excretada quase em sua totalidade na forma não metabolizada. Há pouca informação disponível sobre o destino e comportamento da amoxicilina em ambiente e sua presença e os efeitos no meio ambiente ainda são pouco conhecidos (ARSLAN-ALATON e GURSES, 2004; LI *et al.* 2008).

Diante do exposto, o objetivo deste trabalho é avaliar a interação físico-química do Neossolo Quartzarênico do Parque Nacional do Catimbau com o antibiótico amoxicilina, tendo em vista as características diferenciadas que foram observadas nos solos da região. O estudo da interação do solo com o antibiótico amoxicilina visa compreender se este solo possui características semelhantes aos solos identificados na região Amazônica e conhecidos mundialmente como “Terra Preta de Índio”. Como cada solo possui uma capacidade adsorviva própria, uma análise das características e do comportamento deste solo pode oferecer subsídios e contribuir para a compreensão mais aprofundada dos solos da região. Poucos estudos na literatura abordam a interação da amoxicilina com o solo, apesar deste ser um antimicrobiano de ampla utilização e de grande impacto no ambiente.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

Avaliar a interação físico-química de uma mancha de Neossolo Quartzarênico no Parque Nacional do Catimbau com o antibiótico amoxicilina.

### **2.2 Objetivos específicos**

- Analisar as características químicas e físicas de uma mancha de Neossolo Quartzarênico no Parque Nacional do Catimbau;
- Avaliar o tempo necessário para se atingir o equilíbrio químico entre a mancha de Neossolo Quartzarênico do Parque Nacional do Catimbau e a amoxicilina;
- Investigar a capacidade do Neossolo Quartzarênico do Parque Nacional do Catimbau de retenção de amoxicilina;
- Oferecer subsídios para a compreensão mais aprofundada dos solos da região do Parque Nacional do Catimbau.

### 3 REVISÃO DE LITERATURA

#### 3.1 Solos

As características de um solo são definidas pelos seus fatores de formação tais como material de origem, clima, organismos, relevo e tempo (JENNY, 1941). O solo pode ser considerado um sistema trifásico heterogêneo, composto pela fase sólida (matriz do solo), líquida (solução do solo) e gasosa. A matriz do solo, por sua vez, constitui-se de componentes sólidos minerais e orgânicos. A matéria orgânica do solo é formada pela acumulação de resíduos animais e vegetais, com variados graus de decomposição e exerce importante papel no comportamento físico e químico do solo (FERREIRA, 2010). Os solos orgânicos, em geral, são compostos por materiais de cor escura e possuem um odor característico provocado pela decomposição de grande quantidade de matéria orgânica. São comuns em áreas de acúmulo de água como várzeas e manguezais ou regiões montanhosas de clima frio (EMBRAPA, 2006).

Na região Amazônica, registra-se a ocorrência de um tipo de solo conhecido como “Terra Preta de Índio”. Estes, são solos escuros comumente encontrados em manchas relativamente pequenas próximo a cursos de água, várzeas, costas adjacentes e planaltos interiores dentro de assentamentos pré-colombianos de nativos da Amazônia (Kern *et al.*, 2003). Glaser e Birk (2012) definiram a Terra Preta como sendo um solo caracterizado por um horizonte superficial, contendo altos níveis de matéria orgânica, biocarvão e nutrientes e que contém artefatos arqueológicos de origem pré-colombiana.

As Terras Pretas de Índio apresentam características distintas dos demais solos da região Amazônica. Glaser *et al.* (2001) afirmaram que a Terra Preta de Índio possui cerca de 70 vezes mais carvão negro do que os solos vizinhos. Cunha *et al.* (2009) apresentaram teores médios de carbono orgânico em Terra Preta de Índio na faixa de 30 g kg<sup>-1</sup> enquanto em solos antrópicos da Amazônia os foram encontrados teores na faixa de 17 g kg<sup>-1</sup>. Estes solos possuem propriedades que os torna interessantes do ponto de vista pedológico, agrônomico e ambiental (MADARI *et al.*, 2009). O comportamento peculiar da Terra Preta de Índio é atribuído à grande quantidade de matéria orgânica diferenciada, que consiste em, aproximadamente, 35% de carvão pirogênico (SILVA, 2011). O alto teor de carbono pirogênico confere a estes solos um elevado potencial de troca catiônica (LIANG *et al.*, 2006).

O carbono pirogênico é originado através da pirólise, que consiste no aquecimento do material na ausência ou em baixa concentração de oxigênio. Ao final do processo de pirólise é obtido um material carbonizado, rico em carbono e composto principalmente por estruturas aromáticas e poliaromáticas (MANGRICH *et al.*, 2011). A presença do carbono pirogênico no

solo já foi observada em diversos ambientes, como em savanas tropicais, solos agrícolas dos Estados Unidos, solos australianos devido ao manejo do fogo por povos aborígenes e em solos antrópicos da Europa (BIRD *et al.*, 1999; SCHMIDT *et al.*, 2001; SKJEMSTAD *et al.*, 2002; KRULL *et al.*, 2006; KAAL *et al.*, 2008).

Há registro da existência da Terra Preta de Índio há mais de cem anos, mas apenas nas últimas décadas provocou interesse na comunidade científica, motivada não apenas pelas suas propriedades, mas, sobretudo, pelo grande número de hipóteses e ideias que envolve a sua gênese (WOODS E DENEVAN, 2009; GLASER *et al.*, 2012). Dentre as teorias que se destacam, diversos autores reconhecem estes solos como sendo de origem antropogênica resultante da adição de biocarvão e resíduos ricos em nutrientes, entretanto, outras teorias trabalham com a ideia de geogênese através de sedimentação vulcânica e fluvial. Além da incorporação antrópica de carbono pirogênico ao solo, sua presença pode ocorrer em decorrência da queima da vegetação (KNICKER *et al.*, 2013). No Nordeste, as queimadas são frequentemente utilizadas para limpar os solos em áreas de agricultura de subsistência (BEHLING; PILLAR, 2007; KAZMIERCZAK, 2011).

Um grande percentual dos solos que são encontrados próximo aos maiores mananciais de água no semiárido são os Neossolos, marcados por sua baixa retenção de água (AMARAL, 2005). Estes solos abrangem aproximadamente 55% da região semiárida do Brasil e constituem a base para grande parte da geração de renda proveniente da agricultura de subsistência e da pecuária extensiva na região Nordeste (RESENDE, 1989). Compreendem os solos constituídos por material mineral ou orgânico pouco espesso, sem alterações expressivas em relação ao material de origem devido à baixa intensidade de atuação dos processos pedogenéticos. Essa baixa atuação deve-se à resistência do material de origem aos fatores de formação do solo (EMBRAPA, 2006).

Podem ser identificados quatro grandes tipos de Neossolos: os Neossolos Litólicos, Neossolos Flúvicos, os Neossolos Regolíticos e os Neossolos Quartzarênicos. Estes solos diferenciam-se em grande parte pelo seu material de origem e paisagem, como depósitos sedimentares (planícies fluviais, sedimentos arenosos marinhos ou não) e regiões de relevo acidentado. São solos altamente dependentes da quantidade de matéria orgânica que, em conjunto com a caulinita e os óxidos de ferro e alumínio, constituem as superfícies de cargas negativas do solo, sendo a matéria orgânica do solo responsável por 75 a 85% da sua capacidade de troca de cátions (SIQUEIRA NETO *et al.*, 2009).

Os Neossolos Quartzarênicos se caracterizam pela textura arenosa e percentual de quartzo superior a 96% nas frações grosseiras (EMBRAPA, 2006). São solos jovens, profundos,

com espessura superior a 50 cm e praticamente sem reserva de nutrientes. Possuem limitações à prática agrícola devido as suas características como sua textura muito arenosa, baixa fertilidade, alto teor de alumínio com consequências de toxicidade para as plantas, baixa capacidade de retenção de água e elevada suscetibilidade à erosão, porém, as formas de uso e manejo do solo podem alterar seus atributos químicos (OLIVEIRA, 2017). As maiores ocorrências de Neossolos Quartzarênicos são registradas nos Estados de São Paulo, Mato Grosso do Sul, Mato Grosso, oeste e norte da Bahia, sul do Pará, sul e norte do Maranhão, no Piauí e Pernambuco, em relevo predominantemente plano (MANZATO, 2002).

### **3.2 Parque Nacional do Catimbau**

O Parque Nacional do Catimbau é uma importante unidade de conservação localizada no estado de Pernambuco entre as coordenadas geográficas 8°24' 00" e 8°36'35" S e 37° 09'30' e 37° 14'40' W. Está inserido na bacia hidrográfica do rio São Francisco e possui uma área de 62.294,14 hectares, distribuída entre os municípios de Buíque, Tupanatinga, na microrregião do Vale do Ipanema e Ibimirim (BRASIL, 2002).

O Parque foi criado com o intuito de cumprir a sua função básica prevista na Lei Nº 9.985/00, de preservação de ecossistemas naturais de grande relevância ecológica e beleza cênica, possibilitando a realização de pesquisas científicas e o desenvolvimento de atividades de educação e interpretação ambiental, de recreação em contato com a natureza e de turismo ecológico. A área possui diversos sítios arqueológicos e apresenta ocorrência de importantes inscrições e pinturas rupestres.

A área do Parque caracteriza-se pela presença de grandes serras areníticas, com altitude variando entre 370 e 1.068 metros. Apresenta clima tropical semiárido com temperatura média anual variando em torno de 21°C a 25°C e precipitação média variando entre 350 mm a 1100 mm. O regime de chuvas apresenta grande irregularidade no regime interanual sendo as maiores taxas de pluviosidade registradas entre os meses de abril a junho (CAVALCANTI E CORRÊA, 2014). A vegetação encontrada na área do Catimbau é típica de caatinga apresentando grande diversidade de espécies. Em função das variações de relevo e microclima, além de espécies típicas da caatinga, podem ser encontradas espécies de cerrado, de campos rupestres, de mata atlântica e de restinga (RODAL *et al.*, 1998; SERAFIM FILHO, 2014).

Devido à ocorrência de diferentes condições de clima e relevo, a distribuição dos solos no Parque se dá de forma heterogênea, resultando em pequenos pontos microclimáticos. Mendes (2012) explicou que essa distribuição favorece a transformação lateral de solos ao longo das vertentes, caracterizando uma situação pouco comum para Neossolos Quartzarênicos

em topos planos e Latossolos em baixadas, sobre o mesmo material de origem. Alguns solos encontrados nestes ambientes podem ser considerados endêmicos, em função das características peculiares da rocha matriz, da topografia e da vegetação. Nesta região identifica-se a ocorrência das seguintes ordens de solo: Neossolos, Latossolos, Argissolos, Cambissolos, Planossolos e Luvisolos, com predomínio dos Neossolos Quartzarênicos e Neossolos litólicos (JACOMINE *et al.*, 1973).

Embora o Parque Nacional do Catimbau esteja classificado atualmente como uma reserva integral, há registros dos diversos usos atribuídos à região até o ano de 2013. Destaca-se a conservação da biodiversidade e exploração do ecoturismo, agricultura familiar e pecuária de subsistência, com criação de animais de pequeno e médio porte. Os municípios que compõem a área do Parque Nacional do Catimbau (Buíque, Ibimirim e Tupanatinga) estão inseridos numa região de baixo dinamismo econômico e alta vulnerabilidade social com uma população predominantemente rural (FREIRE, 2015).

Os impactos ambientais identificados no Parque Nacional do Catimbau por Rodrigues (2006) incluem danos ambientais provenientes do turismo irregular; problemas ambientais relacionados à presença de estradas, rodovias e vicinais nos limites do Parque e na zona de amortecimento bem como relacionados à presença de postos de gasolina e borracharias nestes locais; de desmatamentos, de queimadas, da disposição inadequada de resíduos, entre outros. O autor identificou disposição de resíduos urbanos a céu aberto no município de Buíque em uma área rural localizada em uma bacia sedimentar com vertente em declive. Destaca-se a possibilidade de contaminação das águas subterrâneas através da lixiviação dos resíduos e seus subprodutos ou de contaminação das águas superficiais através da percolação das águas da chuva conduzindo os resíduos e seus subprodutos para o riacho Mulungu, um dos afluentes da Bacia do rio Moxotó.

### **3.3 Antibióticos no ambiente**

Os primeiros estudos que detectaram a presença de fármacos no ambiente foram realizados na década de 70 nos Estados Unidos (KÜMMERER, 2009). A partir desses trabalhos, observou-se um grande interesse da comunidade científica nos estudos que abordam o comportamento e a remoção dos fármacos no ambiente (JELIC *et al.*, 2011; CHAYID e AHMED, 2015; FRANCO *et al.*, 2016; SOUSA *et al.*, 2018). A identificação destes compostos no ambiente e o aumento da consciência de seus riscos para a saúde humana, deram origem ao termo “contaminantes emergentes” para designar estas substâncias. Os antibióticos são

considerados contaminantes pseudo-persistentes, devido à sua introdução contínua no ecossistema em baixas concentrações (DOMÍNGUEZ *et al.*, 2011).

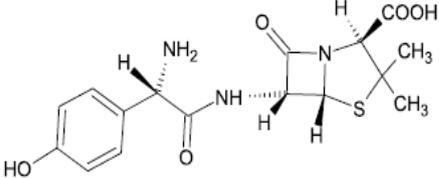
Fármacos de diversas classes terapêuticas, como antibióticos, hormônios, antiinflamatórios, analgésicos, entre outros, têm sido detectados em esgoto doméstico, águas superficiais e subterrâneas, em várias localidades, em concentrações que variam da faixa de ng L<sup>-1</sup> a µg L<sup>-1</sup> (MELO *et al.*, 2009). Mesmo em concentrações muito baixas, causam efeitos adversos em humanos e animais, como toxicidade aguda e crônica, além do desenvolvimento de resistência ao tratamento medicinal de infecções bacterianas (YAGHMAEIAN *et al.*, 2014). Os efeitos atribuídos à presença de microcontaminantes no ambiente apontados por Aquino *et al.* (2013) são toxicidade aquática, genotoxicidade, perturbação endócrina em animais selvagens, seleção de bactérias patogênicas resistentes, entre outros. Silva *et al.* (2017) relataram que a presença de antibióticos no solo altera a sua microbiota inibindo o crescimento de alguns organismos e desenvolvendo a resistência de outros. As bactérias resistentes podem causar doenças que não respondem aos tratamentos utilizando antibióticos convencionais.

Os fármacos, após atuarem no organismo, podem ser excretados como metabólitos, hidrolisados, ou na sua forma original (MELO *et al.*, 2009). As principais rotas de retorno dos antibióticos para o meio ambiente se dão através da excreção de produtos não metabolizados em conjunto com metabólitos ativos que são dispostos diretamente no solo ou atingem as estações de tratamento de efluente (ETE) e dispersão no solo através da disposição de lodos de ETE em aterros sanitários (AQUINO *et al.*, 2013). Xu e Li (2010) afirmam que o tratamento convencional de efluentes, adotado na maioria das ETEs, não é capaz de remover com eficiência micropoluentes polares, como, por exemplo, antibióticos. Através do lançamento de efluente das ETEs, do escoamento superficial e da percolação no solo, esses compostos podem atingir os corpos d'água causando a contaminação de águas superficiais e subterrâneas. Uma vez no ambiente, o destino e o comportamento dos fármacos irá depender das suas características estruturais e propriedades físico-químicas, como fotossensibilidade, biodegradabilidade, lipofilicidade, entre outras (MELO *et al.*, 2009).

### 3.3.1 Características Gerais da amoxicilina

A amoxicilina é um antibiótico semissintético da família β-lactâmicos bastante utilizado tanto na medicina humana quanto veterinária. Apresenta-se na forma de um pó cristalino branco pouco solúvel em água. O antibiótico atua na inibição da síntese da parede celular bacteriana e atua no combate a bactérias gram positivas e gram negativas (VASCONCELOS, 2011). A sua estrutura química e suas propriedades são apresentadas no quadro 1.

Quadro 1 - Características da amoxicilina

<b>Estrutura química</b>	
<b>Fórmula molecular</b>	C <sub>16</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> S
<b>Massa molecular (g mol<sup>-1</sup>)</b>	365,4
<b>pKa</b>	2,4 – 7,4
<b>Solubilidade em água (mg L<sup>-1</sup> a 20°C)</b>	3430

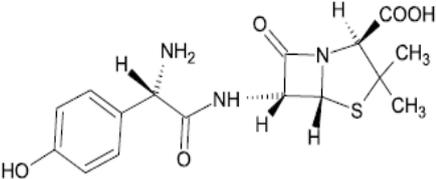
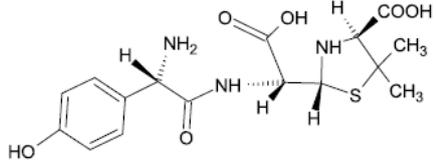
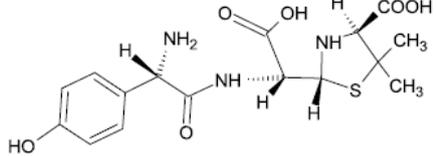
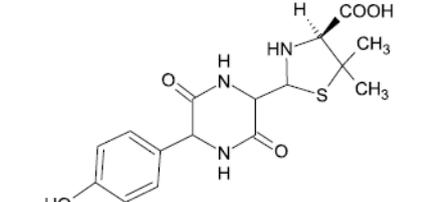
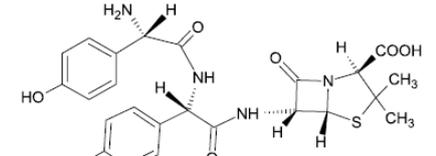
FONTE: Adaptado de Kim (2012)

A cromatografia líquida com detectores de UV (ultravioleta) e DAD (Diode Array Detector) é o método mais utilizado para quantificação de amoxicilina devido à facilidade, rapidez e baixo custo associados (SILVA, 2009). O espectro de absorção da amoxicilina no ultravioleta ocorre na faixa de 200 a 400nm em solução a 0,02% e exibe máximos entre 230nm e 274nm (ANVISA, 2010).

A amoxicilina é mais estável em condições ácidas e em meio aquoso é degradada por hidrólise através da abertura do anel β-lactâmico, formando os subprodutos ácido penicilóico e fenol hidroxipirazina (quadro 2) (GOZLAN *et al.*, 2013).

O anel β-lactâmico é uma estrutura instável e sensível a variações do pH, do calor e da ação das enzimas β-lactamases. Além do processo de degradação química, as enzimas β-lactamase, que são liberadas por bactérias resistentes, podem transformar os antibióticos penicilâmicos em ácido penicilóico. A presença do ácido penicilóico foi detectada como metabólito formado após ingestão do fármaco, tendo sido correlacionada às reações alérgicas a penicilina. A sua presença e os efeitos no meio ambiente ainda são pouco conhecidos (ARSLAN-ALATON e GURSES, 2004; LI *et al.* 2008).

Quadro 2- Amoxicilina e seus produtos de degradação

Estrutura química	Fórmula química e nome do composto
	$C_{16}H_{19}N_3O_5S$ Amoxicilina
	$C_{16}H_{21}N_3O_6S$ Ácido penicilóico amoxicilina
	$C_{15}H_{21}N_3O_4S$ Ácido penilóico amoxicilina I e II
	$C_{16}H_{19}N_3O_5S$ Amoxicilina Diquetopiperazina
	$C_{24}H_{26}N_4O_7S$ 4-Hidroxifenilglicil amoxicilina

Fonte: Adaptado de Nägele e Moritz (2005)

### 3.3.2 Amoxicilina como Contaminante Emergente

Como contaminante emergente, a ampla aplicação da amoxicilina tanto na medicina humana como veterinária faz com que seja continuamente liberada para o meio ambiente através dos processos de manufatura, da disposição inapropriada ou da excreção metabólica (FIGUEIREDO, 2014). Li *et al.* (2008) identificaram a penicilina G (PEN G) e seus produtos de degradação nas águas do rio Wangyang, na China, até 30 km após o ponto de lançamento dos efluentes industriais. Monteiro *et al.* (2015) determinaram os níveis de amoxicilina em dois rios localizados no sudoeste do estado da Bahia encontrando concentrações do antibiótico na faixa de 11,24 mg L<sup>-1</sup> a 16,55 mg L<sup>-1</sup> em pontos localizados na zona rural e urbana,

respectivamente. Locatelli *et al.* (2011) estudaram a concentração de amoxicilina e mais sete antibióticos com alto padrão de consumo no Brasil em águas superficiais da bacia de Atibaia, SP. Os resultados mostraram que aspectos sazonais e antropogênicos determinaram os níveis de antibióticos nas amostras, sendo a presença de amoxicilina detectada em concentrações entre 0,1 e 1.284 ng L<sup>-1</sup>. Castiglioni *et al.* (2006) encontraram teores de amoxicilina na faixa de 0,013 µg L<sup>-1</sup> em amostras de esgoto bruto na Itália.

Em um estudo de toxicidade com algas o antibiótico amoxicilina mostrou-se altamente tóxico para cianofíceas *Synechococcus leopolensis* observando-se inibição do crescimento. Apesar das baixas concentrações, a liberação de forma contínua do antibiótico no ambiente aquático submete os organismos a efeitos crônicos (ANDREOZZI *et al.*, 2004; FENT *et al.*, 2006).

Há pouca informação disponível sobre o destino e comportamento da amoxicilina em ambiente aquático. Existe a possibilidade da degradação da amoxicilina em ácido amoxicilóico conduzir a outros compostos, como o ácido amoxilóico e a amoxicilina dicetopiperazina, os quais já foram detectados em amostras ambientais (LAMM, 2009; NÄGELE; MORITZ, 2005, PEREZ-PARADA *et al.*, 2011). Os mecanismos de troca iônica, sorção, complexação superficial e pontes de hidrogênio podem influir na adsorção desses fármacos em solos, sedimentos e lodos biológicos, causando um aumento em sua persistência (BOXALL *et al.*, 2003; KÜMMERER, 2009). A detecção de amoxicilina no ambiente é difícil, pois o anel beta lactâmico é instável e pode ser degradado rapidamente. A caracterização dos produtos de degradação formados nessas condições auxilia a avaliação da ocorrência da amoxicilina no ambiente, mesmo após seu período de meia vida (FIGUEIREDO, 2014).

### **3.4 Adsorção dos antibióticos**

#### **3.4.1 Mecanismos de adsorção**

A adsorção é o fenômeno que ocorre quando o componente em uma fase gasosa ou líquida, denominado adsorbato, é transferido para a superfície de uma fase sólida, o adsorvente (ANDIA, 2009). A atração entre o adsorvente e a molécula adsorvida está relacionada ao desequilíbrio das forças superficiais que existem no sólido, as quais formam um campo de força ao redor da sua superfície e, conseqüentemente, atraem as moléculas de adsorbato (SCHWANKE, 2003)

A adsorção pode ser classificada em física ou química de acordo com as forças de atração entre as moléculas. Na adsorção física, as interações ocorrem devido às forças de Van der Waals, resultando em ligações fracas, tipicamente reversíveis em que pode ser observada mais de uma camada de adsorbato sobre a superfície do adsorvente. Neste tipo de interação não

existe, geralmente, muita especificidade por sítios de adsorção, sendo o equilíbrio é atingido rapidamente e as interações do tipo adsorbato-adsorbato são mais importantes que as do tipo adsorbato-adsorvente. A adsorção química, por sua vez, é resultado de uma ligação forte, de caráter irreversível que ocorre em sítios específicos em que as interações predominantes são do tipo adsorbato-adsorvente. Em resumo, a camada mais interna é adsorvida quimicamente, enquanto as demais camadas estão fisicamente adsorvidas (BAILEY; WHITE, 1964).

#### 3.4.2 Fatores que interferem na adsorção

Fatores como tipo de solo, natureza físico-química do contaminante, reação do solo, natureza da saturação catiônica no sítio de troca, conteúdo da mistura do solo, natureza da formulação e temperatura influenciam diretamente a adsorção de contaminantes pelo sistema solo, enquanto as propriedades físicas do solo exercem uma influência mais indireta (BAILEY e WHITE, 1964). Algumas características, tais como a natureza do sólido, seus sítios ativos e a distribuição de poros, e as características do adsorbato, como forma e tamanho molecular, são determinantes no equilíbrio (MASEL, 1996).

A temperatura tem uma grande influência nas reações de equilíbrio uma vez que altera a agitação molecular do sistema e interfere nas forças de atração e repulsão entre as moléculas da solução e entre o adsorbato e adsorvente. Esta influência pode afetar positiva ou negativamente a capacidade de adsorção (SCHIMMEL, 2008). A estrutura molecular ou a natureza do adsorvente é outro fator importante no grau de adsorção que pode ocorrer, uma vez que interferem diretamente no tipo e na localização dos grupos funcionais responsáveis pela reação (SCHNEIDER, 2008; ZUIM, 2010). O diâmetro molecular do adsorbato também afeta a adsorção uma vez que o tamanho da molécula a ser adsorvida define seu acesso aos poros do adsorvente. Compostos com diâmetros moleculares menores têm mais facilidade em difundir-se para o interior do sólido e, conseqüentemente, a adsorção é maior (ZUIM, 2010). A solubilidade do soluto impede a atração para a superfície do adsorvente. Grupos polares têm uma alta afinidade com a água e isto geralmente diminui a adsorção a partir de soluções aquosas. Além disso, a presença de moléculas de impureza na solução pode competir com o adsorbato pelos sítios ativos disponíveis, diminuindo a taxa de adsorção do material de interesse (CLARK, 2010). A dose de adsorvente também exerce uma influência significativa na eficiência de adsorção. Inicialmente, o aumento da quantidade de adsorvente resulta em uma maior eficiência de remoção devido ao aumento da quantidade total de sítios ativos. Ao atingir o limite de saturação o aumento da dose se torna improdutivo (YI *et al.*, 2016).

Um dos parâmetros mais importantes para a otimização do processo de adsorção é o pH da solução, que afeta não só a carga superficial do adsorvente, como o grau de ionização e a

especiação do adsorbato. Os íons  $H^+$ , presentes na solução aquosa, podem competir com os cátions por sítios de adsorção disponíveis na superfície do adsorvente (LI *et al.*, 2013). O pH da solução afeta as cargas na superfície do sólido sorvente e influência na ionização de diversos solutos (SUEN, 1996).

Sousa *et al.* (2018) avaliaram o desempenho de dois tipos de zeólitos com diferentes razões  $SiO_2/Al_2O_3$  para a remoção de antibióticos de três classes diferentes: azitromicina, ofloxacina e sulfametoxazol, a partir de soluções aquosas. As remoções de azitromicina e sulfametoxazol foram altamente dependentes do pH, com baixas porcentagens de remoção observadas sob condições ácidas (pH 2,5-4,5) e básicas (pH 8,5-10,5), respectivamente. A adsorção dos antibióticos seguiu a cinética de pseudossegunda ordem e o modelo de isoterma de Freundlich forneceu os melhores ajustes para os dados de adsorção. Liu (2015) avaliou as características de adsorção de atrazina em biocarvões produzidos a partir de vários materiais e observou uma maior remoção em valores de pH alcalinos do que em pH ácido. Este comportamento foi atribuído à ocorrência de hidrólise. Por outro lado, a ocorrência de adsorção em valores mais baixos de pH indicou forte afinidade entre a superfície do biocarvão protonado e a atrazina.

Alleoni (2005) avaliou os atributos do solo relacionados à adsorção de cádmio (Cd) e cobre (Cu) em solos tropicais correlacionando positivamente a adsorção máxima de Cd com a CTC total do solo, com a superfície específica e com os teores de argila, de silte, de óxidos de ferro bem cristalizados e de alumínio total. No horizonte B, correlacionou-se CTC efetiva, pH e teor de óxido de ferro mal cristalizado. A correlação foi negativa com o teor de areia no horizonte A. Por sua vez, a adsorção máxima de Cu foi positivamente correlacionada com a saturação por alumínio e com os teores de argila, de óxidos de alumínio total e mal cristalizado no horizonte A, e com pH e teores de argila e de óxido de alumínio mal cristalizado no horizonte B.

### 3.4.3 Cinética de adsorção

Os modelos cinéticos são usados para testar dados experimentais indicando os mecanismos de adsorção que regem o processo. Estes modelos incluem a equação de pseudoprimeira ordem e de pseudossegunda ordem (BUDYANTO *et al.*, 2008). Azizian (2004) demonstrou em um estudo teórico que o processo de adsorção obedece a cinética de pseudoprimeira ordem para altas concentrações iniciais de soluto, enquanto obedece a cinética de pseudossegunda ordem em concentrações iniciais menores.

A equação cinética de Lagergren formulada em 1898 foi a primeira que conseguiu descrever a adsorção em sistemas sólido-líquido baseada na capacidade do sólido (HO, 2005).

O modelo cinético de pseudoprimeira ordem foi sugerido para a adsorção de sólido/líquido (BUDYANTO, 2008). Sua equação é dada na seguinte forma:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (1)$$

em que  $k_1$  é a taxa constante para o modelo de pseudoprimeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ );  $q_e$  indica a concentração de adsorbato (amoxicilina) na fase sólida no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $q_t$  a concentração de adsorbato (amoxicilina) na fase sólida no tempo estudado ( $\text{mg g}^{-1}$ ) e  $t$  é o tempo dado em minutos.

Ao integrar a equação (1) nas condições de contorno  $t = 0 - t$  e  $q_t = 0 - q_t$ , obtém-se a equação (2), a seguir.

$$q_t = q_e(1 - \exp(-k_1 t)) \quad (2)$$

O modelo cinético de pseudossegunda ordem assume que o processo é de natureza química, envolvendo a participação de forças de valência ou troca de elétrons entre o adsorvente e adsorbato (HO e McKAY, 1999). O modelo de pseudossegunda ordem é apresentado a seguir através da equação (3) em que  $k_2$  é a taxa constante do modelo de pseudossegunda ordem ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (3)$$

Integrando a equação (3) sob as condições de contorno  $t = 0 - t$  e  $q_t = 0 - q_t$ , obtém-se a equação (4) que também pode ser apresentada na forma da equação (5).

$$q_t = q_e \left( \frac{q_e k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \right) \quad (4)$$

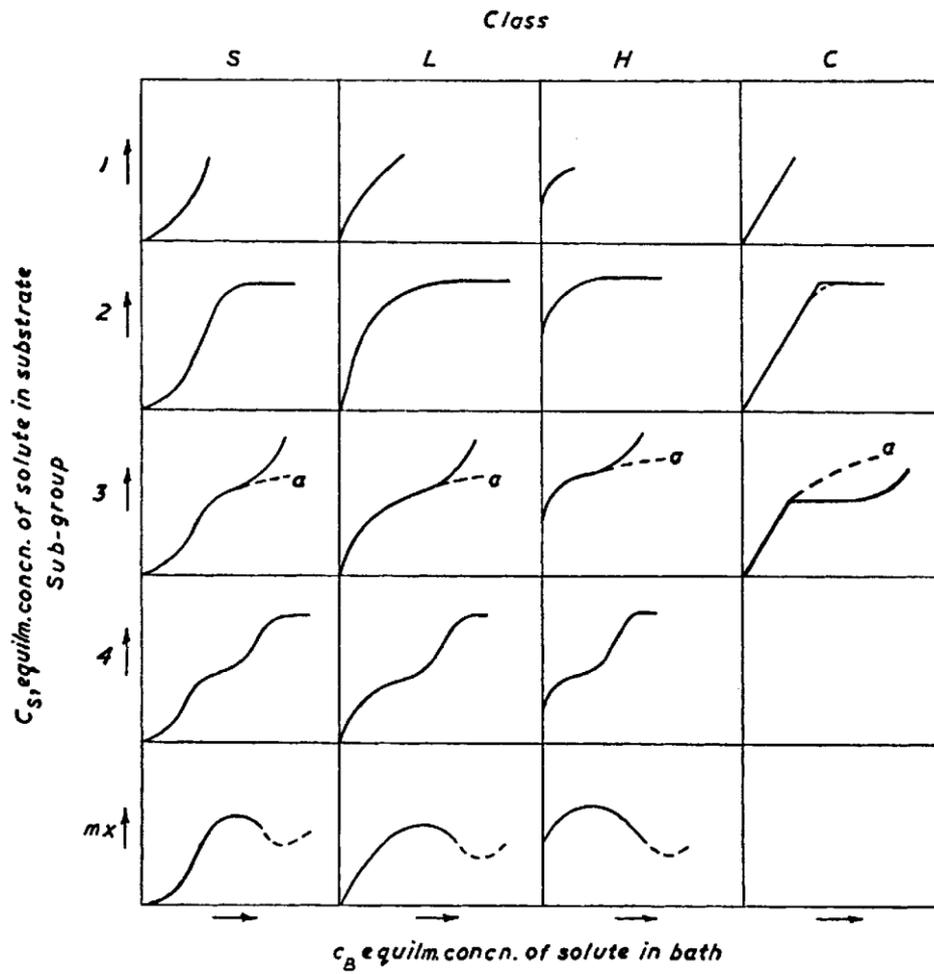
$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2^2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}} \quad (5)$$

#### 3.4.4 Isotermas de adsorção

A representação matemática dos mecanismos de adsorção é realizada por meio de isotermas, que descrevem quantitativamente a adsorção de solutos à superfície de sólidos (BOHN *et al.*, 1985). A isoterma de adsorção ilustra a interação entre o adsorbato e o adsorvente onde o equilíbrio é estabelecido quando uma fase contendo adsorbato foi mantida em contato com o adsorvente por tempo suficiente ao ponto em que a concentração de adsorbato na solução bruta está em equilíbrio com a concentração da interface (FOO e HAMEED, 2012). O ajuste dos dados de adsorção a diferentes modelos de isoterma é uma etapa importante para encontrar o modelo mais apropriado para descrever o processo (CHAYD e AHMED, 2015). A utilização de isotermas para descrever o processo de adsorção tem a vantagem de sumarizar características do solo utilizando poucos números e permite estudar o processo de adsorção através de equações matemáticas que se ajustem aos dados experimentais. Giles (1960) classificou as

isotermas de adsorção de solutos orgânicos de acordo com as características da curvatura que a descreve, conforme apresentado na figura 1 e no quadro 3.

Figura 1 - Classificação das isotermas de adsorção



Fonte: Giles (1960)

Quadro 3 - Classificação e características das principais isotermas de adsorção

Tipo de isoterma	Características
S (Sigmoidal)	Indicam a orientação vertical das moléculas adsorvidas na superfície. Apresentam uma curvatura voltada para cima, aparentando um ponto de inflexão por existir competição das moléculas do solvente ou outras moléculas pelo sítio do sólido adsorvente tornando as interações entre adsorbente-adsorbato mais fracas que as interações adsorbato-adsorbato e solvente-adsorbente.
L (Langmuir)	Tendem inicialmente a apresentar uma curvatura voltada para baixo devido à diminuição da disponibilidade dos sítios ativos. Isso implica que as moléculas do soluto adsorvido não possuem uma orientação vertical ou que não há forte competição com o solvente. Os tipos de sistema que resultam desta curva possuem as seguintes características: i) as moléculas adsorvidas têm maiores probabilidades de serem adsorvidas horizontalmente (adsorção em monocamadas); ii) há pouca competição da superfície pelo solvente;
H (High affinity)	A parte inicial da isoterma é vertical e aparecem quando o soluto apresenta alta interação pelo adsorbente, ela representa adsorções extremamente fortes em faixas de baixas concentrações, a quantidade adsorvida inicial é alta alcançando o equilíbrio logo em seguida, sendo completamente adsorvido pelo sítio.
C (Constant Partition)	Possuem um início linear, o que é comum em adsorbentes com estrutura microporosa. É caracterizada por uma partição entre o soluto e a superfície do adsorbente e indicando que o número de sítios ativos é constante.

Fonte: Giles (1960)

#### 3.4.4.1 Isoterma de Langmuir

O modelo de adsorção de Langmuir foi proposto em 1916. A adsorção de Langmuir assume um número finito de sítios de adsorção, em que o máximo de adsorção corresponde à formação de uma monocamada saturada de moléculas de soluto na superfície de adsorbentes (LANGMUIR, 1916). Assim, a saturação é alcançada após um certo tempo, além do qual nenhuma sorção adicional pode ocorrer (TAHIR e RAUF, 2006). A equação de Langmuir é aplicável à sorção homogênea, onde a sorção de cada molécula de adsorbato na superfície tem igual energia de ativação (OZCAN e OSZCAN, 2004). Este modelo é descrito, na sua forma geral, pela equação 6.

$$\frac{\partial[AMX]_{ads}}{\partial t} = k_a C_e (Q_m - [AMX]_{ads}) - k_d Q \quad (6)$$

em que  $k_a$  é a constante de adsorção ( $L \text{ mg}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ) e  $k_d$  é a constante de dessorção ( $\text{h}^{-1}$ ). A  $[AMX]_{ads}$  é descrita pela equação de equilíbrio cinético ( $\partial[AMX]_{ads}/\partial t = 0$ ), que estima a capacidade máxima de adsorção de amoxicilina e a energia de ligação da molécula ao solo.

$$[AMX]_{ads} = \frac{q_{m\acute{a}x} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (7)$$

em que  $[AMX]_{ads}$  indica a quantidade de amoxicilina adsorvida no equilíbrio por unidade de massa de sólido sorvente ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $C_e$  é a concentração final da solução em equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $q_{\text{máx}}$  é a capacidade máxima de adsorção de amoxicilina pelo solo ( $\text{mg g}^{-1}$ ) e  $K_L$  é uma constante relacionada com energia de ligação entre o solo e a amoxicilina que indica a taxa de adsorção ( $\text{L mg}^{-1}$ ).

Na isoterma de Langmuir o parâmetro  $R_L$  descreve as características essenciais da isoterma, indicando se o tipo de isoterma é reversível ( $R_L = 0$ ), favorável ( $0 < R_L < 1$ ), linear ( $R_L = 1$ ) ou desfavorável ( $R_L > 1$ ) (CHAYD e AHMED, 2015). Esse parâmetro pode ser expresso através da equação a seguir em que  $C_0$  indica a concentração inicial de amoxicilina na solução.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (8)$$

A isoterma de Langmuir corresponde a um modelo de adsorção altamente idealizado, baseado nas seguintes hipóteses:

1. As moléculas da fase fluida são adsorvidas em sítios discretos da superfície, denominados sítios de adsorção, em que cada sítio pode acomodar apenas uma única espécie;
2. A energia de cada sítio de adsorção da superfície é igual e independente da população de espécies adsorvidas. Portanto, todos os sítios têm a mesma entalpia de adsorção e independem do grau de cobertura da superfície;
3. A quantidade máxima da espécie adsorvida corresponde à formação da monocamada;
4. A adsorção é localizada e ocorre pela colisão das moléculas da fase fluida com sítios vagos da superfície;
5. A velocidade de dessorção depende apenas da quantidade de material adsorvido na superfície.

Essas condições podem não ser válidas na adsorção em sistemas sólido-líquidos, especialmente em altas concentrações, porém a maior vantagem em utilizar a equação de Langmuir está na possibilidade de relacionar a capacidade máxima de adsorção da molécula à constante relacionada com a energia de adsorção relacionando-as ainda com os atributos do solo (NOVAIS; SMYTH, 1999).

#### 3.4.4.2 *Isoterma de Freundlich*

O modelo de Freundlich é baseado em uma equação empírica, que assume uma superfície de adsorção heterogênea, onde os sítios de adsorção possuem diferentes energias de adsorção e não estão igualmente disponíveis (CHEN e WANG, 2007; HAMEED; AHMAD; AZIZ.; 2007). Esta equação descreve a adsorção reversível e não se restringe à formação de monocamada. A isoterma de Freundlich leva em consideração a heterogeneidade das superfícies reais e, quando

aplicada ao solo, descreve bem a adsorção iônica dentro de certos limites de concentração, acima dos quais apresenta limitações (BARROW, 1978). Este modelo descreve adsorção não ideal, reversível e multicamadas, com distribuição não uniforme de calor e afinidade de adsorção sobre a superfície heterogênea.

A equação de Freundlich é dada por:

$$[AMX]_{ads} = K_F C_e^n \quad (9)$$

em que  $K_F$  e  $n$  são as constantes de Freundlich que fornecem uma medida da capacidade de adsorção e intensidade de adsorção. Quanto próximo o valor de  $n$  estiver da unidade, mais a isoterma se aproxima da forma linear.

Valores de  $n$  igual à um resultam em um modelo de isoterma linear. O modelo de adsorção linear se baseia na adsorção de soluto em concentrações infinitamente crescentes (FAGUNDES; ZUQUETTE, 2009). A sua representação matemática é dada pela equação (10) em que  $k_d$  é o coeficiente de partição expresso pelo coeficiente angular da reta ( $L\ mg^{-1}$ ).

$$[AMX]_{ads} = k_d C_e \quad (10)$$

A isoterma linear indica que a quantidade de substância adsorvida é proporcional à concentração do fluido, não atingindo uma capacidade máxima para adsorção.

#### 3.4.4.3 Isoterma de Sips

A equação de Sips (1948) permite calcular rigorosamente a distribuição das energias de adsorção dos locais de uma superfície quando as isotermas de adsorção são conhecidas, se a adsorção é localizada e não há interações. De modo geral, o modelo de Sips proporciona um melhor ajuste à dados experimentais uma vez que considera a heterogeneidade da superfície do sólido sorvente (Álvares *et al.*, 2014). A expressão matemática que descreve o modelo de Sips é dada a seguir pela equação 11.

$$[AMX]_{ads} = \frac{q_{m\acute{a}x} K_S C_e^{\frac{1}{m}}}{1 + K_S C_e^{\frac{1}{m}}} \quad (11)$$

Em que  $K_S$  é a constante de Sips relacionada à energia de adsorção e  $m$  é o parâmetro que caracteriza a heterogeneidade do sistema. Quanto maior for o seu valor, mais heterogênea será a superfície do sólido sorvente.

## 4 MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 Coleta e preparo das amostras

As amostras utilizadas foram classificadas por Mendes (2012) como Neossolo Quartzarênico Órtico típico e foram coletadas no Parque Nacional do Catimbau, no município de Buíque, região central do Estado de Pernambuco, Brasil. As coordenadas do ponto de coleta são: S 08°30'57.70''/ W 37°14'35.2''.

Foram coletadas cinco amostras simples na camada superficial (0-20 cm) aleatoriamente em ziguezague. As amostras foram levadas para o Laboratório de Avaliação da Contaminação do Solo da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE) para a realização das análises necessárias. Em seguida, foram secas ao ar e peneiradas em malha de 2 mm para a obtenção de Terra Fina Seca ao Ar (TFSA). Após a obtenção da TFSA, foram homogeneizadas para formação de uma amostra composta e armazenadas em sacos plásticos, sendo outros preparos realizados nas amostras de acordo com a metodologia de cada análise.

### 4.2 Caracterização química do solo

As análises foram realizadas no Laboratório de Avaliação da Contaminação do Solo da UFPE conforme o Manual de Métodos de Análise de Solos da Embrapa (EMBRAPA, 2017). Foram determinados os seguintes parâmetros químicos do solo: pH em água e KCl, Carbono orgânico (CO), Fósforo disponível (P), Cálcio ( $Ca^{2+}$ ), Magnésio ( $Mg^{2+}$ ) e Alumínio ( $Al^{3+}$ ) trocáveis, Potássio ( $K^+$ ) e Sódio ( $Na^+$ ) trocáveis e acidez potencial (H+Al). A soma de bases, o hidrogênio extraído, capacidade de troca de cátions e porcentagem de saturação por bases e por alumínio foram determinados a partir das equações propostas no Manual, que estão sumarizadas no quadro 4.

Quadro 4- Equações utilizadas para determinar parâmetros químicos do solo

Parâmetros	Equações
Soma de bases	$S (cmol_c kg^{-1}) = Ca^{2+} + Mg^{2+} + K^+ + Na^+$
Hidrogênio extraível	$H^+ (cmol_c kg^{-1}) = (H^+ + Al^{3+}) - Al^{3+}$
Capacidade de troca de cátions	$CTC (cmol_c kg^{-1}) = S + (H^+ + Al^{3+})$
Porcentagem de saturação por bases	$V(\%) = 100 \times \frac{S}{CTC}$
Porcentagem de saturação por alumínio	$m(\%) = 100 \times \frac{Al^{3+}}{S + Al^{3+}}$

Fonte: Autora

#### 4.2.1 pH em água e em KCl

A determinação da acidez do solo foi realizada, utilizando-se água e solução de Cloreto de Potássio (KCl)  $1 \text{ mol L}^{-1}$ . O eletrodo foi imerso na suspensão de solo preparada na proporção de 1:2,5.

#### 4.2.2 Carbono orgânico

O teor de carbono orgânico do solo foi determinado pelo método Walkley-Black modificado. O método se baseia na oxidação da matéria orgânica do solo pelo dicromato de potássio ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) seco em estufa a  $105^\circ\text{C}$  e dissolvido em meio sulfúrico em chapa aquecedora. O excesso de dicromato de potássio foi titulado com sulfato ferroso amoniacal ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

#### 4.2.3 Fósforo disponível

O teor de fósforo presente no solo foi determinado em solução de Mehlich-1, a partir da medição da intensidade de coloração azul desenvolvida por um complexo fosfomolibdico em meio redutor. As leituras foram realizadas em espectrofotômetro no comprimento de onda de 660nm.

#### 4.2.4 Complexo Sortivo

A determinação dos teores de Cálcio, Magnésio e Alumínio trocáveis do solo foi realizada pela extração com solução de Cloreto de Potássio ( $1 \text{ mol L}^{-1}$ ), na proporção de 1:10. A quantificação dos teores do Cálcio e do Magnésio foi realizada por espectrofotometria de absorção atômica. O Alumínio extraível foi determinado por titulação, utilizando indicador azul de bromotimol e NaOH ( $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ ) como titulador. O Sódio e o Potássio trocáveis foram determinados diretamente no extrato do solo, obtido a partir da mistura de HCl  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,025 \text{ mol L}^{-1}$  (Mehlich-1), por fotometria de chama.

### 4.3 Caracterização física do solo

As análises foram realizadas no Laboratório de Física do Solo da UFPE conforme o manual de métodos de análise de solo da Embrapa (EMBRAPA, 2017).

#### 4.3.1 Análise Granulométrica

A granulometria foi determinada pelo método do densímetro com leitura em 24h. Para dispersão das amostras foi utilizado o hexametáfosfato de sódio e carbonato de cálcio (Calgon). Foi adicionado 20mL de Calgon às amostras que foram encaminhadas ao agitador rotatório de Wagner onde permaneceram por 16 horas para garantir a completa dispersão. A fração areia foi dividida em cinco classes de tamanho, areia Muito Grossa: 2,00 – 1,00 mm; areia Grossa: 1,00-

0,50 mm; areia Média: 0,50 - 0,25 mm; areia Fina 0,25 - 0,10 mm e areia Muito Fina: 0,10 - 0,05 mm (Soil Survey Staff, 1993).

#### 4.3.2 Densidade do solo ( $D_s$ )

A densidade do solo foi determinada pelo método anel volumétrico. As amostras foram coletadas com o auxílio de um cilindro volumétrico, cuidadosamente para evitar a compactação do solo. As dimensões do cilindro foram medidas em triplicata com o uso de paquímetro a fim de calcular o seu volume. A amostra foi seca em estufa a 105°C durante 48 horas e, depois de esfriar em dessecador, foi pesada. A densidade do solo foi encontrada através da razão entre a massa da amostra de solo seco a 105 °C e o volume do cilindro.

#### 4.3.3 Densidade de partícula ( $D_p$ )

Foi calculada em função do volume de álcool necessário para preencher a capacidade de um balão volumétrico de 50mL, com cerca de 20 g de amostra seca a 105°C.

#### 4.3.4 Porosidade total

A porosidade total foi calculada com os resultados de densidade do solo e densidade de partículas conforme a equação a seguir.

$$\text{Porosidade total (\%)} = 100 \times \left(1 - \frac{D_s}{D_p}\right) \quad (12)$$

### 4.4 Ensaio experimental

A adsorção e a cinética de adsorção de amoxicilina em Neossolo Quartzarênico foram investigadas por meio de ensaios de adsorção do tipo *batch*.

#### 4.4.1 Ensaio de cinética

O ensaio de cinética de adsorção consistiu em adicionar em frasco âmbar, contendo 5g de solo, o volume de 50 mL de solução de amoxicilina em água destilada na concentração de 60 mg L<sup>-1</sup> em pH natural (pH=7,1). Foram escolhidos oito pontos para construir a curva de cinética consistindo nos seguintes tempos de estudo: 1h, 2h, 6h, 12h, 24h, 36h, 48h e 72h. O ensaio foi realizado em três repetições. Os frascos foram agitados em posição horizontal a 200 rpm durante os tempos determinados, centrifugadas e em seguida filtradas em membrana de 0,45µm e analisadas por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE ou HPLC) no laboratório de Física do Solo do Departamento de Energia Nuclear da UFPE.

#### 4.4.2 Ensaio de isoterma

O ensaio de isoterma de adsorção consistiu em adicionar em frasco âmbar, contendo 5g de solo, o volume de 50 mL de solução de amoxicilina em água destilada a diferentes concentrações. O ensaio foi realizado em três repetições. As concentrações utilizadas no estudo

foram: 5 mg L<sup>-1</sup>; 10 mg L<sup>-1</sup>; 15 mg L<sup>-1</sup>; 20 mg L<sup>-1</sup>; 30 mg L<sup>-1</sup>; 40 mg L<sup>-1</sup>; 60 mg L<sup>-1</sup>; 80 mg L<sup>-1</sup>; 100 mg L<sup>-1</sup>; 150 mg L<sup>-1</sup>; 200 mg L<sup>-1</sup>; 300 mg L<sup>-1</sup>. Os frascos foram agitados em posição horizontal a 200 rpm durante o tempo necessário para atingir o equilíbrio definido no ensaio de cinética. Em seguida, as amostras foram filtradas em membrana de 0,45µm e analisadas por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE ou HPLC) no laboratório de Física do Solo do Departamento de Energia Nuclear da UFPE. A separação do analito foi realizada utilizando uma coluna LC 18 (L=250 mm, ID=4,6 mm, 5 µm de tamanho de partícula). A amostra injetada foi submetida a uma eluição isocrática com água destilada (85%); ácido fosfórico (0,1%) e acetonitrila (15%); fluxo de 1 mL.min<sup>-1</sup> e detecção UV a 230 nm. O pH de cada amostra foi medido após as análises.

## 4.5 Desenvolvimento experimental

### 4.5.1 Estimativa de sorção

A concentração de amoxicilina adsorvida foi determinada através da equação 13.

$$[AMX]_{ads} = \frac{V_{solução}[(C_0 - C_e)]}{M_{solo}} \quad (13)$$

em que: [AMX]<sub>ads</sub> - concentração de AMX adsorvida no equilíbrio por unidade de massa de sólido sorvente (mg g<sup>-1</sup>); V<sub>solução</sub> - volume de solução (L); C<sub>0</sub> - concentração de amoxicilina da solução inicial (mg.L<sup>-1</sup>); C<sub>e</sub> - concentração de amoxicilina da solução de equilíbrio (mg.L<sup>-1</sup>); M<sub>solo</sub> - massa do solo (g).

### 4.5.2 Cinética de adsorção

Os modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem foram utilizados para explicar os mecanismos e as características da adsorção. As equações (14) e (15) que descrevem cada um dos modelos, respectivamente, foram aplicadas aos dados experimentais.

$$q_t = q_e(1 - \exp(-k_1 t)) \quad (14)$$

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2^2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}} \quad (15)$$

Em que k<sub>1</sub> é a taxa constante para o modelo de pseudoprimeira ordem (h<sup>-1</sup>); k<sub>2</sub> é a taxa constante para o modelo de pseudossegunda ordem (mg kg<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>); q<sub>e</sub> é a concentração de amoxicilina na fase sólida no equilíbrio (mg kg<sup>-1</sup>); q<sub>t</sub> é concentração de amoxicilina na fase sólida no tempo estudado (mg kg<sup>-1</sup>) e t é o tempo em horas.

#### 4.5.3 Isoterma de adsorção

A análise estatística dos dados foi realizada através dos cálculos das médias e desvio padrão das três repetições. Para estimar o melhor ajuste dos dados experimentais foram utilizados os modelos de isotermas de Freundlich, de Langmuir e a equação híbrida do modelo de Sips com auxílio do programa Excel (Microsoft Office 2016). Para a obtenção dos parâmetros das isotermas de adsorção a partir dos dados experimentais, foram empregados os modelos na forma não-linear, conforme as equações apresentadas a seguir.

$$[AMX]_{ads} = \frac{q_{m\acute{a}x}K_L C_e}{1+K_L C_e} \quad (16)$$

$$[AMX]_{ads} = K_F C_e^n \quad (17)$$

$$[AMX]_{ads} = \frac{q_{m\acute{a}x}K_S C_e^n}{1+K_S C_e^n} \quad (18)$$

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização química do solo

A caracterização química do solo estudado está apresentada na tabela 1.

Tabela 1 - Atributos químicos do solo estudado

pH		$\Delta$ pH	Ca <sup>2+</sup> +Mg <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	H <sup>+</sup> +Al <sup>3+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	P	CTC	S	H <sup>+</sup>	CO	V	m
H <sub>2</sub> O	KCl		cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup>					mg kg <sup>-1</sup>	cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup>			g kg <sup>-1</sup>	(%)	
5,3	4,3	-1	1,67	0,55	5,94	0,004	0,005	3,7	7,62	1,68	5,39	13,29	22	24

Fonte: Autora

A amostra de solo estudada é ácida (pH = 5,3), podendo este valor estar associado à presença de alumínio trocável insolubilizado no solo (SOBRAL, 2015). O  $\Delta$ pH negativo indica a predominância de cargas negativas no solo. A acidez trocável (Al<sup>3+</sup>) média encontrada foi de 0,55 cmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup>, enquanto o valor médio encontrado de acidez potencial (H<sup>+</sup>+Al<sup>3+</sup>) foi 5,94 cmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup>, com predomínio de íons H<sup>+</sup>. A porcentagem de saturação por alumínio (m%) encontrada foi de 24%. A presença de alumínio no solo influencia na disponibilidade de outros nutrientes, enquanto a quantidade de bases trocáveis cálcio, magnésio, potássio e sódio encontrados no solo indicam o seu grau de intemperismo (SOBRAL, 2015). Foi constatada uma baixa disponibilidade dos cátions Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup> e K<sup>+</sup>, resultando em uma baixa soma de bases e baixa disponibilidade de fósforo (3,7 mg kg<sup>-1</sup>). A saturação por bases (V=22%) foi menor do que 50%, comportamento característico de solos distróficos marcados por sua baixa fertilidade em decorrência da ocupação das cargas do solo por íons H<sup>+</sup> ou Al<sup>3+</sup> (EMBRAPA, 2006). Algumas características do solo estudado, como a sua coloração escura e teor de matéria orgânica relativamente alto, quando comparado aos demais Neossolos Quartzarênicos da região, sugerem a presença de teores de carbono pirogênico no solo.

A presença de carbono pirogênico em solos arenosos pode aumentar a retenção de água devido à sua alta porosidade e conseqüentemente grande área superficial e acentuar a coloração escura do solo (GLASER *et al.*, 2002; SCHMIDT E NOACK, 2000). O teor de carbono orgânico encontrado no solo estudado foi 13,29 g kg<sup>-1</sup> e o teor de matéria orgânica, calculado pelo método de Walkley-Black, foi 22,92 g kg<sup>-1</sup>. Mendes (2012) identificou teores de carbono orgânico em Neossolos Quartzarênicos no Parque Nacional do Catimbau entre 5,3 e 10,7 g kg<sup>-1</sup> no horizonte A e atribui os teores de carbono orgânico nesta mancha de solo às práticas de manejo que foram desenvolvidas nesta região, sobretudo às queimadas. Outra hipótese, que procura explicar os teores de carbono observados na área, são as condições de drenagem e a baixa suscetibilidade de erosão, condições favoráveis ao acúmulo de carbono orgânico no solo.

A CTC encontrada foi 7,62  $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ , sendo dominada pela acidez potencial e altamente dependente do teor de matéria orgânica do solo. Nos solos brasileiros, estima-se que a matéria orgânica contribui com cerca de 80% das cargas negativas do solo, tornando a CTC fortemente relacionada ao teor de matéria orgânica. Uma variação na quantidade e qualidade da matéria orgânica pode causar grande efeito sobre as propriedades e processos que ocorrem no sistema solo uma vez que desempenha um importante papel na ciclagem de nutrientes (MADARI *et al.*, 2009).

## 5.2 Caracterização física do solo

A caracterização física do solo estudado está apresentada na tabela 2.

Tabela 2 - Atributos físicos do solo estudado

Composição Granulométrica						Densidade		Porosidade		
Areia						Silte	Argila	Solo	Partícula	
Total	Muito grossa	Grossa	Média	Fina	Muito fina					
$\text{g kg}^{-1}$						$\text{t m}^{-3}$		%		
848	22	110	338	307	71	100	52	1,52	2,52	40

Fonte: Autora

O comportamento físico do solo é influenciado pelo tamanho e arranjo de suas partículas. A textura indica o material de origem do solo e constitui uma das características mais estáveis, apresentando grande importância tanto na identificação como na predição de seu comportamento (BARISON *et al.*, 2014). A composição granulométrica da terra fina seca ao ar (TFSA) foi dominada pelas fração areia ( $848 \text{ g kg}^{-1}$ ) com tendência de domínio das frações areia média ( $338 \text{ g kg}^{-1}$ ) e areia fina ( $307 \text{ g kg}^{-1}$ ). Foi encontrado alto teor de silte ( $100 \text{ g kg}^{-1}$ ) refletindo pouca alteração dos materiais que compõem a rocha matriz. O alto teor de areia e silte encontrados refletem a grande resistência do material de origem aos agentes de intemperismo físico e químico mesmo em uma região cuja condição climática seja favorável ao fenômeno. O conteúdo médio de argila encontrado foi de  $52 \text{ g kg}^{-1}$ . Souza *et al.* (2005) analisou os atributos físicos de um Neossolo Quartzarênico no Mato Grosso do Sul e encontrou teor médio de  $40 \text{ g kg}^{-1}$  de argila. Apesar da diferença climática entre as regiões o Neossolo do Parque Nacional do Catimbau apresentou um maior teor de argila.

Os valores de densidade do solo e densidade de partícula encontrados foram  $1,52 \text{ t m}^{-3}$  e  $2,52 \text{ t m}^{-3}$ , respectivamente. Esses valores são coerentes para solos de textura arenosa e estão de acordo com os obtidos por Schiavo *et al.* (2010). A densidade do solo reflete o arranjo das partículas do solo, que por sua vez define as características do sistema poroso, de tal forma que todas as manifestações que influenciarem a disposição das partículas do solo refletirão

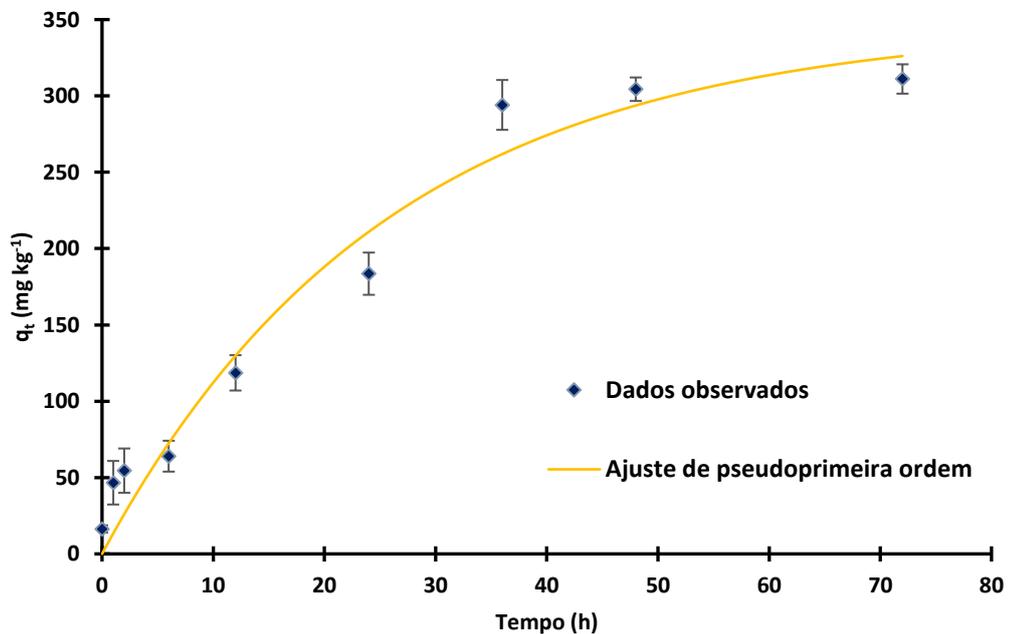
diretamente nos valores de densidades do solo. A densidade de partícula representa a relação entre a massa e o volume de sólidos de um solo. Depende exclusivamente da composição da fração sólida do solo, ou seja, tanto da proporção entre matéria orgânica e parte mineral, quanto da constituição mineralógica do solo (BARISON *et al.*, 2014).

A porosidade média encontrada foi 40%, esse valor é uma consequência do domínio da fração areia na composição granulométrica do solo. A permeabilidade do solo é inversamente proporcional à densidade do solo, constituindo-se num importante indicador da capacidade de armazenamento de água.

### 5.3 Cinética de adsorção da amoxicilina

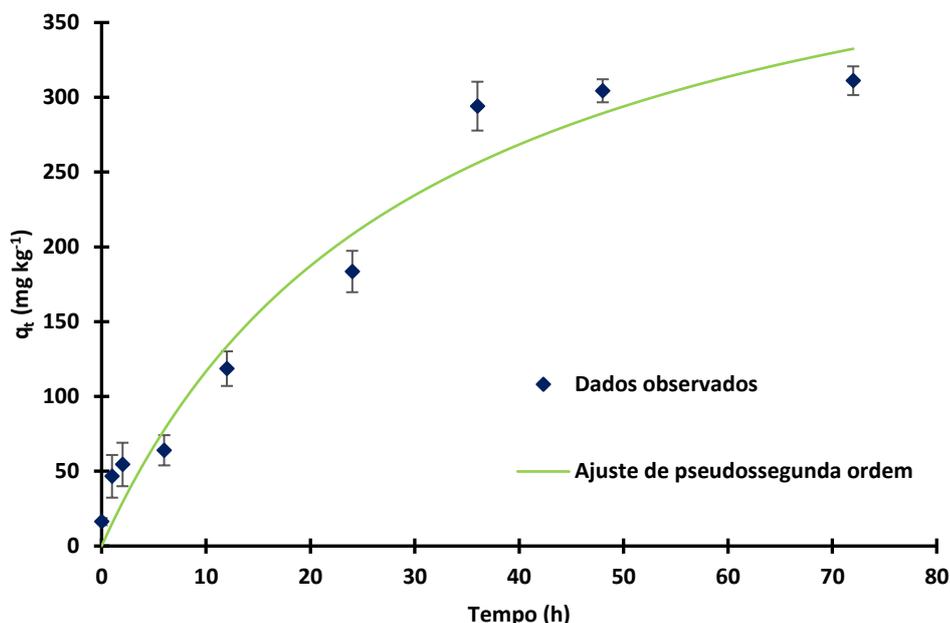
Para avaliar a cinética de adsorção da amoxicilina na amostra de solo estudada foram utilizados os modelos de pseudoprimeira ordem (equação 13) e pseudossegunda ordem (equação 14) para realizar o ajuste dos dados experimentais. As figuras 2 e 3 mostram as curvas do ajuste não linear e a tabela 3 mostra os parâmetros e coeficientes de ajuste dos modelos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem.

Figura 2 - Ajuste dos dados experimentais ao modelo de cinética de pseudoprimeira ordem



Fonte: Autora

Figura 3 - Ajuste dos dados experimentais ao modelo de cinética de pseudossegunda ordem



Fonte: Autora

Tabela 3 - Parâmetros dos modelos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem

<b>Pseudoprimeira ordem</b>		
$q_e$ (mg kg <sup>-1</sup> )	$k_1$ (h <sup>-1</sup> )	$R^2$
346,9528	0,0391	0,9616
<b>Pseudossegunda ordem</b>		
$q_e$ (mg kg <sup>-1</sup> )	$k_2$ (mg kg <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	$R^2$
476,1904	0,0083	0,9569

Fonte: Autora

Os gráficos 1 e 2 mostram as curvas que representam a quantidade de amoxicilina adsorvida (mg kg<sup>-1</sup>) em função do tempo de contato. A remoção de amoxicilina aumentou com o tempo de contato até atingir o equilíbrio. A adsorção atingiu o equilíbrio após decorridas cerca de 36h, em que o valor médio de amoxicilina adsorvido observado ( $q_e$  experimental) foi 294,11 mg kg<sup>-1</sup> (0,29 mg g<sup>-1</sup>). Após este tempo, a adsorção não apresentou uma variação considerável, indicando que o ponto de equilíbrio foi atingido. Toledo Neto (2014) avaliou a adsorção de amoxicilina em função do tempo em dois tipos de solo com alto teor de argila constatando que o ponto de equilíbrio foi atingido após aproximadamente 32h. Franco *et al.* (2017) avaliaram a adsorção de amoxicilina em carvão ativado e observaram que o ponto de equilíbrio foi atingido após 2,5h e a quantidade adsorvida no tempo de equilíbrio foi 0,55 mg g<sup>-1</sup>. Chayid e Ahmed (2015) também avaliaram a adsorção de amoxicilina em carvão ativado constatando que o equilíbrio foi atingido em aproximadamente 4,5h e a capacidade máxima adsorvida foi 197,3 mg g<sup>-1</sup>.

Verificou-se que o modelo de pseudoprimeira ordem se ajustou mais satisfatoriamente aos dados experimentais com base no maior valor do coeficiente de determinação obtido ( $R^2=0,9616$ ) em comparação ao coeficiente obtido no ajuste de pseudossegunda ordem ( $R^2=0,9569$ ). Para a interpretação mais completa dos dados, além dos valores dos coeficientes de determinação mostrarem o melhor ajuste, é necessário que os valores calculados da concentração de equilíbrio ( $q_e$ ) e os valores experimentais estejam próximos (FEBRIANTO *et al.*, 2009). A concentração de equilíbrio calculada através do ajuste de pseudoprimeira ordem foi  $346,95 \text{ mg kg}^{-1}$  e a calculada através do ajuste de pseudossegunda ordem foi  $476,1904 \text{ mg kg}^{-1}$ . Comparando os valores calculados de  $q_e$  com o valor experimental obtido ( $294,11 \text{ mg kg}^{-1}$ ) é possível confirmar o melhor ajuste dos dados ao modelo de pseudoprimeira ordem.

Chayd e Ahmed (2015) avaliaram a interação de amoxicilina em carvão ativado concluindo que os dados experimentais apresentaram um melhor ajuste ao modelo de pseudossegunda ordem considerando o valor elevado do coeficiente de determinação e o baixo desvio entre as concentrações de equilíbrio calculadas e observada. Franco *et al.* (2017) avaliaram o mecanismo cinético de adsorção de amoxicilina em biocarvão através dos modelos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e difusão intrapartícula. Os autores concluíram que os dados experimentais se ajustaram ao modelo de pseudossegunda ordem baseados apenas no maior valor do coeficiente de determinação ( $R^2$ ) obtido. Caso os autores observassem o desvio entre os valores calculados da concentração de equilíbrio ( $q_e$ ) e os valores de  $q_e$  obtidos experimentalmente, o ajuste de pseudoprimeira ordem poderia ser considerado como mais adequado.

O modelo de pseudoprimeira ordem é baseado na capacidade de adsorção do sólido sorvente e o ajuste dos dados a este modelo indica que a velocidade de ocupação dos sítios ativos é proporcional ao número de sítios ativos disponíveis no material adsorvente (HASAN *et al.*, 2008; AKSU, 2001). Gonçalves Júnior (2016) relaciona o ajuste dos dados experimentais ao modelo de pseudoprimeira ordem à predominância da adsorção física. Na adsorção física a ligação do adsorbato à superfície do adsorvente envolve uma interação atribuída às forças de Van der Waalls que podem ser relativamente fracas quando comparadas às forças de coesão molecular. O processo é regido pelo mecanismo de adsorção física quando as forças intermoleculares de atração entre as moléculas da fase fluida e da superfície sólida são maiores que as forças atrativas entre as moléculas do próprio fluido (CLAUDINO, 2003). Este tipo de adsorção é rápido e reversível, decorrendo da ação de forças de atração intermoleculares fracas entre o adsorvente e as moléculas adsorvidas (FOUST *et al.*, 1982). O tempo necessário para que a reação ocorra não é um bom parâmetro para distinguir a adsorção física da química. A

adsorção física é, em geral, rápida, mas pode ser lenta se estiver envolvida com a ocupação de um meio poroso (NASCIMENTO, 2014).

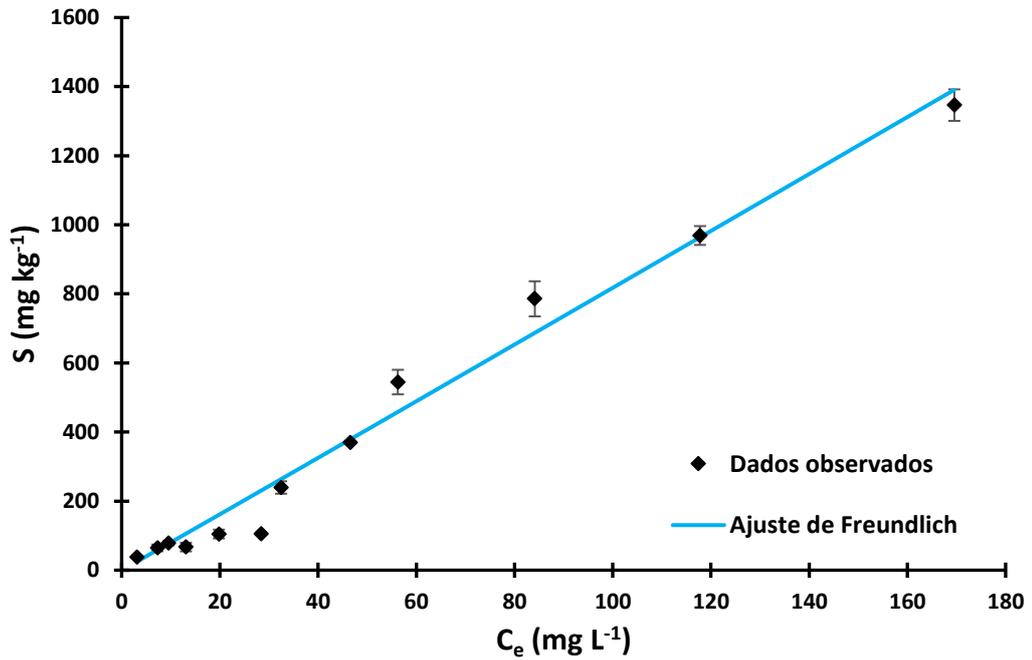
Ainda que o ajuste de pseudoprimeira ordem esteja relacionado à fisiosorção, deve-se observar que a distinção entre a adsorção química e física não é tão nítida. Os mecanismos de adsorção física e química não são completamente independentes e não há uma distinção clara quanto à espécie ser física ou quimicamente adsorvida, pois, em alguns casos, existe a possibilidade de ocorrência de situações intermediárias ou ainda simultâneas de adsorção física e química (VOLESKY, 1990; ADAMSON; GAST, 1997). O ajuste de difusão intrapartícula evidencia essa imprecisão na distinção entre os mecanismos. Neste modelo, gráficos não lineares em toda a faixa de tempo, mesmo insinuando que a difusão intrapartícula é significativa, demonstram que há mais de um fator que afeta a adsorção e podem estar operando simultaneamente (BASIBUYUK; FORSTER, 2003). Franco *et al.* (2017) e Chayd e Ahmed (2015) obtiveram uma curva com uma forma não-linear para o ajuste de difusão intrapartícula demonstrando a possibilidade de mais de um fator estar afetando a adsorção de amoxicilina em biocarvão.

#### **5.4 Isoterma de adsorção da amoxicilina**

O estudo da isoterma de adsorção da amoxicilina foi realizado para avaliar a capacidade adsorptiva da amostra. O ajuste dos dados aos modelos de isoterma foi essencial para compreender o comportamento e obter informações sobre os mecanismos de adsorção que regeram o processo. Três modelos de isoterma foram utilizados para ajustar os dados experimentais: Langmuir (equação 15), Freundlich (equação 16) e Sips (equação 17). Os dados foram ajustados aos modelos nas formas diretas para não haver perda de interpretação dos parâmetros das equações e para minimização de erros. Para Lima (2009), a linearização dos dados pode provocar erros estruturais que violam as suposições de variância e normalidade do método dos mínimos quadrados.

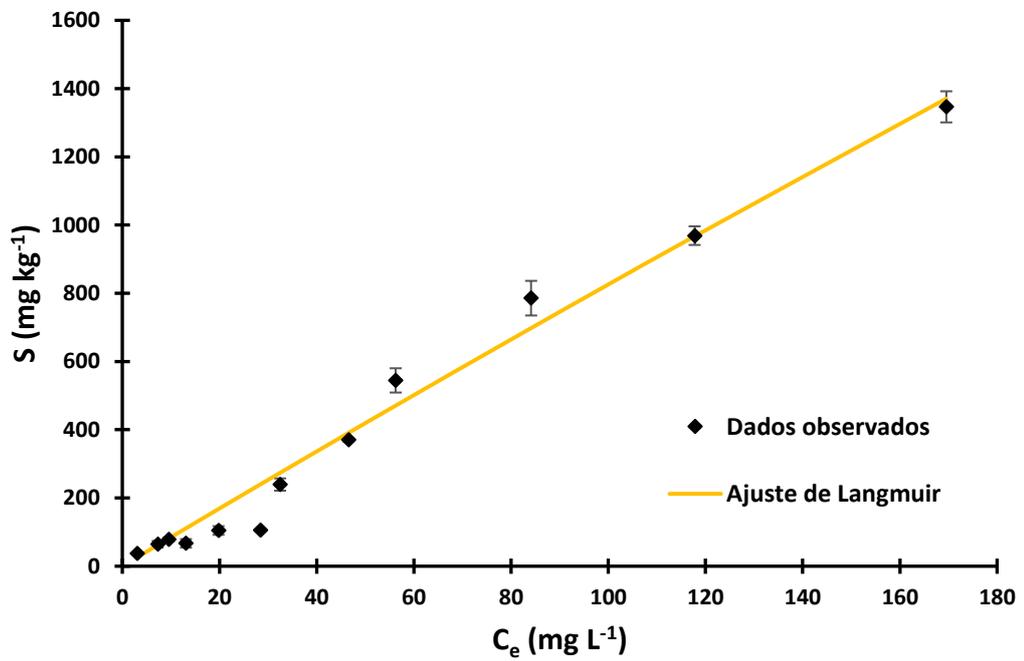
Os resultados dos ajustes de Freundlich, Langmuir e Sips são apresentados nas figuras 4, 5 e 6, respectivamente, e os parâmetros e coeficientes de determinação na tabela 4.

Figura 4 - Isoterma de Freundlich ajustada aos dados experimentais



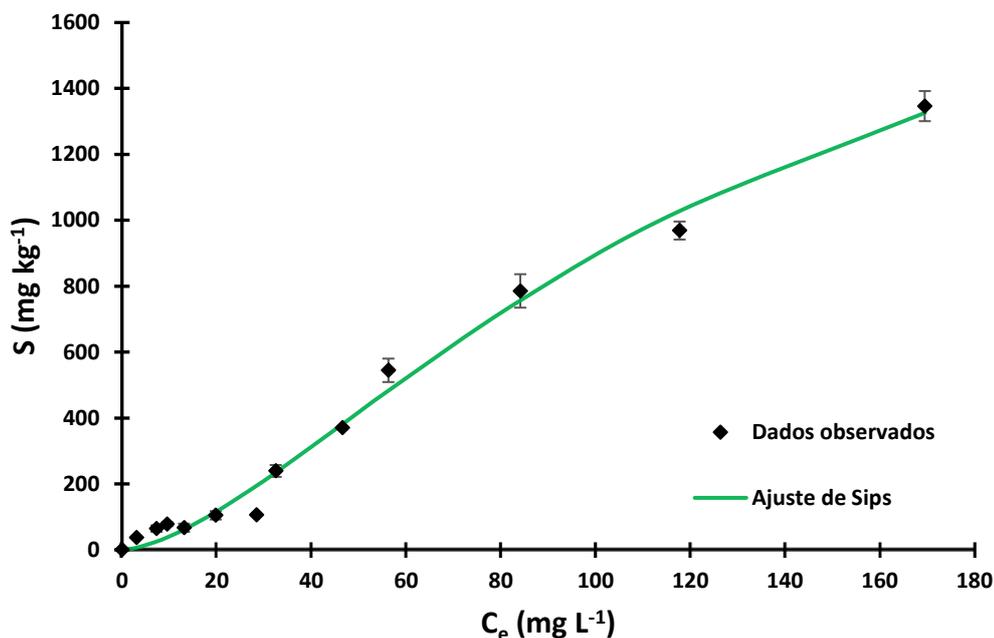
Fonte: Autora

Figura 5 - Isoterma de Langmuir ajustada aos dados experimentais



Fonte: Autora

Figura 6 - Isoterma de Sips ajustada aos dados experimentais



Fonte: Autora

Tabela 4- Parâmetros de Langmuir, Freundlich e Sips para o ajuste direto dos dados experimentais

<b>Freundlich</b>			
$K_F$ (mg kg <sup>-1</sup> )	$n$	$R^2$	
7,9424	1,0062	0,9809	
<b>Langmuir</b>			
$K_L$ (L kg <sup>-1</sup> )	$S_{Máx}$ (mg kg <sup>-1</sup> )	$R^2$	
0,00032	26744,506	0,9825	
<b>Sips</b>			
$K_S$	$S_{Máx}$ (mg kg <sup>-1</sup> )	$m$	$R^2$
0,0005	2122,3198	1,5701	0,9907

Fonte: Autora

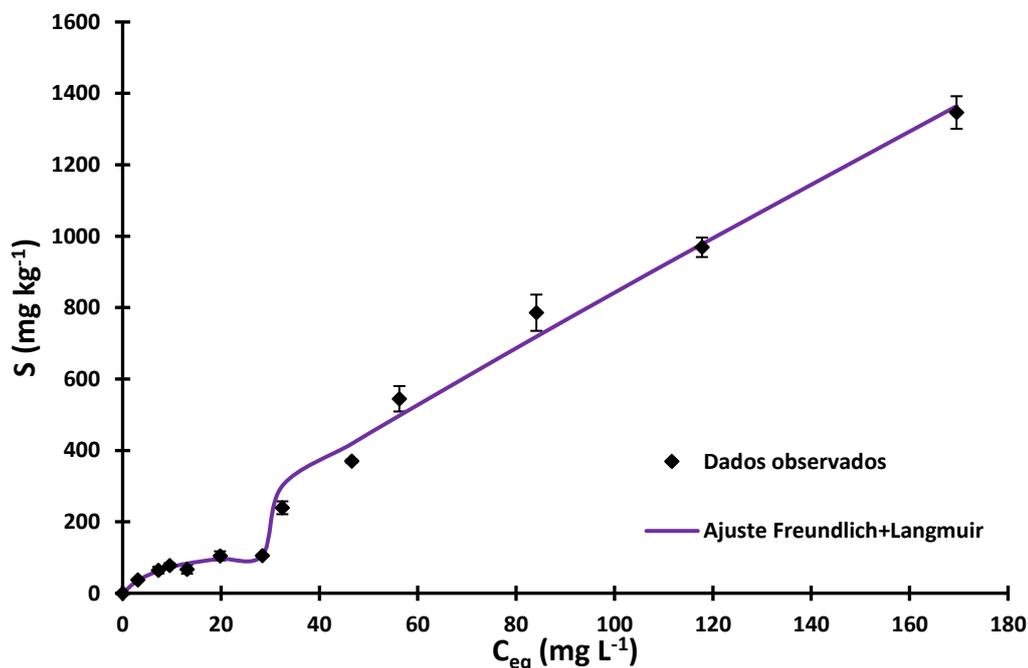
De acordo com a tabela 4, os dados experimentais se ajustaram melhor ao modelo de isoterma de Sips, que resultou em maior valor de  $R^2$  ( $R^2 = 0,9907$ ). Este fato pode ser atribuído à maior complexidade do modelo, que considera a heterogeneidade da superfície do sólido sorvente (Álvares *et al.*, 2015). Outros trabalhos também relataram um melhor ajuste dos dados experimentais ao modelo de Sips para adsorção de amoxicilina. Franco *et al.* (2017) analisaram a remoção de amoxicilina em meio aquoso em carvão ativado e constataram que a isoterma de

adsorção foi melhor ajustada pelo modelo Sips, com coeficiente de determinação  $R^2=0,9978$  e  $S_{Máx} = 4,4 \text{ mg g}^{-1}$ . Chayid e Ahmed (2015) estudaram a adsorção de amoxicilina em carvão ativado concluindo que os dados experimentais se ajustaram melhor a isoterma de Sips com alta capacidade adsortiva demonstrada por valores de  $S_{Máx} = 345,4 \text{ mg g}^{-1}$ . Álvares *et al.* (2015) também obtiveram melhores ajustes utilizando o modelo de Sips para avaliar a remoção de cafeína e diclofenaco em solução aquosa utilizando xerogéis de carbono.

A capacidade de equilíbrio obtida neste trabalho foi baixa ( $S_{Máx} = 2,12 \text{ mg g}^{-1}$ ) quando comparada aos demais estudos de adsorção da amoxicilina em biocarvão. O ajuste dos dados experimentais ao modelo de Freundlich resultou em um valor de  $n=1,0062$ , o que recai sobre o caso particular em que, quando o valor de  $n$  é igual a 1 se obtém uma isoterma linear. Observando o comportamento dos dados experimentais, a inclinação inicial da curva não se ajusta a esta condição de linearidade, ainda que o parâmetro de ajuste  $R^2$  obtido tenha sido 0,9809. Por outro lado, o ajuste de Langmuir, cujo valor de  $R^2$  obtido foi maior do que o obtido com o ajuste de Freundlich (0,9825), resultou em uma taxa de adsorção ( $K_L$ ) baixa ( $0,00032 \text{ L kg}^{-1}$ ). A constante  $K_L$  está relacionada com a energia livre de adsorção, que corresponde à afinidade entre a superfície do adsorvente e o adsorbato (NASCIMENTO, 2014).

De acordo com a classificação de isoterma de Giles (1960), nota-se que a curva obtida não se ajusta a um único grupo de isoterma. A inclinação inicial da curva se assemelha às do tipo “L”, caracterizada pela redução da taxa de adsorção à medida que mais soluto é adsorvido. A partir de determinado ponto, quando a concentração de adsorbato é superior a  $30 \text{ mg L}^{-1}$ , nota-se uma mudança no comportamento da curva que passa a assumir uma forma mais linearizada. Ao combinar as isotermas de Langmuir e de Freundlich, um melhor ajuste dos dados foi obtido para descrever o processo de adsorção. A isoterma combinada de Langmuir e Freundlich é apresentada na figura 7, a seguir, e os parâmetros obtidos, na tabela 5.

Figura 7 - Isoterma combinada de Langmuir e Freundlich



Fonte: Autora

Tabela 5- Parâmetros da isoterma combinada de Langmuir e Freundlich para o ajuste direto dos dados experimentais

Langmuir-Freundlich				
$K_L$ (L kg <sup>-1</sup> )	$S_{Máx}$ (mg kg <sup>-1</sup> )	$K_F$ (mg kg <sup>-1</sup> )	$n$	$R^2$
0,1127	139,4225	12,4679	0,9147	0,9938

Fonte: Autora

A figura 7 demonstra que os dados experimentais obtidos para as menores concentrações de amoxicilina (0-30 mg L<sup>-1</sup>) se ajustam melhor ao modelo de Langmuir, enquanto para concentrações maiores (30-200 mg L<sup>-1</sup>) o ajuste de Freundlich se torna mais adequado aos dados. A isoterma combinada de Freundlich e Langmuir se ajusta melhor quando comparada à isoterma de Sips considerando o coeficiente  $R^2 = 0,9938$  e a capacidade de adsorção máxima  $S_{Máx} = 139,4225$  mg kg<sup>-1</sup>. Kim *et al.* (2012) avaliaram a adsorção de amoxicilina em dois tipos de solo, concluindo que os dados experimentais se ajustaram melhor ao modelo de Freundlich com coeficiente de determinação  $R^2$  maiores que 0,8. Toledo Netto (2014) avaliou a interação de amoxicilina em dois tipos de solo argilosos nos municípios de Araraquara-SP e Taquaral-SP, em concentrações variando de 1,5 a 20 mg L<sup>-1</sup>, obtendo um ajuste mais adequado ao modelo de Freundlich quando comparado ao de Langmuir. O ajuste

de Freundlich resultou em valores de  $n$  encontrado próximos de 1 e coeficiente de determinação  $R^2=0,985$ .

De acordo com Giles (1960) a curvatura inicial obtida, do tipo “L”, mostra que quanto mais sítios ativos são preenchidos no adsorvente, maior é a dificuldade de uma molécula do soluto encontrar um sítio ativo disponível. Por outro lado, uma isoterma com curvatura do tipo “C” é comum em adsorventes microporosos, caracterizando uma partição entre soluto e a superfície do adsorvente. Assim, esta pode ser uma possível explicação para que a isoterma de adsorção apresente este comportamento. Inicialmente, quando a concentração da amoxicilina está baixa, as moléculas começam a ocupar os sítios ativos disponíveis nos macroporos e mesoporos do solo, até preenchê-los, resultando em uma isoterma com curvatura do tipo “L”. Conforme se aumenta a concentração da molécula no meio, torna-se mais difícil encontrar sítios ativos disponíveis e os espaços vazios dos microporos começam a ser preenchidos, resultando em uma isoterma linear, do tipo “C”.

A adsorção apresenta alta variabilidade em relação aos tipos de fármacos e aos tipos de solos ou sedimentos existentes. As características do adsorvente que interferem no processo de adsorção incluem sua área superficial, tamanho dos poros, densidade, grupos funcionais presentes na superfície e hidrofobicidade do material. Por outro lado, a natureza do adsorbato e suas características como polaridade, tamanho da molécula, solubilidade e acidez ou basicidade também afetam o processo de adsorção (NASCIMENTO, 2014). Cooney (1998) cita a temperatura, pH e natureza do solvente como sendo os fatores principais que afetam o mecanismo de adsorção. Vasconcelos (2011) aponta a natureza das forças iônicas e o pH como sendo os mecanismos de sorção que mais afetam o processo. O valor ótimo de pH deve ser determinado para cada caso.

## 6 CONCLUSÕES

A retenção de amoxicilina pela amostra de solo estudada resultou em um ajuste dos dados experimentais mais adequado ao modelo cinético de pseudoprimeira ordem e ao modelo de isoterma combinado de Langmuir-Freundlich, sugerindo o predomínio da fisiossorção com uma capacidade máxima adsortiva de  $139,42 \text{ mg kg}^{-1}$ .

A capacidade de equilíbrio obtida neste trabalho foi baixa quando comparada aos demais estudos de adsorção da amoxicilina em biocarvão, indicando que o solo estudado não possui uma boa capacidade adsortiva.

## REFERÊNCIAS

- ADAMSON, A. W.; GAST, A. P. **Physical Chemistry of Surfaces**. New York: Wiley, 1997.
- AKSU, Z. Biosorption of reactive dyes by dried activated sludge: equilibrium and kinetic modeling. **Biochemical Engineering Journal**, v. 7, p. 79–84, 2001.
- ALLEONI, L. R. F. *et al.* Atributos químicos de um Latossolo de cerrado sob plantio direto, de acordo com doses e formas de aplicação de calcário. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 29, n. 6, p. 923-934, 2005.
- ÁLVAREZ, S., *et al.*, 2015. Synthesis of carbon xerogels and their application in adsorption studies of caffeine and diclofenac as emerging contaminants. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 95, p. 229–238.
- AMARAL, F. C. S. **Sistema Brasileiro de Classificação de Terras para Irrigação: enfoque na região semiárida**. Embrapa Solos-Livro técnico (INFOTECA-E), 2005.
- ANDIA, J. P. M. **Remoção de boro de águas e efluentes de petróleo por adsorção**. Tese de Doutorado. PUC-Rio, 2009.
- ANDRADE, K.V.S. *et al.* Composição florística de um trecho do Parque Nacional do Catimbau, Buíque, Pernambuco - Brasil. **Hoehnea**, v. 31, p. 337-348. 2004.
- ANDREOZZI, Roberto *et al.* Antibiotics in the environment: occurrence in Italian STPs, fate, and preliminary assessment on algal toxicity of amoxicillin. **Environmental science & technology**, v. 38, n. 24, p. 6832-6838, 2004.
- ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Farmacopeia brasileira**, v. 2, 5ª ed., 2010.
- AQUINO, S. F. *et al.* Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: revisão da literatura. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.18 n.3, p. 187-204, jul/set 2013.
- ARAGÃO, M. A. N. F.; PERARO, A. A. Elementos estruturais do rifte Tucano/Jatobá. **3º Simpósio Cretáceo do Brasil, Rio Claro, UNESTP**, p. 161-164, 1994.
- ARSLAN-ALATON, I.; GURSES, F. Photo-Fenton-like and photo-fenton-like oxidation of Procaine Penicillin G formulation effluent. **Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry**, v. 165, n. 1-3, p. 165-175, 2004.
- AZIZIAN, Saeid. Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. **Journal of colloid and Interface Science**, v. 276, n. 1, p. 47-52, 2004.
- BAILEY, G. W; WHITE, J. L. Review of adsorption and desorption of organic pesticides by soil colloids with implications concerning pesticide bioactivity. **Agricultural and Food Chemistry**, v. 12, p. 334-332, 1964.

BARISON, M. R.; ALVARENGA, M. I. N.; PONS, N. A. D. Solos. In: NOGUEIRA, L. A. H; CAPAZ, R. S. **Ciências Ambientais para Engenharia**. 1ª edição, Rio de Janeiro: Elsevier, ISBN 978-85-352-7739-5, 2014.

BARROW, N. J. The description of phosphate adsorption curves. **Journal of Soil Science**, v. 29, n. 4, p. 447-462, 1978.

BASIBUYUK, M.; FORSTER, C. F. An examination of the adsorption characteristics of a basic dye (Maxilon Red BL-N) on to live activated sludge system. **Process Biochemistry**, v. 38, n. 9, p. 1311-1316, 2003.

BEHLING, H.; PILLAR, V. P. Late quaternary vegetation, biodiversity and fire dynamics on the southern Brazil highland and their implication for conservation and management of modern araucaria forest and grassland ecosystems. **Philosophical Transactions of Royal Society**, London, v. 362, n. 1478, p. 243-251, 2007.

BENITES, V. de M. et al. Caracterização da matéria orgânica e micromorfologia de solos sob campos de altitude no Parque Estadual da Serra do Brigadeiro (MG). **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 25, n. 3, 2001.

BIRD, M. I. et al. Stability of elemental carbon in savanna soil. **Global Biogeochemical Cycles**, Washington, v. 13, n. 4, p. 923-932, 1999.

BOHN, H. *et al.* 1985. **Soil Chemistry**. J. Wiley, Toronto. 341p.

BOXALL, A. B. A. *et al.* **Peer reviewed: are veterinary medicines causing environmental risks?** 2003.

BRASIL. Decreto, s/n, de 13 de dezembro de 2002. **Cria o Parque Nacional do Catimbau, nos Municípios de Ibirimir, Tupanatinga e Buíque, no Estado de Pernambuco, e dá outras providências**. Brasília, 2002.

BRASIL. Lei nº 9.985, de 18 de julho de 2000. **Regulamenta o art. 225, § 1º, incisos I, II, III e VII da Constituição Federal, institui o Sistema Nacional de Unidades de Conservação da Natureza e dá outras providências**. Brasília, 2000

BUDYANTO, S. *et al.* Studies of Adsorption Equilibria and Kinetics of amoxicillin from simulated wastewater using activated carbon and natural bentonite. **Journal of environmental protection science**, v. 2, p. 72-80, 2008.

CARVALHO, Eduardo Viviani *et al.* Aspectos legais e toxicológicos do descarte de medicamentos. **Revista Brasileira de Toxicologia**, v. 22, n. 1-2, p. 1-8, 2009.

CASTIGLIONI, S. *et al.* Removal of pharmaceuticals in sewage treatment plants in Italy. **Environmental Science & Technology**, v. 40, n. 1, p. 357-363, 2006.

CAVALCANTI, L. C.; CORRÊA, A. C. Pluviosidade no parque nacional do Catimbau (Pernambuco): seus condicionantes e seus efeitos sobre a paisagem. **Geografia (Londrina)**, v. 23, n. 2, p. 133-156, 2014.

CHANDRA, T. C. *et al.* Adsorption of basic dye onto activated carbon prepared from durian shell: studies of adsorption equilibrium and kinetics. **Chemical Engineering Journal**, v. 127, n. 1-3, p. 121-129, 2007.

CHAYID, M. A.; AHMED, M. J. Amoxicillin adsorption on microwave prepared activated carbon from *Arundo donax* Linn: isotherms, kinetics, and thermodynamics studies. **Journal of environmental chemical engineering**, v. 3, n. 3, p. 1592-1601, 2015.

CHEN, H.; WANG, A. Kinetic and isothermal studies of lead ion adsorption onto palygorskite clay. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 307, n. 2, p. 309-316, 2007.

CLARK, H. L. M. **Remoção de fenilalanina por adsorvente produzido a partir da torta prensada de grãos defeituosos de café**. 2010. 115 f. Dissertação de Mestrado em Ciências de Alimentos, Faculdade de Farmácia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.

CLAUDINO, A. **Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

COONEY, David O. **Adsorption design for wastewater treatment**. CRC press, 1998.

CUNHA, T. J. F. *et al.* Soil organic matter and fertility of anthropogenic dark earths (Terra Preta de Índio) in the Brazilian Amazon basin. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 33, n. 1, p. 85-93, 2009.

DOMÍNGUEZ, J. R. *et al.* Removal of common pharmaceuticals present in surface waters by Amberlite XAD-7 acrylic-ester-resin: Influence of pH and presence of other drugs. **Desalination**, v. 269, n. 1-3, p. 231-238, 2011.

EMBRAPA. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. 2ª edição. Rio de Janeiro, 2006. 306p.

FAGUNDES, J. R. T.; ZUQUETTE, L. V. Capacidade de sorção de materiais inconsolidados residuais da Formação Botucatu, região de São Carlos (SP), Brasil. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 39, n. 3, p. 494-506, 2009.

FEBRIANTO, J.; KOSASHIH, A. N.; SUNARSO, J.; JU, Y-H.; INDRASWATI, N.; ISMADJI, S. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, n. 2-3, p. 616-645, mar. 2009.

FENT, K. *et al.* Ecotoxicology of human pharmaceuticals. **Aquatic toxicology**, v. 76, n. 2, p. 122-159, 2006.

FERNANDES, A. N. *et al.* Remoção dos hormônios  $17\beta$ -estradiol e  $17\alpha$ -etinilestradiol de soluções aquosas empregando turfa decomposta como material adsorvente. **Química Nova**, vol. 34, nº 9, p. 1526-1533, 2011.

FERREIRA, M.M., SBSC, Viçosa, 2010. **Física do Solo**, 298 p. (ed. Quirijn de Jong van Lier)

FIGUEIREDO, Natália Guimarães de. **Avaliação da remoção de interferentes endócrinos, ativos farmacêuticos e cafeína em água para abastecimento público do estado de São Paulo**. 2014. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, 2014.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Mesoporous activated carbon from wood sawdust by  $K_2CO_3$  activation using microwave heating. **Bioresource Technology**, v. 111, p. 425-432, 2012.

FOUST, S. A. *et al.* **Princípios das Operações Unitárias**. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1982.

FRANCO, M. A. E. *et al.* Removal of amoxicillin from water by adsorption onto activated carbon in batch process and fixed bed column: Kinetics, isotherms, experimental design and breakthrough curves modelling. **Journal of cleaner production**, v. 161, p. 947-956, 2017.

FREIRE, N. C. F. **Mapeamento e Análise Espectro-Temporal das Unidades de Conservação de Proteção Integral da Administração Federal no Bioma Caatinga**. 2015.

GILES, C. H. *et al.* 786. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **Journal of the chemical society (resumed)**, p. 3973-3993, 1960.

GLASER, B. *et al.* The “Terra Preta” phenomenon: a model for sustainable agriculture in the humid tropics. **Naturwissenschaften**, v. 88, n. 1, p. 37-41, 2001.

GLASER, B.; BIRK, J. J. State of the scientific knowledge on properties and genesis of Anthropogenic Dark Earths in Central Amazonia (terra preta de Índio). **Geochimica et Cosmochimica acta**, v. 82, p. 39-51, 2012.

GONÇALVES JUNIOR, A. C. *et al.* Biosorption of Cu (II) and Zn (II) with açai endocarp *Euterpe oleracea* M. in contaminated aqueous solution. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 38, n. 3, 2016.

GOZLAN, I. *et al.* Amoxicillin-degradation products formed under controlled environmental conditions: Identification and determination in the aquatic environment. **Chemosphere**, v. 91, n. 7, p. 985-992, 2013.

HAMEED, B.H., AHMAD, A.A.; AZIZ, N. Isotherms, kinetics and thermodynamics of acid dye adsorption on activated palm ash. **Chemical Engineering Journal**, v. 133, p. 195-203, 2007.

HAMEED, B.H., DIN, A.T.M.; AHMAD, A.L. Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: Kinetics and equilibrium studies. **Journal of Hazardous Materials**. v.141, p.819-825, 2007

HASAN, M.; AHMAD, A. L.; HAMEED, B. H. Adsorption of reactive dye onto cross-linked chitosan/oil palm ash composite beads. **Chemical Engineering Journal**, v. 136, n. 2-3, p. 164-172, 2008.

HO, Y. *et al.* Regression analysis for the sorption isotherms of basic dyes on sugarcane dust. **Bioresource technology**, v. 96, n. 11, p. 1285-1291, 2005.

HO, Y.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process biochemistry**, v. 34, n. 5, p. 451-465, 1999.

JACOMINE, P. K. T. *et al.* Levantamento exploratório-reconhecimento de solos do Estado de Pernambuco. **Embrapa Solos-Séries anteriores (INFOTECA-E)**, 1973.

JELIC, A. *et al.* Occurrence, partition and removal of pharmaceuticals in sewage water and sludge during wastewater treatment. **Water research**, v. 45, n. 3, p. 1165-1176, 2011.

JENNY, H. **Factors of soil formation**. Nova York. McGraw-Hill. 1941.

KAAL, J. *et al.* Characterization of aged black carbon using pyrolysis-GC/MS, thermally assisted hydrolysis and methylation (THM), direct and crosspolarisation <sup>13</sup>C nuclear magnetic resonance (DP/CP NMR) and the benzenepolycarboxylic acid (BPCA) method. **Organic Geochemistry**, Amsterdam, v. 39, n. 10, p. 1415-1426, 2008.

KAZMIERCZAK, M. L. Análise da distribuição espacial das queimadas no Brasil no período de 2000 a 2009. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE SENSORIAMENTO REMOTO, 15., 2011, Curitiba. **Anais...** Curitiba: INPE, p. 7996, 2011.

KERN, Dirse Clara *et al.* Distribution of Amazonian dark earths in the Brazilian Amazon. **In: Amazonian Dark Earths**. Springer, Dordrecht, p. 51-75, 2003.

KIM, Y. K. *et al.* Sorption characteristics of oxytetracycline, amoxicillin, and sulfathiazole in two different soil types. **Geoderma**, v. 185, p. 97-101, 2012.

KNICKER, H.; GONZÁLEZ-VILA, F. J.; GONZÁLEZ-VÁSQUEZ, R. Biodegradability of organic matter in fire-affected mineral soils of Southern Spain. **Soil Biology and Biochemistry**, Elmsford, v. 56, p. 31-39, 2013.

KRULL, E. S.; SWANSTON, C. W.; SKJEMSTAD, J. O. Importance of charcoal in determining the age and chemistry of organic carbon in surface soils. **Journal of Geophysical Research**, Washington, v. 11, n. G4, p. 1-9, 2006.

KÜMMERER, K. Antibiotics in the aquatic environment—a review—part I. **Chemosphere**, v. 75, n. 4, p. 417-434, 2009.

LAMM, Assaf *et al.* Detection of amoxicillin-diketopiperazine-2', 5' in wastewater samples. **Journal of Environmental Science and Health Part A**, v. 44, n. 14, p. 1512-1517, 2009.

LANGMUIR, I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids. **Journal of the American chemical society**, v. 38, n. 11, p. 2221-2295, 1916.

LI, D. *et al.* Determination of penicillin G and its degradation products in a penicillin production wastewater treatment plant and the receiving river. **Water Research**, v. 42, n. 1-2, p. 307-317, 2008.

- LI, D. *et al.* Magnetic nanoparticles coated by aminoguanidine for selective adsorption of acid dyes from aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 232, p. 425-433, 2013.
- LIANG, B. *et al.* Black carbon increases cation exchange capacity in soils. **Soil Science Society of America Journal**, v. 70, n. 5, p. 1719-1730, 2006.
- LIMA, A. C. A. **Adsorção de ânions presente em efluente usando pó da casca de coco verde modificado**. 2009. 90 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento Ambiental) – Pós-graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2009
- LIU, N. *et al.* Characterization of biochars derived from agriculture wastes and their adsorptive removal of atrazine from aqueous solution: a comparative study. **Bioresource technology**, v. 198, p. 55-62, 2015.
- LOCATELLI, M.A.F.; SODRÉ, F.F.; JARDIM, W.F. Determination of Antibiotics in Brazilian Surface Water Using Liquid Chromatography-Electrospray Tandem Mass Spectrometry. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 60, p. 385-393, 2011.
- MADARI, B. E. *et al.* **Matéria orgânica dos solos antrópicos da Amazônia (Terra Preta de índio): suas características e papel na sustentabilidade da fertilidade do solo**. Embrapa Instrumentação: Capítulo em livro científico (ALICE), 2009.
- MANGRICH, A. S.; MAIA, C. B. F.; NOVOTNY, E. H. Biocarvão, as terras pretas de índios e o sequestro de carbono. **Ciência Hoje**, São Paulo, v. 47, p. 48-52, 2011.
- MANZATTO, Celso Vainer; FREITAS JUNIOR, E. de; PERES, José Roberto Rodrigues. **Uso agrícola dos solos brasileiros**. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2002.
- MASEL, R. I. **Principles of Adsorption and Reaction on solid Surfaces**. New York: John Wiley e Sons, 1996. 804 p.
- MAYO, S.; FEVEREIRO, V. P. B. Mata de Pau Ferro, a pilot study of the brejo forests of Paraíba, Brazil. **Royal Botanic Gardens**, Kew, 1982.
- MELO, S. A. S. *et al.* Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química nova**, v. 32, n. 1, p. 188-197, 2009.
- MENDES, M. C. *et al.* **Caracterização e gênese de uma topossequência neossolo quartzarênico–latossolo amarelo no Parque Nacional do Catimbau, Pernambuco**. Dissertação (Mestrado). Pós-Graduação em Ciência do Solo, Universidade Federal Rural de Pernambuco, 2012.
- MONTEIRO, C. M. R. C. *et al.* Validação de um método prático para determinação de níveis de amoxicilina em águas naturais por CLAE-UV e sua aplicação na qualidade ambiental. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, v. 74, n. 4, p. 361-370, 2015.

NÄGELE, E.; MORITZ, R. Structure elucidation of degradation products of the antibiotic amoxicillin with ion trap MS n and accurate mass determination by ESI TOF. **Journal of the American Society for Mass Spectrometry**, v. 16, n. 10, p. 1670-1676, 2005.

NASCIMENTO, R. F. *et al.* Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. **Biblioteca de Ciências e Tecnologia**, 2014.

NOVAIS, R. F.; SMYTH, T. J. **Fósforo em solo e planta em condições tropicais**. Departamento de Solos, Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, MG, 1999.

OLIVEIRA, T. P. *et al.* Atributos químicos de um Neossolo Quartzarênico de cerrado sob diferentes sistemas de uso e manejo. **Revista de Agricultura Neotropical**, v. 4, n. 5, p. 72-78, 2017.

OZCAN, A.S. e OZCAN, A. Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 276, p. 39-46, 2004.

PÉREZ-PARADA, Andrés *et al.* Behavior of amoxicillin in wastewater and river water: identification of its main transformation products by liquid chromatography/electrospray quadrupole time-of-flight mass spectrometry. **Rapid Communications in Mass Spectrometry**, v. 25, n. 6, p. 731-742, 2011.

RESENDE, M. **Nordeste: Ambientes agrícolas, problemas e sugestões de pesquisa**. Viçosa: U.F.V., 278p. 1989.

RODAL, M. J. N. *et al.* Fitossociologia do componente lenhoso de um refúgio vegetacional no município de Buíque, Pernambuco. **Revista Brasileira de Biologia**, v. 58, n. 3, p. 517-526, 1998.

RODRIGUES, N. M. **Potencialidades e impactos ambientais no Parque Nacional do Catimbau e sua zona de amortecimento**. Dissertação de Mestrado em Gestão e Políticas Ambientais, Universidade Federal de Pernambuco, 2006.

RUFINO, M. U. L. *et al.* Conhecimento e uso do ouricuri (*Syagrus coronata*) e do babaçu (*Orbignya phalerata*) em Buíque, PE, Brasil. **Acta Botânica Brasílica**, v. 22, n. 4, p. 1141-1149, 2008.

SCHMIDT, M. W.; NOACK, A. G. Black carbon in soils and sediments: analysis, distribution, implications, and current challenges. **Global biogeochemical cycles**, v. 14, n. 3, p. 777-793, 2000.

SCHMIDT, M. W. I. *et al.* Comparative analysis of black carbon in soils. **Global Biogeochemical Cycles**, Washington, v. 15, n. 1, p. 163-167, 2001.

SCHIAVO, J. A. *et al.* Caracterização e classificação de solos desenvolvidos de arenitos da formação Aquidauana-MS. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 34:881-889, 2010.

SCHIMMEL, D. **Adsorção dos corantes reativos azul 5G e azul turquesa QG em carvão ativado comercial**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, área de concentração

em Desenvolvimento de Processos. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, PR, 2008.

SCHWANKE, R. O. *et al.* **Determinação da difusividade de hidrocarbonetos aromáticos em zeólitas Y por métodos cromatográficos.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. 2003.

SCHNEIDER, E. L. **Adsorption of phenolic compounds on activated carbon.** 2008. 93 f. Dissertação de Mestrado em Desenvolvimento de Processos. Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, PR, 2008.

SERAFIM FILHO, G. L. **Composição florística e fitossociologia de duas áreas de caatinga no Parque Nacional do Catimbau, Buíque, Pernambuco,** Dissertação de Mestrado em ecologia, Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, 2014.

SHEETS, Thomas J.; CRAFTS, Alden S.; DREVER, Harold R. Soil effects on herbicides, influence of soil properties on the phytotoxicities of the s-triazine herbicides. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 10, n. 6, p. 458-462, 1962.

SILVA, C. M. da *et al.*. Determinação do impacto ambiental de antibióticos frente à flora bacteriana do solo. **Anais do Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental e Sustentabilidade.** v. 5, Congestas 2017, ISSN 2318-7603, p. 1254- 1259, 2017.

SILVA, J. A. A. A. **Remoção de amoxicilina de matrizes aquosas por adsorção em leito fixo com casca de amêndoa carbonizada.** Dissertação de Mestrado, Programa Integrado em Engenharia Química. Universidade do Porto, 2009.

SILVA, M. G. G. **Diversidade funcional em solos de Terra Preta de Índio da Amazônia e carvão pirogênico.** Tese. Doutorado em Biologia na Agricultura e no Ambiente. Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2011.

SIPS, R. Combined form of Langmuir and Freundlich equations. **J. Chem. Phys**, v. 16, n. 429, p. 490-495, 1948.

SIQUEIRA NETO, M. *et al.* Carbono total e atributos químicos com diferentes usos do solo no Cerrado. **Acta Scientiarum Agronomy**, Maringá, PR, v. 31, n. 4, p. 709-717, 2009.

SKJEMSTAD, J. O. *et al.* Charcoal Carbon in U.S. Agricultural Soils. **Soil Science Society of American Journal**, Madison, v. 66, n. 4, p. 1249-1255, 2002.

SOBRAL, L. F. *et al.* Guia prático para interpretação de resultados de análises de solos. **Embrapa Tabuleiros Costeiros-Documentos (INFOTECA-E)**, 2015.

SOUSA, D. N. R. *et al.* Equilibrium and kinetic studies of the adsorption of antibiotics from aqueous solutions onto powdered zeolites. **Chemosphere**, v. 205, p. 137-146, 2018.

SOUZA, E. D. *et al.* Atributos físicos de um Neossolo Quartzarênico e um Latossolo Vermelho sob diferentes sistemas de manejo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 40, n. 11, p. 1135-1139, 2005.

SUEN, S. A comparison of isotherm and kinetic models for binary-solute adsorption to affinity membranes. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology: International Research in Process, Environmental and Clean Technology**, v. 65, n. 3, p. 249-257, 1996.

TAHIR, S. S.; RAUF, N. Removal of a cationic dye from aqueous solutions by adsorption onto bentonite clay. **Chemosphere**, v. 63, n. 11, p. 1842-1848, 2006.

EMBRAPA. Manual de Métodos de Análise de Solo. **Embrapa Solos-Livro técnico (INFOTECA-E)**, 2017.

TOLEDO NETTO, P. **Avaliação sobre o comportamento de antimicrobianos veterinários em solo e em cama de frango**: estudos de adsorção e previsão do potencial de contaminação de águas superficiais e subterrâneas. Tese. Araraquara, SP, 2014.

TRAZZI, P. A. *et al.* Biocarvão: realidade e potencial de uso no meio florestal. **Ciência Florestal**, v. 28, n. 2, p. 875-887, 2018.

VASCONCELOS, O. M. S. R. **Degradação do antibiótico amoxicilina em efluente de indústria farmacêutica**. Dissertação. Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.

VASQUES, A. R. **Caracterização e aplicação de adsorvente para a remoção de corantes de efluentes têxteis em batelada e colunas de leito fixo**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2008.

VITAL, M. T. A. B. *et al.* Diversidade palinológica das Convolvulaceae do Parque Nacional do Catimbau, Buíque, PE, Brasil. **Acta Botanica Brasilica**, v. 22, n. 4, p. 1163-1171, 2008.

VOLESKY, B. **Removal and recovery of heavy metals by biosorption. Biosorption of heavy metals**, p. 7-43, 1990.

WEGST-UHRICH, S. R. *et al.* Assessing antibiotic sorption in soil: a literature review and new case studies on sulfonamides and macrolides. **Chemistry Central Journal**, v. 8, n. 1, p. 5, 2014.

WOODS, W. I.; DENEVAN, W. M. Amazonian dark earths: the first century of reports. In: Amazonian Dark Earths: Wim Sombroek's Vision. **Springer**, Dordrecht, 2009. p. 1-14.

XU, X.; LI, X. Sorption and desorption of antibiotic tetracycline on marine sediments. **Chemosphere**, v. 78, n. 4, p. 430-436, 2010.

YAGHMAEIAN, K. *et al.* Removal of amoxicillin from contaminated water using NH<sub>4</sub>Cl-activated carbon: Continuous flow fixed-bed adsorption and catalytic ozonation regeneration. **Chemical Engineering Journal**, v. 236, p. 538-544, 2014.

YI, Z. *et al.* Batch study of uranium biosorption by *Elodea canadensis* biomass. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 310, n. 2, p. 505-513, 2016.

**ZUIM, D. R. Estudo da absorção de componentes do aroma de café (Benzaldeído e ácido acético) perdidos durante o processo de produção do café solúvel.** Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos. Universidade Federal do Paraná, 154p., Curitiba, 2010.