



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIAS E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENERGIA NUCLEAR
COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR
CENTRO REGIONAL DE CIÊNCIAS NUCLEARES DO NORDESTE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIAS ENERGÉTICAS E
NUCLEARES

SEVERINO MARTINS DOS SANTOS NETO

**O EFEITO DA HETEROGENEIDADE ESTRUTURAL DO SOLO NOS PROCESSOS
DE TRANSPORTE DE POLUENTES EM ALUVIÃO DO RIO
CAPIBARIBE/PERNAMBUCO**

Recife

2019

SEVERINO MARTINS DOS SANTOS NETO

**O EFEITO DA HETEROGENEIDADE ESTRUTURAL DO SOLO NOS PROCESSOS
DE TRANSPORTE DE POLUENTES EM ALUVIÃO DO RIO
CAPIBARIBE/PERNAMBUCO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares PROTEN, do Departamento de Energia Nuclear da Universidade Federal de Pernambuco, para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Área de Concentração: Aplicação de Radioisótopos na Agricultura e Meio Ambiente / Física dos Solos.

Orientador: Prof. Dr. Antonio C. D. Antonino

Co-orientador: Prof. Dr. Artur Paiva Coutinho

Recife

2019

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

S237e Santos Neto, Severino Martins dos.
O efeito da heterogeneidade estrutural do solo nos processos de transporte de poluentes em aluvião do Rio Capibaribe-Pernambuco. / Severino Martins dos Santos Neto. - Recife, 2019.
146 f. : il., figs., gráfs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Celso Dantas Antonino.
Coorientador: Prof. Dr. Artur Paiva Coutinho.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares, 2019.
Inclui referências.

1. Ciência dos solos. 2. Radar de penetração do solo. 3. Transporte de soluto. 4. Modelagem de fluxo. I. Antonino, Antonio Celso Dantas, orientador. II. Coutinho, Artur Paiva, coorientador. III. Título.

SEVERINO MARTINS DOS SANTOS NETO

**O EFEITO DA HETEROGENEIDADE ESTRUTURAL DO SOLO NOS PROCESSOS
DE TRANSPORTE DE POLUENTES EM ALUVIÃO DO RIO
CAPIBARIBE/PERNAMBUCO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares PROTEN, do Departamento de Energia Nuclear da Universidade Federal de Pernambuco, para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Área de Concentração: Aplicação de Radioisótopos na Agricultura e Meio Ambiente / Física dos Solos.

Aprovada em: 28 de fevereiro de 2019

BANCA EXAMINADORA

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

Profº. Dr. José Romualdo de Sousa Lima (Examinador Externo)
Universidade Federal Rural de Pernambuco

Profª. Ph.D. Suzana Maria Gico Lima Montenegro (Examinadora Externa)
Universidade Federal de Pernambuco

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

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

AGRADECIMENTOS

É importante ressaltar que os meus sucessos e conquistas não se devem apenas ao meu empenho e vontade de vencer. Esses créditos eu divido com diversas pessoas da minha vida, entre familiares, amigos e colegas. Essas pessoas me ajudam e ajudaram prontamente nas diferentes etapas desse desafio, tornando o sucesso possível.

Primeiramente gostaria de agradecer ao meu pai Jahilton Pereira dos Santos e a minha mãe Maria José Ferreira Bandeira. Me recuso a escrever “*In Memoriam*” para o Sr. Jahilton, Professor Jahilton ou vói, como ficou eternizado para aqueles que tiveram o prazer de conviver com ele. O termo “*In Memoriam*” não aplica nessa situação, porque tudo aquilo que o vói fez em vida, tudo aquilo que ele me passou sobre valores e tudo que me ensinou sobre respeito, fazem parte do meu cotidiano e moldam não só a pessoa que sou hoje, mas como a pessoa que serei ao longo da minha jornada. Meu vói e minha Maria Bandeira que tanto amo, a eles eu devo tudo, só tenho a agradecer pelos sacrifícios que fizeram para viabilizar minha formação profissional e a formação do meu caráter, a eles reservo toda a minha gratidão e amor eterno, amor além da vida.

Agradeço também a minha esposa Kamylla Miranda Correia pelo companheirismo e toda ajuda nessa caminhada. Na verdade, essa é uma caminhada conjunta, juntos vamos alcançar todas as nossas conquistas. Sem você, em hipótese alguma, seria possível a conclusão dessa etapa da minha vida, obrigado por tudo, te amo demais.

Agradeço especialmente a minha irmã Maria Olivia por todo convívio, ajuda e incentivo. Aos meus irmãos Jahilton Filho, Jahilson Pereira, Sergio Ricardo e Luiz Antonio e suas respectivas famílias, eles não medem esforços para o meu desenvolvimento profissional, todos moram no meu coração. Agradeço também aos demais familiares entre Ferreiras, Pereiras e Mirandas, pela torcida para o meu sucesso.

Ao professor Antonio Celso Dantas Antonino pela amizade e orientações iniciadas desde minha época de IC, se tornando dentro do meio acadêmico uma das maiores referências. Agradeço também ao professor/amigo/parceiro Artur Paiva Coutinho pela grande amizade construída e pelas orientações prestadas ao longo do desenvolvimento deste trabalho.

E a todos os amigos do laboratório de Física dos Solo/UFPE que direta e indiretamente contribuíram para realização desse trabalho, obrigado pelas ajudas recebidas, sozinho ninguém alcança nada.

RESUMO

Os depósitos aluvionares que compõem o leito seco de rios intermitentes da região semiárida do nordeste brasileiro constituem uma das principais fontes de recursos hídricos dessas regiões. Essas formações atraem diversas atividades antrópicas, gerando assim um incremento do risco de poluição das águas subterrâneas. O transporte de poluentes na zona não saturada é um processo chave, que influencia no grau de contaminação do aquífero aluvionar. Um fator que impacta nos processos de transporte de poluentes é a heterogeneidade natural que compõe a zona não saturada, provocando uma elevada não linearidade dos processos de transporte de contaminantes e de transferência de água. O estudo dos impactos da heterogeneidade estrutural nos processos de fluxo é fundamental para a preservação do aquífero. A região de estudo faz parte da bacia do Capibaribe, localizada entre os municípios de Santa Cruz do Capibaribe e Brejo da Madre de Deus – PE. Os experimentos foram conduzidos no depósito aluvionar que compõe o leito seco do rio. Esse estudo realizou uma caracterização sedimentológica da zona não saturada do depósito utilizando o código de Miall (1985) e uma técnica geofísica visando prospectar as litofácies para uma escala de observação maior. A caracterização hidrodispersiva das litofácies foi realizada em laboratório utilizando os métodos de Batch e o método das Colunas. Uma modelagem numérica bidimensional foi realizada com o software HYDRUS – 2D, comparando cenários de fluxo subsuperficial da zona não saturada assumindo a hipótese de heterogeneidade e de homogeneidade. O Ground Penetrating Radar (GPR) permitiu caracterizar o subsolo e identificar três grandes estruturas sedimentares predominantes na escala de campo no depósito aluvionar no leito seco do Rio Capibaribe. A cinética de sorção da Sulfadiazina das duas litofácies é melhor descrita com um modelo de segunda ordem e indica sorção lenta. As isotermas de sorção foram lineares e os ensaios de deslocamento miscível indicam baixa capacidade de sorção da Sulfadiazina. O lançamento de contaminantes como a Sulfadiazina (SDZ) na superfície do depósito aluvionar pode acarretar na contaminação do lençol freático do aluvião. A heterogeneidade estrutural do depósito aluvionar influencia na distribuição espacial do armazenamento de água e transporte de contaminante em condições não saturadas. O contraste de propriedades hidráulicas propiciou o surgimento de fluxos preferencias na interface entre a estrutura arenosa e os bolsões de cascalho. O contraste de propriedades hidrodispersivos demonstrou que a camada superficial possui maior capacidade de retenção da sulfadiazina.

Palavras-chave: Radar de Penetração do Solo. Transporte de Solutos. Modelagem de Fluxo.

ABSTRACT

The alluvial deposits that form the dry bed of intermittent rivers of the semi-arid region of northeastern Brazil, constitute one of the main sources of water resources of these regions. These formations attract several anthropogenic activities, thus generating an increased risk of pollution of the groundwater. The transport of pollutants in the unsaturated zone is a key process that influences the degree of contamination of the alluvial aquifer. A factor that impacts on the transport processes of pollutants is the natural heterogeneity of the unsaturated zone. This leads to a high non-linearity of the transport processes of contaminants and water transfer. Therefore, the study of structural heterogeneity impacts on the flow processes are fundamental to ensure the preservation of the alluvial aquifer. The study area is part of the Capibaribe basin, located between the municipalities of Santa Cruz do Capibaribe and Brejo da Madre de Deus – PE. The experiments were conducted in the alluvial deposit that composes the dry bed of the river Capibaribe. This study carried out a sedimentological characterization of the unsaturated zone deposit using the code of Miall (1985) and a geophysical technique to prospect the lithofacies for a larger observation scale. The hydrodispersive characterization of the lithofacies was performed in the laboratory using Batch and Columns methods. A two - dimensional numerical modeling was performed using the HYDRUS - 2D software. Thus, it was possible to compare subsurface flow scenarios of the unsaturated zone assuming the hypothesis of heterogeneity and homogeneity. The Ground Penetrating Radar technique enabled the subsoil characterization and the identification of a predominance in the alluvial deposit in the dry bed of the Capibaribe River of three large sedimentary structures in the field scale. Sulfadiazine sorption kinetics for the soils of the two lithofacies is best described with a second-order model, which indicates slow sorption. The sorption isotherms were linear, and the miscible displacement assays indicate low sorption capacity of Sulfadiazine. The release of contaminants such as Sulfadiazine on the alluvial deposit surface can lead to the contamination of the alluvial water table. The structural heterogeneity of the alluvial deposit influences the spatial distribution of water storage and contaminant transport under unsaturated conditions. The contrast of hydraulic properties favored the emergence of preferential flows at the interface between the sandy structure and the gravel pockets. The contrast of hydrodispersive properties has shown that the surface layer has a greater retention capacity of the sulfadiazine.

Keywords: Solute transport. Modeling flow. Grond Penetration Radar.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Revisão de Literatura

Figura 1 -	O solo como um sistema trifásico.....	23
Figura 2 -	Triângulo de classificação de textura do solo.....	24
Figura 3 -	Fluxo preferencial observado em lisímetro de drenagem. O efeito da geometria da estratificação para litofácies características da geologia fluvioglacial.....	49
Figura 4 -	Número de medicamentos veterinários à base de sulfonamidas comercializados no Brasil.	55
Figura 5 -	Estrutura molecular da Sulfadiazina (SDZ)	56

Artigo 1

Figura 1 -	Localização da área de estudo	63
Figura 2 -	Locação da escavação da trincheira e do grid de aquisição de imagens	64
Figura 3 -	Trincheira escavada do local de estudo.....	65
Figura 4 -	Aquisição de imagens na parede da trincheira com a antena de 200 MHz.....	66
Figura 5 -	Sistema de coordenadas utilizados para orientar as seções do grid de aquisição de imagens.....	67
Figura 6 -	Registro a aquisição de uma seção do grid com antena de 200 MHz.....	67
Figura 7 -	Etapas de processamento das imagens do GPR no software RADAN 6.6 (GSSI, 2009).....	68
Figura 8 -	Caracterização da arquitetura sedimentar aluvionar da parede da trincheira.....	70
Figura 9 -	Classificação da Litofácies 1 pelo código de Miall (1985) e a sua curva de distribuição granulométrica.....	70
Figura 10 -	Classificação da Litofácies 2 pelo código de Miall (1985) e a sua curva de distribuição granulométrica.....	71
Figura 11 -	Classificação da Litofácies 3 pelo código de Miall (1985) e a sua curva de distribuição granulométrica.....	71
Figura 12 -	Detalhe da variação dos diâmetros de partículas que constituem o <i>Gcm,o</i>	72
Figura 13 -	Classificação da Litofácies 4 pelo código de Miall (1985) e a sua curva de distribuição granulométrica.....	72
Figura 14 -	Unidades estruturais identificadas ao longo de toda parede da trincheira	73
Figura 15 -	Imagem bruta e a interface do software de processamento - RADAN 6.6	74
Figura 16 -	Tratamento da imagem: a) Aplicação no <i>Distance Normalization</i> ; b) Aplicação do <i>Correct Position</i> e do <i>Background Removal</i> ; c) Aplicação do <i>Migration</i>	75

Figura 17 - Ampliação da imagem pela ferramenta <i>Stretching</i> e a correção do ganho adequando as energia dos refletores.....	76
Figura 18 - Imagem após a aplicação de todos os tratamentos, finalizada para o processo de interpretação.....	77
Figura 19 - Radargrama da Seção 08, aquisição com antena de frequência 200 MHz. a) Imagem sem interpretação; b) Imagem interpretada.....	79
Figura 20 - Radargrama da Seção 08, aquisição com antena de frequência 400 MHz. a) Imagem não interpretada; b) Imagem interpretada.....	80

Artigo 2

Figura 1 - Localização da área de estudo.....	86
Figura 2 - Detalhe do subsolo do depósito aluvial, destacando as litofácies que compõe o perfil.....	88
Figura 3 - Dispositivo experimental utilizado nos ensaios de deslocamento miscível.....	94
Figura 4 - Curva de distribuição granulométrica das litofácies <i>Gcm,o</i> e <i>Scm,o</i>	98
Figura 5 - Ajuste ao modelo de primeira ordem para a cinética de sorção para as Litofácies <i>Gcm,o</i> e <i>Scm,o</i>	100
Figura 6 - Ajuste ao modelo de segunda ordem para a cinética de sorção para as Litofácies <i>Gcm,o</i> e <i>Scm,o</i>	100
Figura 7 - Aplicabilidade do Modelo de Segunda Ordem (t/S_t versus t) das litofácies: a) <i>Gcm,o</i> e b) <i>Scm,o</i>	102
Figura 8 - Aplicação do modelo de difusão intra-partícula aos dados das cinéticas de sorção para as duas litofácies.....	103
Figura 9 - Isotermas de sorção lineares e de Freundlich do SDZ para as litofácies <i>Gcm,o</i> e <i>Scm,o</i>	105
Figura 10 - Curvas de eluição do traçador (KBr) medidas e simuladas com os modelos CDE e CDE-MIM para o solo da litofácies <i>Gcm,o</i> (a; b; c) e <i>Scm,o</i> (d; e; f).....	107
Figura 11 - Curvas de eluição da SDZ medias e ajustadas com o modelo CDE-2Sítios de sorção para a litofácies <i>Gcm,o</i> (a; b; c) e <i>Scm,o</i> (c; d; f).....	110

Artigo 3

Figura 1 - Localização da Área de Estudo.....	119
Figura 2 - Litofácies do perfil do depósito e suas respectivas curvas granulométricas.....	120
Figura 3 - Registro da aquisição com o Radar de Penetração do Solo (GPR) com a antena de 200 MHz.....	121

Figura 4 -	Grid de aquisição de imagens estabelecido para as aquisições com o Radar de Penetração do Solo (GPR).....	121
Figura 5 -	Radargrama da seção 08 do grid de aquisições.....	122
Figura 6 -	a) Interpretação do radargrama destacando as posições relativas das unidades estruturais; b) Representação gráfica da seção.....	122
Figura 7 -	Discretização de parte da seção.....	124
Figura 8 -	Evolução no tempo da umidade volumétrica, calculado com o HYDRUS.....	126
Figura 9 -	Distribuição da concentração da Sulfadiazina calculada pelo HYDRUS	128

LISTA DE TABELAS

Revisão de Literatura

Tabela 1 -	Parâmetros adimensionalizados	37
Tabela 2 -	Propriedades físico-químicas da Sulfadiazina.....	56

Artigo 1

Tabela 1 -	Tabela de índices da classificação de MIALL (1985).....	65
Tabela 2 -	Tabela de interpretação dos principais refletos das aquisições com a antena de 200 MHz.....	81

Artigo 2

Tabela 1 -	Propriedades químicas das duas litofácies (<i>Gcm,o</i> e <i>Scm,o</i>).....	98
Tabela 2 -	Valores obtidos e certificados (mg.kg^{-1}) e suas respectivas incertezas expandidas em nível de confiança dos metais determinados por EDXRF.....	99
Tabela 3 -	Delineamento estatístico avaliando a modelagem de primeira e segunda ordem da cinética de sorção	102
Tabela 4 -	Valores das capacidades de sorção em equilíbrio Se_1 e Se_2 ; das taxas constantes de sorção k_1 , k_2 e k_3 ; e dos coeficientes de determinação, r^2 para os três modelos em ambos os solos.....	104
Tabela 5 -	Parâmetros de adsorção Lineares, Langmuir e Freundlich	106
Tabela 6 -	Valores médios dos parâmetros definidos e determinados experimentalmente nos ensaios de deslocamento miscível do Traçador (KBr).....	106
Tabela 7 -	Parâmetros hidrodispersivos obtidos pelo ajuste CDE a partir dos ensaios de deslocamento miscível da solução traçadora	108
Tabela 8 -	Parâmetros hidrodispersivos obtidos pelo ajuste CDE-MIM a partir dos ensaios de deslocamento miscível da solução traçadora.....	108
Tabela 9 -	Parâmetros hidrodispersivos obtidos pelo ajuste CDE-2 Sítios de sorção a partir dos ensaios de deslocamento miscível da solução traçadora	111
Tabela 10 -	Parâmetros hidrodispersivos calculados a partir dos ajustes CDE-2 Sítios de sorção a partir dos ensaios de deslocamento miscível da solução traçadora.....	112

Artigo 3

Tabela 1 -	Parâmetros hidráulicos das litofácies	123
Tabela 2 -	Propriedades hidrodispersivas das litofácies referentes ao transporte de Sulfadiazina (SDZ).....	123

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

V_t	Volume Total	[L ³]
V_v	Volume Vazios	[L ³]
V_a	Volume Ar	[L ³]
V_l	Volume de Água	[L ³]
V_s	Volume de Sólidos	[L ³]
M_t	Massa Total	[M]
M_a	Massa de Ar	[M]
M_l	Massa de Água	[M]
M_s	Massa de Sólidos	[M]
ρ_p	Massa Específica das Partículas	[M.L ⁻³]
ρ_s	Massa Específica do Solo	[M.L ⁻³]
η	Porosidade	
u	Umidade Gravimétrica	[M.M ⁻¹]
θ	Umidade Volumétrica	[L ³ .L ⁻³]
θ_r	Umidade Volumétrica Residual	[L ³ .L ⁻³]
θ_s	Umidade Volumétrica Saturada	[L ³ .L ⁻³]
S_e	Saturação Efetiva	
Ψ	Potencial Total	[L]
Ψ_g	Potencial Gravitacional	[L]
Ψ_m	Potencial Matricial	[L]
Ψ_o	Potencial Osmótico	[L]
Ψ_p	Potencial Pressão	[L]
h_t	Carga Hidráulica	[L]
α^*	Inverso do Comprimento Capilar	
m, n	Parâmetros de Forma dos Poros	
ρ	Massa Específica da Água	[M.L ⁻³]
$K(\theta)/(\psi)$	Condutividade Hidráulica Não Saturada	[L.T ⁻¹]
K_s	Condutividade Hidráulica Saturada	[L.T ⁻¹]
k	Permeabilidade Intrínseca	[L]
k_r	Permeabilidade Relativa	[L]
g	Aceleração da Gravidade	[L.T ⁻²]
A	Área	[L ²]

$C(\psi)$	Capacidade Capilar	
$D(\theta)$	Difusidade Capilar	[L.T ⁻¹]
C	Concentração do Solute na Solução	[M.L ⁻¹]
C_t	Concentração Total	[M.L ⁻¹]
C_f	Concentração de Fluxo	
C_r	Concentração Residente	
C	Concentração do soluto na solução	[M.L ⁻³]
C_e	Concentração na Solução em Equilíbrio	[M.L ⁻³]
C_0	Concentração Inicial	[M.L ⁻³]
C_1	Concentração Adimensionalizada (Móvel)	
C_2	Concentração Adimensionalizada (Imóvel)	
$CO\%$	Carbono Orgânico total	
J_s	Fluxo de Massa Convectivo-Dispersivo	
J_C	Fluxo Convectivo	
J_D	Fluxo Dispersivo-difusivo	
R	Fator de Retardo	
Pe	Número de Péclet	
λ	Coefficiente de Dispersividade	[L]
λ_L	Coefficiente de Dispersividade Longitudinal	[L]
λ_T	Coefficiente de Dispersividade Longitudinal	[L]
D	Coefficiente de Dispersão Hidrodinâmica	[L ² .T ⁻¹]
D_m	Coef. de Dispersão Hidrodinâmica (Fase Móvel)	[L ² .T ⁻¹]
D_{im}	Coef. de Dispersão Hidrodinâmica (Fase Imóvel)	[L ² .T ⁻¹]
D_L	Coef. Dispersão hidrodinâmica Longitudinal	[L ² .T ⁻¹]
D_T	Coef. Dispersão hidrodinâmica Transversal	[L ² .T ⁻¹]
D^*	Coefficiente de Difusão Molecular	[L ² .T ⁻¹]
FD	Fator de Diluição	
K_D	Coefficiente de Partição Solo-Solução	[L ³ .M ⁻¹]
K_{oc}	Coefficiente de Partição (Carbono Orgânico)	[L ³ .M ⁻¹]
K	Coefficiente de Freundlich	[L ³ .M ⁻¹]
k_1	Taxa Constante de Sorção Primeira Ordem	[M.M ⁻¹ T ⁻¹]
k_2	Taxa Constante de Sorção Segunda Ordem	[M.M ⁻¹ T ⁻¹]
k_i	Taxa de Difusão Intra-Partícula	[M.M ⁻¹ T ⁻¹]
k_s	Taxa Inicial de Sorção	[M.M ⁻¹ T ⁻¹]

T	Tempo Adimensionalizado	
t_{conv}	Tempo de Transporte Convectivo	[T]
v	Velocidade média	[L.T ⁻¹]
q	Densidade de Fluxo	[L.T ⁻¹]
S	Fração Sorvida	[M.M ⁻¹]
S_m	Fração Sorvida (Fase Móvel)	[M.M ⁻¹]
S_{im}	Fração Sorvida (Fase Imóvel)	[M.M ⁻¹]
S_t	Capacidade de Sorção no Tempo	[M.M ⁻¹]
S_{e1}	Capacidade de Sorção (Primeira Ordem)	[M.M ⁻¹]
S_{e2}	Capacidade de Sorção (Segunda Ordem)	[M.M ⁻¹]
S_1	Fração Sorvida (Instantânea)	[M.M ⁻¹]
S_2	Fração Sorvida (Cinética)	[M.M ⁻¹]
t	Tempo	[T]
T	Tempo Adimensionalizado	
t_p	Tempo Pulso	[T]
T_0	Tempo Inicial Adimensionalizado	
x	Coordenada Espacial	[L]
z	Coordenada Espacial	[L]
\emptyset_j	Termos de Fonte e Sumidouro	[M.L ⁻³ T ⁻¹]
θ_m	Umidade Volumétrica na Fase Móvel	[L ³ .L ⁻³]
θ_{im}	Umidade Volumétrica na Fase Imóvel	[L ³ .L ⁻³]
D_m	Coef. de Dispersão Hidrodinâmica (Fase Móvel)	[L ² .T ⁻¹]
D_{im}	Coef. de Dispersão Hidrodinâmica (Fase Imóvel)	[L ² .T ⁻¹]
f^*	Fração de Água Móvel	
f	Fração de Sítios de Sorção (Equilíbrio Instantâneo)	
α	Coeficiente de Transferência de Massa	
l	Comprimento da Coluna	[L]
μ	Taxa de Decaimento de Primeira Ordem	[T ⁻¹]
μ_l	Taxa de Decaimento na Fase líquida	[T ⁻¹]
$\mu_{l,e}$	Taxa de Decaimento na Fase Líquida (Equilíbrio)	[T ⁻¹]
$\mu_{l,m}$	Taxa de Decaimento na Fase Líquida (Móvel)	[T ⁻¹]
$\mu_{s,e}$	Taxa de Decaimento na Fase Sólida (Equilíbrio)	[T ⁻¹]
$\mu_{s,m}$	Taxa de Decaimento na Fase Sólida (Móvel)	[T ⁻¹]
β	Coef. de Partição entre duas Frações e duas Regiões	

ω	Coeficiente de Damköler	
Pe	Número de Péclet	
R	Fator de Retardo	
\vec{B}	Indução Magnética	$[MT^{-2}I^{-1}]$
μ^*	Permeabilidade Magnética	$[MLT^{-2}I^{-2}]$
\vec{H}	Campo Magnético	$[IL^{-1}]$
μ_0	Permeabilidade Magnética do vácuo	$[MLT^{-2}I^{-2}]$
χ_m	Susceptibilidade Magnética	
\vec{M}	Magnetização induzida	$[IL^{-1}]$
\vec{J}_c	Densidade de corrente	$[IL^{-2}]$
\vec{E}	Campo Elétrico	$[MLIT^{-3}]$
σ^*	Condutividade Elétrica	$[IM^{-1}L^{-3}T^3]$
ε	Permissividade Dielétrica do Meio	$[ML^3I^2]$
ε_r	Permissividade Dielétrica Relativa	
μ_r	Permissividade Magnética Relativa	
ε_0	Permissividade Dielétrica do Ar	$[ML^3I^2]$
μ_0	Permissividade Magnética do Ar	$[ML^3I^2]$
ω^*	Pulsção da Onda	$[T^{-1}]$
$\alpha^* \beta^*$	Coeficientes de Atenuação	
c	Velocidade da onda da luz	$[L.T^{-1}]$

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
2	OBJETIVOS	22
2.1	OBJETIVO GERAL	22
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	22
3	REVISÃO DE LITERATURA	23
3.1	PROPRIEDADES FÍSICAS DO SOLO	23
3.2	PROCESSOS DE TRANSFERÊNCIA DE ÁGUA NO SOLO	25
3.2.1	Curva de Retenção da Água no Solo	26
3.2.2	Curva de Condutividade Hidráulica da Água no Solo	27
3.2.3	Equações de Fluxo de Água no Solo	28
3.3	PROCESSOS DE TRANSPORTE DE SOLUTOS NO SOLO	30
3.3.1	Equações de Transferência de Solutos	30
3.3.2	Modelos de Transferência de Solutos no Meio Poroso	33
3.3.2.1	Modelo Convecção Dispersão Simples (CDE)	34
3.3.2.2	Modelo CDE-Duas Regiões de Água (MIM).....	35
3.3.2.3	Modelo CDE-Dois Sítios de Sorção.....	36
3.4	RADAR DE PENETRAÇÃO DO SOLO (<i>GROUND PENETRATION RADAR – GPR</i>).....	39
3.4.1	Princípio de Operação	39
3.4.2	Teoria da Propagação da Onda Eletromagnética	40
3.4.3	Aquisição e Tratamento de Imagens do GPR.....	43
3.4.4	Limitações da metodologia do GPR	44
3.5	HETEROGENEIDADE ESTRUTURAL DO SOLO	45
3.5.1	Definição de Heterogeneidade	45
3.5.2	Impacto das Heterogeneidades nos Processos de Fluxo.....	46
3.5.3	Transferência de Contaminante em Meio Heterogêneo	49
3.5.4	Escala das Heterogeneidades.....	50
3.5.5	Determinação da Heterogeneidade	51
3.6	FÁRMACOS VETERINÁRIOS	54
3.6.1	Sulfonamidas (SAs)	54
3.6.2	Sulfadiazina (SDZ)	55

4	ARTIGO 1 - CARACTERIZAÇÃO GEOFÍSICA DE UM DEPÓSITO ALUVIONAR DA BACIA DO CAPIBARIBE	59
4.1	INTRODUÇÃO	60
4.2	MATERIAIS E MÉTODOS	62
4.2.1	Área de Estudo	62
4.2.2	Caracterização Sedimentológica	64
4.2.3	Aquisição de Imagens pelo GPR	66
4.3	RESULTADOS E DISCUSSÕES	69
4.3.1	Caracterização Sedimentológica (Trincheira)	69
4.3.2	Radargramas	73
4.3.2.1	Tratamento das Imagens	73
4.3.2.2	Interpretação das Imagens	77
4.4	CONCLUSÕES	82
5	ARTIGO 2 - MOBILIDADE E RETENÇÃO DE SULFADIAZINA EM UNIDADES ESTRUTURAIS DE UM DEPÓSITO ALUVIONAR	83
5.1	INTRODUÇÃO	84
5.2	MATERIAL E MÉTODOS	86
5.2.1	Área de Estudo	86
5.2.2	Sulfadiazina (SDZ)	87
5.2.3	Caracterização Físico-química do Solo	88
5.2.4	Cinética de Sorção	89
5.2.5	Isoterma de Sorção	90
5.2.6	Modelagem da Sorção	90
5.2.7	Ensaio de Deslocamento Miscível	93
5.2.8	Modelos do Transporte de Solutos no Meio Poroso	94
5.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	97
5.3.1	Propriedades Físico-químicas do solo	97
5.3.2	Cinética de Sorção	100
5.3.3	Isotermas de Sorção	105
5.3.4	Ensaio de Deslocamento Miscível	106
5.3.4.1	Traçador (KBr)	106
5.3.4.2	Sulfadiazina (SDZ)	110
4.4	CONCLUSÕES	113

6	ARTIGO 3 - AVALIAÇÃO DO IMPACTO DA HETEROGENEIDADE ESTRUTURAL DE UM DEPOSITO ALUVIONAR NOS PROCESSOS DE FLUXOS: MODELAGEM NUMÉRICA	115
6.1	INTRODUÇÃO	116
6.2	MATERIAL E MÉTODOS	118
6.2.1	Área de Estudo	118
6.2.2	Representação da zona não saturada do depósito aluvionar	119
6.2.3	Propriedades Hidráulicas e Hidrodispersivas das litofácies	122
6.2.4	Modelagem Numérica	123
6.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	126
6.4	CONCLUSÕES	129
	REFERÊNCIAS.....	130

1 INTRODUÇÃO

A água é o recurso natural mais importante da vida, fundamental para a sustentabilidade de várias populações e regiões do planeta. O aumento recente da densidade populacional, intensificou as pressões quantitativas e qualitativas sobre recursos hídricos, gerando um grande problema ambiental (LIU et al., 2015(A); SANTOS e FARIAS, 2017). Essa problemática se agrava principalmente em regiões áridas e semiáridas que representam cerca de 40 % da superfície terrestre (LI et al., 2018). Nessas regiões as condições climáticas favorecem o balanço hídrico negativo, dificultando a sobrevivência e o desenvolvimento da população.

A região semiárida do nordeste brasileiro sofre historicamente com estiagens prolongadas, resultante de precipitações anuais baixas e irregulares, concentrada num curto período do ano. O semiárido nordestino apresenta a maior parte do seu subsolo inserido no embasamento cristalino, resultando em solos rasos, dificultando o armazenamento de águas pluviais. A associação dessas características com as elevadas taxas de radiação solar e as altas temperaturas diminuem consideravelmente as reservas hídricas superficiais do solo (MONTENEGRO e RAGAB et al., 2010; MENEZES et al., 2012; SILVA et al., 2017).

Uma das principais alternativas para o abastecimento hídrico no semiárido brasileiro é a exploração dos recursos hídricos subterrâneos, como os aquíferos aluviais de leito seco de rios intermitentes (USMAN et al., 2015). Os depósitos aluvionares são formados pela deposição de sedimentos, proveniente do transporte pelo escoamento superficial durante as concentradas chuvas na região. Isso resulta no acúmulo de sedimentos ao longo do tempo no leito desses rios (BRAGA et al., 2015). Em poucos meses de chuva o aquífero aluvial pode ser recarregado, sendo explorado durante os meses de estiagem, funcionando como mananciais para usos múltiplos como: agricultura, pecuária e abastecimento humano nos momentos críticos de seca (CIRILO et al., 2010; ROCHA e SOARES, 2015). Aquíferos aluviais cumprem um papel de fundamental importância sócioeconômica, se tornando fonte de esperança para as comunidades difusas afetadas pela estiagem (COELHO et al., 2017).

Em contrapartida, os aquíferos aluviais atraem vários tipos de atividades antrópicas que necessitam fundamentalmente da sua exploração, elevando o risco de contaminação da mancha aluvionar (BRAGA et al., 2015). Por exemplo, atividades agropecuárias podem lançar na superfície do solo inúmeros poluentes, como metais pesados oriundos de defensivos agrícolas (LIU et al., 2015 (B); ZHOU et al., 2014) e poluentes emergentes como fármacos de origem veterinária (BOY-ROURA et al., 2018). A infiltração de águas pluviais pode transportar diferentes tipos de contaminantes. Essas substâncias podem atravessar a zona não saturada do

depósito até o aquífero, gerando um importante problema ambiental (CARVALHO E SANTOS, 2016; CHEN et al., 2014; SHEN et al., 2018).

Fármacos veterinários como os antibióticos, representam uma classe de poluentes largamente utilizados e são apontados como um risco ambiental emergente em várias regiões do mundo. Essas drogas são administradas para tratar doenças e manter a saúde do rebanho. Após a administração, o composto inalterado ou seus metabólitos são excretados diretamente para o meio ambiente através da urina e fezes e ou indiretamente através da disseminação de chorume e esterco (PAVLOVIC et al., 2018; BOXALL, 2018; ZHANG et al., 2017; SARMAH et al., 2006; AUST et al., 2008). O interesse em antibióticos veterinários como um problema ambiental, aumentou devido a capacidade de perturbação dos processos ecológicos naturais, como a crescente formação de resistência bacteriana. Bactérias resistentes a múltiplos fármacos aumentam consideravelmente o risco a saúde humana (CARVALHO E SANTOS et al., 2016; BOY-ROURA et al., 2018; JECHALKE et al., 2014).

Entre as diferentes classes de antibióticos, o grupo das sulfonamidas (SAs) são uma das drogas veterinárias mais utilizadas no combate de infecções bacterianas em animais (SHEN et al., 2018; HU et al., 2010; DORETO e RATH, 2013). A Sulfadiazina (SDZ) pertence à classe das sulfonamidas sendo considerado um dos tipos de antibióticos com concentrações mais altas no meio ambiente (ZHANG et al., 2017; DORETTO e RATH, 2013; THIELE-BRUHN, 2003). Uma vez no ambiente, eles podem ser adsorvidos no solo, transportados para águas subterrâneas, superficiais ou degradados. (DORETTO e RATH, 2013).

Desempenhando uma posição central nas trocas e interações com os outros compartimentos (atmosfera, águas subterrâneas e etc.) a zona não saturada do solo desempenha um papel de destaque (BIEN et al., 2013), influenciando diretamente nos processos de transferência de água e transporte de contaminantes (MIN et al., 2017). Portanto, uma gestão sustentável dos recursos hídricos passa por uma boa compreensão dos processos de fluxo na zona não saturada. Muitas investigações que visam compreender a dinâmica dos processos de fluxo, simplificam o subsolo em uma composição homogênea (GRACIOSA et al., 2008). A hipótese homogênea pode não ser adequada, pois um perfil de solo é uma composição naturalmente heterogênea.

O subsolo frequentemente é formado por diferentes estratificações que podem variar bastante quanto as dimensões, geometrias e composição. A heterogeneidade textural dos solos é um fenômeno generalizado que ocorre em quase todas as localizações do subsolo. Essa característica está intimamente associada aos diferentes processos de sedimentação e erosão da formação natural do solo. Informações detalhadas sobre essas formações são necessárias para

previsões precisas de fluxos e rotas de transporte de contaminantes (KLINGBEL et al., 1999). Negligenciar que a zona não saturada é um meio heterogêneo, pode acarretar em erros de estimativa, como por exemplo, o armazenamento de água e a distribuição espacial de contaminantes (COUTINHO et al., 2016).

A heterogeneidade pode ser definida como variação espacial de características como tamanho e distribuição das partículas dos sedimentos, porosidade, mineralogia, textura, propriedades mecânicas, propriedades hidráulicas e processos de formação (EATON, 2006). Os impactos da heterogeneidade estrutural nos processos de fluxo são objetos de várias pesquisas (ANDERSON, 1989; HOHENBRINK e LISCHIED, 2015). Vários trabalhos foram conduzidos no intuito de compreender os impactos da heterogeneidade no processo de transferência de água (GOUTALAND et al., 2008; COUTINHO et al., 2015; ALFNES et al., 2004) e no transporte de contaminantes (KHONE et al. 2009; PRÉDÉLUS et al., 2015; BIEN et al., 2013; SLIMENE et al., 2015).

Entre as várias alterações que a heterogeneidade do solo pode provocar nos processos de fluxo, a formação de fluxos preferenciais (FP) vem recebendo bastante atenção. De um ponto de vista hidrodinâmico, é possível considerar que os fluxos preferenciais são variações locais significativas dos processos de fluxo de alguma área específica em relação à matriz do solo (PRÉDÉLUS et al., 2015). A evolução dos fluxos preferenciais depende da heterogeneidade da textura (CANNAVO et al., 2010) e da heterogeneidade estrutural (KUNG, 1990). ALFNES et al. (2004) ressaltam que os fluxos preferenciais podem ser resultados de barreiras hidráulicas, barreiras capilares e anisotropia entre as camadas. Nesse sentido os fluxos preferenciais são atualmente incluídos em modelos que preveem o transporte de água, contaminantes e partículas no solo (SIMUNEK et al., 2003). Os fluxos preferenciais são apontados como responsável por dificultar a previsão do transporte de contaminantes (BIEN et al., 2014), muitas vezes os fluxos preferenciais podem acelerar a travessia dos contaminantes pela zona não saturada (SLIMENE et al., 2015). Portanto, compreender os impactos que a heterogeneidade estrutural causa no transporte de contaminantes é um fator fundamental para compreender a sustentabilidade hídrica da água armazenada nos aluviões.

Vários autores destacam que depósito de sedimentos aluviais são estruturas fortemente heterogêneas (SLIMENE et al., 2015; GOUTALAND et al., 2013; COUTINHO et al., 2015). Tornando a previsão do transporte de contaminantes nessas estruturas uma tarefa árdua (FRASE e DAVIS, 1998). Goutaland et al. (2013) ressaltam que a heterogeneidade de sedimentos inerentes a desse tipo de formação pode privilegiar a formação de fluxos preferenciais devido ao contraste de propriedades hidrodinâmicas e também ao contraste de propriedades

hidrodispersivas. A investigação da zona não saturada de depósitos aluvionar, requer um levantamento de uma série de informações como a geometria, variabilidade espacial e a granulometria dos elementos estruturais da heterogeneidade desses depósitos (COUTINHO, 2015). Nesse contexto, Mele et al. (2012) destacam que nas últimas décadas com a evolução multidisciplinar de técnicas de estratigrafia, sedimentologia e geofísica estão permitindo uma caracterização de alta resolução da heterogeneidade de aquíferos aluviais, possibilitando mapear e quantificar o transporte de contaminantes na zona não saturada dessas estruturas.

Esse tipo de caracterização pode ser conduzido por técnicas de prospecção destrutivas e não destrutivas. Dentre as técnicas destrutivas pode se citar as escavações de trincheiras, os testemunhos e a sondagem a trado. Dentre as técnicas não destrutivas a sísmica reflexão, o Ground Penetration Radar (GPR), e a eletroresistividade são bastante utilizadas em estudos hidrogeológicos. De maneira particular o GPR apresenta a vantagem de ser uma técnica não invasiva que permite obter uma imagem eletromagnética da realidade da zona não saturada (COUTINHO et al 2015).

Associado as técnicas de prospecção como o GPR, as ferramentas de simulação numéricas fornecem auxílio para as investigações dos processos de transferência de água e transporte de contaminantes nos depósitos aluviais. A utilização de modelos é fundamental para a previsão dos processos de transferência e transporte das variáveis de fluxo na zona não saturada e na zona saturada. Dentre as ferramentas de simulação numérica o software Hydrus-3D tem sido um dos códigos computacionais mais utilizados em aplicações envolvendo o movimento de água e de soluto no solo (SIMUNEK et al., 2008).

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar o impacto da heterogeneidade estrutural nos processos de transferência de água e transporte de um poluente modelo (Sulfadiazina - SDZ) em um depósito aluvionar característico da bacia do Capibaribe-PE.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

i. Efetuar caracterização geofísica e sedimentológica de um depósito aluvionar no leito do rio Capibaribe-PE.

ii. Determinar as propriedades hidrodispersivas de litofácies no que se diz respeito a um poluente modelo (Sulfadiazina - SDZ).

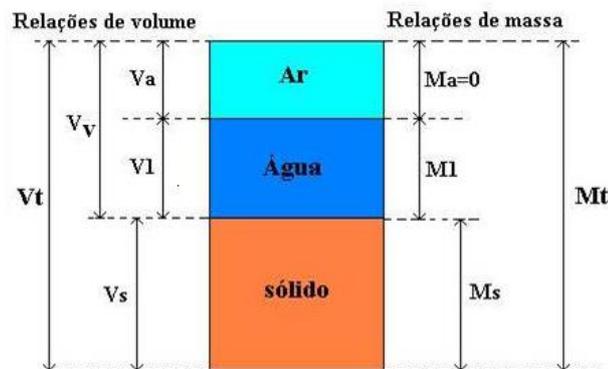
iii. Avaliar o efeito da heterogeneidade estrutural para o caso de transferência de água e transportes de Sulfadiazina (SDZ) em condições não saturadas no depósito aluvionar através de modelagem numérica bidimensional.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 PROPRIEDADES FÍSICAS DO SOLO

O solo é por definição um meio poroso, constituído de fase sólida, líquida e gasosa. Normalmente ele se divide em uma zona não saturada (trifásica) e uma zona saturada, onde apenas a fase sólida e a fase líquida o constituem. O solo é um sistema que permite adotar um volume de controle e definir relações entre as massas e os volumes de seus constituintes (Figura 1).

Figura 1 - O solo como um sistema trifásico



Fonte: Adaptado de Hillel (1998).

Os volumes de cada fase estão representados à esquerda e as massas à direita. A quantidade V_t é o volume total de uma amostra de solo; V_v é o volume de vazios, volume igual ao ocupado pelos poros do solo, isto é, a soma dos volumes ocupados pelo ar e pela água; V_a é o volume de ar contido numa amostra de solo; V_l é o volume de água de uma amostra de solo; e, V_s é o volume de sólidos de uma amostra de solo. Da mesma forma, M_t é a massa total de uma amostra de solo; M_a é a massa de ar em uma amostra de solo; M_l é a massa de água em uma amostra de solo; M_s é a massa de sólidos em uma amostra de solo.

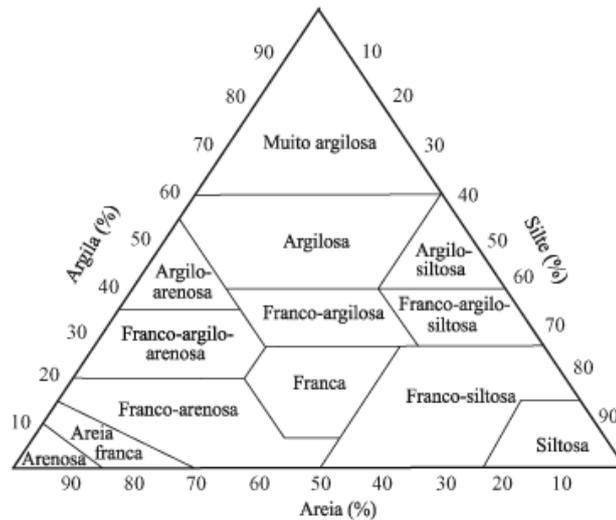
A matriz sólida é formada a partir da organização de partículas de tamanhos variados. A análise da distribuição dos diâmetros das partículas de um solo é definida como análise granulométrica. A definição dos limites do tamanho médio dos grãos bem como a sua classificação é normatizada.

A estrutura é formada por uma agregação de partículas. A análise granulométrica leva a noção quantitativa de textura que classifica o solo em função das partículas de tamanho

similar. Importante observar que a noção de estrutura se diferencia da noção de textura, uma vez que a estrutura se refere à forma dos elementos comparáveis na escala de observação (macroscópica), enquanto que textura se refere a uma escala muito menor (VOGEL & ROTH, 2003).

No que se refere à granulometria, usualmente as partículas são classificadas em três classes texturais básicas: areia, silte e argila. As classes podem ser determinadas através do triângulo de texturas propostas pelo Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (USDA) e adotadas pela Sociedade Brasileira de Ciência do Solo (SBCS), conforme apresentadas na Figura (2).

Figura 2 - Triângulo de classificação de textura do solo



Fonte: USDA (1993)

Dentre as principais propriedades físicas do solo que se baseiam das relações de massa-volume, a massa específica das partículas do solo (ρ_p) pode ser calculada pela Equação (3.1) sendo a razão entre a massa do solo seco (M_s) e o volume dos sólidos do solo (V_s). Normalmente é adotado o valor de $2,65 \text{ g/cm}^3$ que corresponde a massa específica do quartzo. A massa específica do solo (ρ_s) é a relação entre a massa do solo seco (M_s) e o volume do solo (V_t) expressa pela Equação (3.2). A porosidade (η) é definida como a relação entre o volume de vazios (V_v) e o volume de solo (V_t) calculada pela Equação (3.3).

$$\rho_p = \frac{M_s}{V_s} \quad (3.1)$$

$$\rho_s = \frac{M_s}{V_t} \quad (3.2)$$

$$\eta = \frac{V_v}{V_t} \quad (3.3)$$

O comportamento hidráulico dos solos é altamente dependente do conteúdo de água armazenado nos poros e pode ser expresso pela umidade gravimétrica (u) que é definida como a razão entre a massa de água do solo (M_l) e a massa do solo seco (M_s), ou pela umidade volumétrica (θ) que é definida como a razão entre o volume de água (V_l) e o volume do solo (V_t) que contém o volume de água.

$$u = \frac{M_l}{M_s} \quad (3.4)$$

$$\theta = \frac{V_l}{V_t} \quad (3.5)$$

Se todos os espaços vazios estão preenchidos com água, o solo está saturado ou atingiu a umidade de saturação (θ_s). A umidade residual (θ_r) é o volume de água aprisionado nos interstícios do solo pela ação de forças de adsorção. Essa umidade não é removida nos processos de secagem do solo por drenagem ou evaporação. A saturação efetiva (S_e) é a relação entre o volume de água livre de uma amostra e a capacidade máxima de retenção de água livre dessa mesma amostra. Ela pode ser também definida como a relação entre o volume de água (V_l) e o volume de vazios (V_v) de um dado volume de solo (Equação 3.6). Outro índice bastante utilizado é o grau de saturação, que corresponde a relação entre o volume de água livre de uma amostra e a porosidade dessa amostra que é numericamente igual a umidade volumétrica saturada. A diferença entre a saturação efetiva e o grau de saturação é que no grau de saturação, desconsidera-se o efeito da umidade volumétrica residual.

$$S_e = \frac{V_l}{V_v} \quad (3.6)$$

3.2 PROCESSOS DE TRANSFERÊNCIA DE ÁGUA NO SOLO

O movimento da água no solo ocorre se existir uma diferença de potencial total. O potencial total (ψ) representa o estado de energia da água no solo e possui como componentes o potencial gravitacional (ψ_g), o potencial matricial (ψ_m), o potencial de pressão (ψ_p) e o potencial osmótico (ψ_o).

$$\psi = \psi_g + \psi_m + \psi_p + \psi_o \quad (3.7)$$

O potencial gravitacional representa a energia potencial devido à localização vertical do volume elementar representativo no meio poroso. O potencial matricial é função da presença de forças de capilaridade e adsorção que ocorrem na interface entre a matriz sólida e as fases líquida e gasosa no espaço poroso. O potencial total pode ser convertido em carga hidráulica ou carga de pressão ou carga piezométrica dividindo as expressões anteriores pela aceleração da gravidade (Equação 3.8).

$$h_t = z + \psi \quad (3.8)$$

nessa expressão, ψ é a altura de coluna d'água que pode ser positiva (potencial de pressão) ou negativa (potencial de sucção), z é o potencial gravitacional, expresso em termos de energia por unidade de peso.

3.2.1 Curva de Retenção da Água no Solo

A curva de retenção representa a relação entre o potencial matricial e o conteúdo de água presente no solo. Ela determina a quantidade de água que um solo consegue armazenar em determinado potencial matricial. A umidade volumétrica e potencial matricial variam principalmente com a textura e estrutura do solo, além de depender também da conectividade e do tamanho dos poros. Na literatura, várias expressões são utilizadas para descrever a curva de retenção. Como a equação de van Genuchten (1980) (Equação 3.9) e Brooks e Corey (1964) (Equação 3.10).

$$\theta(\psi) = \begin{cases} \theta_r + \frac{\theta_s - \theta_r}{[1 + |\alpha^* \psi_m|^n]^m} & \psi_m < 0, \\ \theta_s & \psi_m \geq 0, \end{cases} \quad (3.9)$$

$$\theta(\psi) = \begin{cases} \theta_r + (\theta_s - \theta_r) \left(\frac{\psi_m}{h_{bc}}\right)^\lambda & \psi_m \leq h_{bc} \\ \theta_s & h_{bc} \leq \psi \leq 0, \end{cases} \quad (3.10)$$

na qual, α^* é o inverso do comprimento capilar, n e m são parâmetros de forma que estão relacionados com as hipóteses de distribuição dos poros no solo, sendo as hipóteses de Burdine (1953) e Mualem (1976) as mais utilizadas.

A hipótese de distribuição dos poros de Burdine (1953) considera o solo como um conjunto de grupos capilares com raios diferentes e a hipótese de Mualem (1976) considera que o solo é formado por grupos de tubos capilares conectados e em série.

$$m = 1 - \frac{k_p}{n} \quad (3.11)$$

nessa relação, fazendo $k_p = 1$ é considerada a hipótese de distribuição dos poros de Mualem (1976), e fazendo $k_p = 2$ é considerada a hipótese de distribuição dos poros de Burdine (1953).

3.2.2 Curva de Condutividade Hidráulica da Água no Solo

A condutividade hidráulica é definida como a capacidade ou a facilidade do meio poroso em transmitir água. Ela depende das propriedades do fluido e das propriedades do meio. Sendo $K(\psi_m)$ a condutividade hidráulica, k a permeabilidade intrínseca, ρ é massa específica da água, g a aceleração da gravidade e μ é a viscosidade dinâmica. A variável $k_r(\psi_m)$ é definida como a permeabilidade relativa podendo variar entre 0 e 1. A permeabilidade relativa, leva em conta a dependência da condutividade hidráulica sobre a umidade (θ) ou sobre o potencial matricial (ψ_m).

$$K(\psi_m) = \frac{k \rho g}{\mu} k_r(\psi_m) \quad (3.12)$$

Brooks e Corey (1964) exprimem a curva de condutividade hidráulica em função da umidade volumétrica.

$$K(\theta(\psi_m)) = K_s (S_e)^\eta = \left(\frac{\theta(\psi_m) - \theta_r}{\theta_s - \theta_r} \right)^\eta \quad (3.13)$$

3.2.3 Equações de Fluxo de Água no Solo

A densidade de fluxo de água em regime laminar num meio poroso saturado é governada pela equação de Darcy (1856). Ela estabelece que o volume de água que passa por unidade de tempo (Q) e de área (A) em um meio poroso é diretamente proporcional ao gradiente de potencial total ($\Delta h/L$) e a condutividade hidráulica saturada (K_s).

$$Q = -K(\theta_s)A \frac{\Delta h_t}{L} = K_s A \frac{\Delta h_t}{L} \quad (3.14)$$

Na condição do solo saturado, o potencial total é obtido pelo somatório do potencial gravitacional z que representa a distância entre o ponto em questão no interior do solo e o nível de referência (geralmente tomado como sendo a superfície do solo), e do potencial de pressão que representa a carga hidráulica ou coluna de água que atua sobre o ponto em consideração. O sinal negativo da equação indica que o fluxo de água se dá em direção ao decréscimo do potencial hidráulico. Para a condição de fluxo saturado, a condutividade hidráulica depende da permeabilidade intrínseca do solo que está relacionada com sua geometria porosa e com a viscosidade do fluido que escoar, a qual está intimamente ligada a temperatura.

O fluxo de água em meios porosos saturados e não saturados é regido pela Lei de Darcy Buckingham (Equação 3.15).

$$q = -K(\psi) \frac{\partial h_t}{\partial z} = -K(\psi_m) \left(\frac{\partial \psi_m}{\partial z} + 1 \right) \quad (3.15)$$

A equação da continuidade ou da conservação de massa é dada a seguir, com o negativo do divergente do fluxo.

$$\frac{\partial \theta \rho_a}{\partial t} = -\nabla \cdot (\rho_a q) \quad (3.16)$$

Assumindo que a densidade da água permanece constante, a expressão para a equação da continuidade para escoamento unidimensional na direção z pode ser escrita através da seguinte equação:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} + \frac{\partial q}{\partial z} = 0 \quad (3.17)$$

Como o fluxo q foi definido (Equação 3.15), a substituição na Equação (3.17) resulta em:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(K(\psi_m) \frac{\partial h_t}{\partial z} \right) \quad (3.18)$$

Em que $\partial \theta / \partial t$ pode ser reescrito utilizando a regra da cadeia, resultando na Equação (3.19), que está escrita em função da capacidade capilar $C(\psi)$, ou em função da difusividade capilar $D(\theta)$.

$$\text{Fazendo } \frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\partial \theta}{\partial \psi_m} \frac{\partial \psi_m}{\partial t}$$

$$C(\psi) \frac{\partial \psi_m}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(K(\psi_m) \frac{\partial \psi_m}{\partial z} \right) + \frac{dK(\psi_m)}{d\psi_m} \frac{\partial \psi_m}{\partial z} \quad (3.19)$$

A equação de transferência escrita em função da umidade volumétrica, é denominada de equação de Fokker-Planck (Equação 3.20). Essa equação é composta de dois termos principais que estão associados a capilaridade (primeiro termo) e a gravidade (segundo termo). Para Kutilek e Nielsen (1994) a Equação (3.20) não é adaptada a descrição do escoamento em meio saturado. A explicação é que logo que o meio é saturado, a umidade volumétrica segue constante e igual a θ_s , enquanto que a pressão ψ_m continua a aumentar. Nesse caso, é preferível utilizar uma versão que resolva a equação de transferência em função de ψ_m .

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D(\theta) \frac{\partial \theta}{\partial z} \right) + \frac{dK(\theta)}{d\theta} \frac{\partial \theta}{\partial z} \quad (3.20)$$

A equação de Richards escrita na forma unidimensional, em função da pressão ψ_m , resultando na Equação (3.21).

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(K(\psi_m) \frac{\partial \psi_m}{\partial z} \right) + \frac{\partial K(\psi_m)}{\partial z} \quad (3.21)$$

A equação de Richards também pode ser escrita em uma forma tridimensional onde a formulação de $K(\psi)$ é apresentada na equação (3.22).

$$\frac{\partial \theta \rho_a}{\partial t} = \nabla \cdot [K(\psi_m) \cdot \nabla(\psi_m + z)] \quad (3.22)$$

3.3 PROCESSOS DE TRANSPORTE DE SOLUTOS NO SOLO

São três processos que controlam a dinâmica de solutos nos solos, a convecção, a difusão molecular e a dispersão mecânica.

- A convecção é o processo em que as partículas de soluto são transportadas de com o escoamento da água de acordo com as características hidrodinâmicas do meio poroso. Na convecção a frente de contaminação formada, avança com a mesma velocidade do fluido percolante, sem alterar sua concentração na solução.

- A difusão molecular é o processo que ocorre devido ao movimento térmico ocasionado pelas colisões das moléculas no fluido e ao gradiente de concentração, devido ao movimento Browniano que tende a homogeneizar a concentração. Esse processo é regido pela primeira lei de Fick, em que o coeficiente de difusão do soluto na água é proporcional ao gradiente da concentração. Na maioria dos casos é desprezível em relação a convecção. Fisicamente este fenômeno sofre influência da tortuosidade do meio poroso e da umidade.

- O processo de dispersão mecânica é resultante da não uniformidade microscópica da velocidade da água nos poros do solo, difere da difusão pelos mecanismos de ação, porém tende a produzir um efeito análogo.

A difusão molecular e a dispersão mecânica podem ser combinadas em um único processo denominado de dispersão hidrodinâmica.

3.3.1 Equações de Transferência de Solutos

O transporte de solutos, em um meio poroso pode ser descrito através do modelo convecção-dispersão (CDE). A equação da conservação de massa, aplicada em um volume elementar representativo (VER), sem a interferência de fontes e sumidouros é dada por:

$$\frac{\partial j_s}{\partial z} = - \frac{\partial C_t}{\partial t} \quad (3.23)$$

em que C_t é a concentração total de soluto expressa em massa de soluto por volume de solução [$M.L^{-3}$], t é o tempo [T], J_s é o fluxo de massa convectivo-dispersivo [$L.T^{-1}$] e z é a profundidade [L]. Como $C_t = \theta C + \rho_s S$ a Equação (3.23) pode ser reescrita como:

$$\frac{\partial J_s}{\partial z} = \frac{\partial(\theta C + \rho_s S)}{\partial t} \quad (3.24)$$

em que θ é a umidade volumétrica [$L^3 \cdot L^{-3}$] e S é a fração do soluto adsorvida aos sólidos [$M \cdot M^{-1}$]. O fluxo de massa J_s é composto pelo fluxo convectivo J_c , e pelo fluxo dispersivo-difusivo J_D , dados por:

$$J_c = q \cdot C \quad (3.25)$$

$$J_D = -D\theta \cdot \frac{\partial C}{\partial z} \quad (3.26)$$

em que, D é o coeficiente de dispersão hidrodinâmica do soluto no meio poroso [$L^2 \cdot T^{-1}$]. Assim, o fluxo total de solutos pode ser descrito por:

$$J = qC - \theta D \frac{\partial C}{\partial z} \quad (3.27)$$

Igualando-se a derivada da Equação (3.27) em relação à z , com a Equação (3.24), obtém-se:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\rho_s}{\theta} \frac{\partial S}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \frac{q}{\theta} \frac{\partial C}{\partial z} \quad (3.28)$$

Após um rearranjo matemático a Equação (3.28), pode ser reescrita como:

$$R \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{P_e} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \frac{\partial C}{\partial z} \quad (3.29)$$

em que, R é o fator de retardo e P_e é o número de Péclet.

O coeficiente de dispersão hidrodinâmica varia praticamente de forma linear com a velocidade média da água nos poros, sendo o fator de proporcionalidade λ denominado de dispersividade. A dispersão é o processo responsável pelo espalhamento de um soluto no interior do solo, devido ao efeito conjugado da difusão e das diferenças da velocidade média da água nos poros. Segundo Fetter (1993), o processo de difusão molecular e de dispersão mecânica, quando combinados, definem o coeficiente de dispersão hidrodinâmica D que é representado pelas Equações (3.30) e (3.31):

$$D_L = D^* + \lambda_L v \quad (3.30)$$

$$D_T = D^* + \lambda_t v \quad (3.31)$$

em que, D_L é o coeficiente de dispersão hidrodinâmica longitudinal [$L^2 \cdot T^{-1}$] e D_T é o coeficiente de dispersão hidrodinâmica transversal [$L^2 \cdot T^{-1}$], D^* é o coeficiente de difusão molecular, o qual leva em consideração a tortuosidade do meio, v é a velocidade média da água no poros [$L \cdot T^{-1}$], dada por:

$$v = \frac{q}{\theta} \quad (3.32)$$

O número de Péclet (Pe) é um adimensional que determina qual mecanismo (convecção ou dispersão-difusão) domina o processo de transferência de solutos. Sua fórmula é dada por:

$$Pe = \frac{vL}{D} \quad (3.33)$$

em que, v é a velocidade média da água nos poros [$L \cdot T^{-1}$], L é o comprimento da coluna de solo, D é o coeficiente de dispersão hidrodinâmica [$L^2 \cdot T^{-1}$]. Para valores de $Pe > 10$, o transporte é predominantemente convectivo, já para $Pe < 10$ o transporte é dito difusivo.

O fator de retardo expressa a capacidade de um meio poroso em reter um soluto durante um processo de escoamento de uma solução. Seu valor depende das interações entre o soluto e a fase sólida do solo.

$$R = 1 + \frac{\rho_s K_D}{\theta} \quad (3.34)$$

em que, K_D é o coeficiente de partição solo-solução linear [$L^3 \cdot M^{-1}$], o qual estabelece a relação entre a massa de um soluto adsorvida num sólido e a massa dissolvida na água em contato com o mesmo. Com base nos valores de R , tem-se: $R > 1$ (Adsorção do soluto no solo); $R = 1$ (o soluto não interage com o solo); e $R < 1$ exclusão ou repulsão do soluto do solo.

O tempo adimensional (T) representa o comprimento médio do caminho percorrido pelo soluto no tempo do transporte convectivo:

$$T = \frac{qt_0}{\theta L} \quad (3.35)$$

Tempos característicos são tempos definidos a partir dos parâmetros de transporte de solutos, tais como: velocidade média da água nos poros (v) e coeficiente de dispersão hidrodinâmica (D). Dentre os tipos de tempos característicos, pode-se destacar o tempo convectivo médio que representa o tempo necessário para uma partícula de soluto percorrer a distância (L), se a convecção for predominante na direção do deslocamento. Sendo dado por:

$$t_{conv} = \frac{L}{v} \quad (3.36)$$

em que, L é o comprimento da coluna ou profundidade do perfil de solo estudado.

3.3.2 Modelos de Transferência de Solutos no Meio Poroso

Com o intuito de simplificar a caracterização dos parâmetros hidrodispersivos, faz-se necessário a exposição de algumas hipóteses com o objetivo de tornar possível a solução analítica da equação de transporte de solutos no meio poroso. Dentre elas, destacam-se: 1- Na escala macroscópica, a matriz sólida é indeformável, homogênea e isotrópica; 2- O escoamento é unidirecional (vertical); 3- O escoamento é isotérmico; 4- O soluto é miscível com a água; 5- A densidade de fluxo é constante; 6- A fase líquida é suposta contínua, umidade constante à saturação em água; 7-As variações de massa e da viscosidade da solução em função da concentração do soluto são desprezíveis; 8- A matriz sólida é praticamente inerte, não existindo interações químicas significativas entre a fase líquida e a fase sólida.

Essas hipóteses permitem uma aproximação satisfatória relacionada ao processo de transferência hidrodinâmica e hidrodispersiva, uma vez que a partir delas, consegue-se obter informações necessárias e significativas à análise e compreensão das transferências de água e solutos não-reativos, em um meio saturado, e a caracterização hidrodispersiva do solo em estudo. Para a formulação dos modelos de transferência de solutos no solo, é necessário fazer a distinção entre os tipos de concentração:

- a) A concentração de fluxo (C_f):

É caracterizada pela quantidade de massa de soluto que atravessa uma dada secção transversal num dado tempo, dividida pela quantidade de água que atravessa a mesma secção transversal durante o mesmo tempo, este tipo de concentração é dado por:

$$C_f = \frac{I_s}{q} \quad (3.37)$$

na qual, q é a densidade de fluxo de água [$L.T^{-1}$]. A concentração de fluxo é expressa em [$M.L^{-3}$].

b) A Concentração residente (C_r):

É caracterizada pela massa de soluto contida em um volume de solução de um VER de solo. A concentração residente $C_{r(z,t)}$ pode ser obtida experimentalmente, utilizando amostras de solo indeformadas de volumes conhecidos. Já a concentração de fluxo $C_{f(z,t)}$ pode ser obtida no efluente de uma coluna de solo ou lisímetro. Na equação (3.38), é mostrada a relação entre a concentração de fluxo e a concentração residente:

$$C_f = C_r - \frac{D}{v} \frac{\partial C_r}{\partial z} \quad (3.38)$$

3.3.2.1 Modelo Convecção Dispersão Simples (CDE)

A descrição do transporte de um soluto no solo (deslocamento unidirecional) em meio homogêneo, se faz tradicionalmente utilizando a forma diferencial da lei de conservação de massa. Para a condição particular de um meio poroso indeformável, com o fluxo de água em regime permanente, a equação unidimensional que descreve o transporte de um soluto se apresenta como:

$$\rho_s \frac{\partial S}{\partial t} + \theta \frac{\partial C}{\partial t} = \theta D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \theta \cdot v \frac{\partial C}{\partial x} + \sum_{j=1}^n \phi_j (C, S, \dots) \quad (3.39)$$

sendo C a concentração do soluto na solução [$M.L^{-3}$]; S a fração adsorvida [$M.M^{-1}$]; ρ_s é a massa específica aparente do solo $g.cm^{-3}$; D o coeficiente de dispersão hidrodinâmica [$L^2.T^{-1}$], t o tempo [T]; x a coordenada espacial [L], ϕ_j os termos de fonte e sumidouro [$M.L^{-3}.T^{-1}$], v é a velocidade média da solução [$L.T^{-1}$] e θ é a umidade volumétrica [$L^3.L^{-3}$]. Admitindo que a massa injetada é igual a massa recuperada, o termo ϕ_j é nulo. Se o soluto não interage com o meio, $\rho_s \frac{\partial S}{\partial t}$ também se anula.

3.3.2.2 Modelo CDE-Duas Regiões de Água (MIM)

Admitindo que o modelo de convecção-dispersão, CDE, possui duas regiões de água (móvel e imóvel) e considerando que a quantidade total de solutos em um volume elementar representativo (VER) é dividida entre as fases móvel e imóvel, pela conservação de massa pode-se definir que:

$$\theta C = \theta_m C_m + \theta_{im} C_{im} \quad (3.40)$$

na qual, os subscritos (*m*) e (*im*) referem-se as fases móvel e imóvel da água, respectivamente.

O modelo da distribuição contínua das velocidades nos poros é dividido em duas partes, uma em que a água esco a uma velocidade constante dentro de uma fração móvel de água (θ_m) e o restante da água é imóvel (θ_{im}), sendo a velocidade média de água móvel dada por:

$$v_m = \frac{q}{\theta_m} \quad (3.41)$$

sendo q a densidade de fluxo.

Deans (1963) e Coats e Smith (1964) foram os primeiros a considerar o efeito da água estagnada no transporte de solutos em meio poroso, podendo dessa forma representar as assimetrias nas curvas de eluição. Coats e Smith (1964) apresentaram uma equação de convecção-dispersão aplicando o conceito formulado por Deans (1963). A representação matemática do modelo é dada pela expressão:

$$\begin{aligned} f^* \rho_d \frac{\partial S_m}{\partial t} + (1 - f^*) \rho_d \frac{\partial S_{im}}{\partial t} + \theta_m \frac{\partial C_m}{\partial t} + \theta_{im} \frac{\partial C_{im}}{\partial t} \\ = \theta_m D_m \frac{\partial^2 C_m}{\partial x^2} + \theta_{im} D_{im} \frac{\partial^2 C_{im}}{\partial x^2} - \theta_m v_m \frac{\partial C_m}{\partial x} + \sum_{j=1}^n \phi(C, S, \dots) \end{aligned} \quad (3.42)$$

sendo f^* a fração da água móvel, e $(1 - f^*)$ a fração imóvel. Se o soluto é conservativo e não interativo as parcelas referentes a S_m , S_{im} e $\sum_{j=1}^n \phi(C, S, \dots)$ são nulas. Os parâmetros D_m e D_{im} [$L^2.T^{-1}$] da equação são os coeficientes de dispersão hidrodinâmica nas fases móvel e imóvel respectivamente. Na fase imóvel, considera-se que a dispersão mecânica é tão pequena que se pode admitir D_{im} igual a zero.

A troca de massa entre as frações móvel e imóvel se faz essencialmente por difusão molecular e é geralmente descrita por uma cinética de primeira ordem (Coats e Smith, 1964).

$$\theta_{im} \frac{\partial C_{im}}{\partial t} + \rho_s(1 - f^*) \frac{\partial S_{im}}{\partial t} = \alpha(C_m - C_{im}) \quad (3.43)$$

sendo α [T⁻¹] o coeficiente de transferência de massa entre as duas frações de água; sua determinação é extremamente complexa, pelo fato de depender de vários parâmetros.

3.3.2.3 Modelo CDE-Dois Sítios de Sorção

Quando o soluto interage com a matriz sólida do solo, essa interação pode se dar de forma instantânea ou não, e é representada pelo parâmetro (f), que representa a fração de sítios de sorção para a qual o equilíbrio é instantâneo com a fase móvel líquida e $(1 - f)$ que representa a fração de sítios de sorção para a qual o equilíbrio só ocorre ao longo do tempo (cinética de sorção).

No modelo CDE-2 Sítios de Sorção, a interação solo-solução conceitualmente ocorre em dois tipos de sítios de sorção S_1 e S_2 sendo:

$$S_1 = fK_D C \quad (3.44)$$

$$S_2 = (1 - f)K_D C \quad (3.45)$$

$$S = S_1 + S_2 = K_D C \quad (3.46)$$

sendo, C a concentração do soluto na solução [M.L⁻³], S é a fração adsorvida; S_1 é a fração sorvida pelos sítios em equilíbrio (no domínio de sorção instantânea) [M.M⁻¹]; S_2 é a fração sorvida pelos sítios cinéticos de sorção e f é a fração de sítios de sorção para a qual o equilíbrio é instantâneo.

Supondo que o equilíbrio seja instantâneo, tem-se:

$$\frac{\partial S_1}{\partial t} = fK_D \frac{\partial C}{\partial t} \quad (3.47)$$

Introduzindo uma cinética de primeira ordem reversível para o sítio de sorção S_2 :

$$\frac{\partial S_2}{\partial t} = \alpha[(1 - f)K_D C - S_2] \quad (3.48)$$

sendo: α [T^{-1}] o coeficiente de transferência de massa entre os dois sítios.

Admitindo regime hidrodinâmico estacionário em meio homogêneo, e supondo que o soluto pode se transformar ou degradar, a equação de conservação de massa incluindo os termos S_1 e S_2 na equação CDE (Equação 3.39) é dada por:

$$\rho_d \frac{\partial S_1}{\partial t} + \rho_d \frac{\partial S_2}{\partial t} + \theta \frac{\partial C}{\partial t} = \theta D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \theta v \frac{\partial C}{\partial x} + \sum_{j=1} \Phi_j \quad (3.49)$$

Substituindo a equação (3.47) na equação (3.49), o modelo CDE-2 Sítios de Sorção é representado por:

$$\left(1 + \frac{f\rho_d k_D}{\theta}\right) \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\rho_d}{\theta} \frac{\partial S_2}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} + \sum_{j=1} \Phi_j \quad (3.50)$$

3.3.2.4 Equações de Transporte Adimensionais

Se aplicarmos os parâmetros adimensionais listados na Tabela (1), os modelos CDE-2 Sítios de Sorção e CDE-MIM se reduzem à mesma forma adimensional

Tabela 1 - Parâmetros adimensionalizados

Parâmetros	Modelos	
	CDE-2 Sítios Sorção	CDE-MIM
T	$\frac{vt}{l}$	$\frac{vt}{l}$
Z	$\frac{x}{l}$	$\frac{x}{l}$
Pe	$\frac{vl}{D}$	$\frac{v_m l}{D_m} = \frac{vl}{D}$
R	$1 + \frac{\rho_d k_D}{\theta}$	$1 + \frac{\rho_d k_D}{\theta}$
β	$\frac{\theta + \rho_d f k_D}{\theta + \rho_d k_D}$	$\frac{\theta_m + \rho_d f k_D}{\theta + \rho_d k_D}$
ω	$\frac{\alpha(1 - \beta)RL}{v}$	$\frac{\alpha l}{\theta v}$

$$\begin{array}{ccc}
 C_1 & \frac{C}{C_0} & \frac{C_m}{C_0} \\
 C_2 & \frac{S_2}{(1-f)k_D C_0} & \frac{C_{im}}{C_0} \\
 \mu_l & \frac{L(\theta\mu_l + f\rho_d k_D \mu_{s,e})}{\theta_v} & \frac{L(\theta_m \mu_{l,m} + f\rho_d k_D \mu_{s,m})}{\theta_v}
 \end{array}$$

sendo l o comprimento da coluna; C_0 a concentração inicial aplicada e μ é a taxa de decaimento de primeira ordem. O sub-escrito (l) se refere à fase líquida; (s, e) a fase adsorvida em equilíbrio; (l, m) fase líquida móvel e (s, m) fase sólida móvel.

As Equações (3.42) e (3.50) na forma adimensionalizadas ficam:

$$\beta R \frac{\partial C_1}{\partial T} + (1-f)R \frac{\partial C_2}{\partial T} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 C_1}{\partial Z^2} - \frac{\partial C_1}{\partial Z} \quad (3.51)$$

As equações envolvendo cinética de troca Equações (3.43) e (3.48):

$$(1-\beta)R \frac{\partial C_2}{\partial T} = \omega(C_1 - C_2) \quad (3.52)$$

sendo β coeficiente de partição, T o tempo adimensionalizado, Z coordenada espacial adimensionalizada, C_1 e C_2 concentração adimensionalizada nas fases móvel e imóvel (modelo MIM) ou nos dois sítios de sorção (instantâneo ou cinético) respectivamente, R o fator de retardo, ω o coeficiente de Damköler, Pe o número de Péclet.

As condições de contorno para (3.51) são:

Condição inicial:

$$C_1(z, 0) = C_2(z, 0) = 0 \quad (3.53)$$

Condição de Contorno

$$-\frac{1}{Pe} \frac{\partial C_1}{\partial z} + C_1 = \begin{cases} 1 & \text{para } 0 < T \leq T_0 \\ 0 & \text{para } T > T_0 \end{cases} \quad (3.54)$$

$$\frac{\partial c_1(L,T)}{\partial z} \xrightarrow{\infty} = \frac{\partial c_2(L,T)}{\partial z} \xrightarrow{\infty} = 0 \quad (3.55)$$

3.4 RADAR DE PENETRAÇÃO DO SOLO (*GROUND PENETRATION RADAR – GPR*)

O Radar de Penetração do Solo é um método geofísico de superfícies que fornece informações sobre algumas propriedades físicas do subsolo, sem a necessidade de escavações ou sondagem. Normalmente utiliza ondas eletromagnéticas de alta frequências para mapear estruturas e feições geológicas rasas do subsolo ou ainda localizar objetos enterrados

3.4.1 Princípio de Operação

Basicamente a técnica GPR tem como princípio de funcionamento a geração, emissão e recepção de um pulso eletromagnético de elevada frequência via antena e por um sistema de cabos e vídeo (NEAL, 2004). A gama de frequências utilizadas no GPR pode variar de algumas dezenas de MHz até o GHz. As ondas eletromagnéticas propagadas na formação geológica são registradas por uma antena receptora. A distância que separa a antena emissora da antena receptora varia de alguns centímetros a vários metros. A aquisição de dados pode ser feita por vários métodos. No entanto, a prática mais comum é a seção de deslocamento constante, obtida movimentando as antenas emissoras e receptoras ao longo de uma linha, mantendo sempre entre as antenas uma distância constante.

O sistema radar emite uma série de pulsos eletromagnéticos a partir da antena emissora, que se propaga no subsolo, e ao encontrar diferentes interfaces é parcialmente refletida e volta para a superfície. O tempo de ida e volta entre as duas antenas é da ordem de nanosegundos.

A profundidade de investigação e a resolução vertical dependem da natureza do terreno encontrado e, principalmente, da potência da antena emissora e da frequência central de impulsão da onda eletromagnética emitida. As condições iniciais de umidade do subsolo também influenciam, uma vez que um aumento do conteúdo de água no solo diminui a velocidade propagação da onda eletromagnética, a resolução e a profundidade máxima de penetração da onda eletromagnética (SLOWIK, 2012).

A resolução vertical é considerada como um quarto do comprimento de onda. Assim, uma frequência elevada apresenta maior resolução e menor profundidade de penetração. A escolha da antena emissora é em função da profundidade de penetração e da resolução vertical desejada. O aumento da voltagem e da potência da antena emissora favorece a penetração.

3.4.2 Teoria da Propagação da Onda Eletromagnética

Com o objetivo de caracterizar o comportamento dos materiais com relação aos fenômenos eletromagnéticos, três propriedades eletromagnéticas fundamentais do meio são utilizados: a permeabilidade magnética, a condutividade elétrica e permissividade dielétrica. Para um meio isotrópico, na ausência de um momento magnético permanente, a indução eletromagnética é escrita como:

$$\vec{B} = \mu^* \vec{H} \quad (3.56)$$

onde B é a indução magnética, H é o campo magnético do meio de propagação e μ^* é a permeabilidade magnética do meio de propagação. A indução total pode ser reescrita como:

$$\vec{B} = \mu_o (\vec{H} + \vec{M}) \quad (3.57)$$

$$\vec{B} = \mu_o (1 + \chi_m) \vec{H} \quad (3.58)$$

onde μ_o é a permeabilidade magnética do vácuo, χ_m é a susceptibilidade magnética e M é a imantação (magnetização induzida). Para a maioria das rochas, a susceptibilidade magnética não constitui um critério de diferenciação. No entanto, alguns materiais como (magnetita, hematita) possuem uma susceptibilidade magnética não desprezível, ou são encontrados em quantidades muito pequenas nos meios onde a utilização do GPR é recomendada.

Outra equação de Maxwell é para a condutividade elétrica. Na realidade, o movimento de cargas livres em um meio produz uma corrente de condução. Esse fenômeno é descrito pela lei de Ohm:

$$\vec{J}_c = \sigma \vec{E} \quad (3.59)$$

onde, J_c é a densidade de corrente, E é o campo elétrico e σ é a condutividade elétrica.

Em geral, a condutividade das rochas perfeitamente secas é próxima ou praticamente a mesma as da matriz das rochas. Uma exceção deve ser dada àquelas que possuem elevado teor de óxidos. Além disso, com a presença de solução nos poros e nas fissuras das rochas, a condutividade ocorre devido ao deslocamento de íons (condução do tipo eletrolítica). Em

resumo, nos meios geológicos, a condutividade é um parâmetro que possui ordens de grandeza variando entre 10^{-5} a 1 S/m.

3.4.2.1 Propagação e Difusão da Onda Eletromagnética

As equações de Maxwell conduzem a uma equação de propagação de uma onda eletromagnética (ANNAN, 2009). As equações de Maxwell são resumidas nas quatro a seguir:

$$\text{rot}\vec{E} = -\frac{\partial\vec{B}}{\partial t} \quad (3.60)$$

$$\text{div}\vec{D} = \rho_l \quad (3.61)$$

$$\text{rot}\vec{H} = J_c + \frac{\partial\vec{D}}{\partial t} \quad (3.62)$$

$$\text{div}\vec{B} = 0 \quad (3.63)$$

Para um meio isotrópico e homogêneo, o campo elétrico E associado a propagação de uma onda plana.

$$\nabla^2\vec{E} = \mu\sigma\frac{\delta\vec{E}}{\delta t} + \mu\epsilon\frac{\delta^2\vec{E}}{\delta t^2} \quad (3.64)$$

Essa equação também é válida para o campo de indução magnética B ($\vec{B} = \mu^*\vec{H}$). As constantes de proporcionalidade ϵ , μ^* e σ representa a permissividade dielétrica, e a permeabilidade magnética e a condutividade elétrica do meio. Para essas constantes de proporcionalidade temos.

$$\epsilon = \epsilon_0\epsilon_r \text{ e } \mu^* = \mu_0\mu_r \quad (3.65)$$

As constantes ϵ_r e μ_r são respectivamente a permissividade dielétrica relativa e a permeabilidade magnética relativa. As constantes ϵ_0 e μ_0 são respectivamente a permissividade dielétrica e a permeabilidade magnética do ar. Uma onda eletromagnética se propaga no ar com uma velocidade c de 3×10^8 m/s. O membro direito da equação é composto de dois termos, o primeiro é um termo de difusão, o segundo é um termo de propagação. Uma solução da equação, tomando como referência a direção z .

$$E(z, t) = E_0 e^{-\alpha z} e^{i(\omega t - \beta z)} \quad (3.66)$$

Esta é uma expressão de uma onda monocromática de pulsação ω^* se propagando na direção z com a velocidade $v = \omega^*/\beta^*$ com um coeficiente de atenuação. A combinação das equações anteriores permite estabelecer a relação de dispersão regida pela seguinte equação:

$$(\alpha^* + i\beta^*)^2 = i\mu\sigma\omega - \mu\epsilon\omega^2 \quad (3.67)$$

Nessa relação, a parte real se refere ao fenômeno de propagação e a parte imaginária ao fenômeno de difusão. Os dois fenômenos ocorrem simultaneamente, podendo-se privilegiar a propagação ou a difusão, em função das frequências escolhidas. Nas prospecções com o GPR, a escolha de frequências elevadas (ω^*) favorece a ocorrência do fenômeno de propagação.

$$\omega \gg \sigma/\epsilon \quad (3.68)$$

Para esse caso, as constantes de atenuação α^* e β^* são aproximadas a partir das relações apresentadas nas Equações (3.69) e (3.70).

$$\beta^* \approx \frac{\omega}{c} \sqrt{\mu\epsilon c^2} \quad (3.69)$$

$$\alpha^* \approx \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon\mu c^2}{2} \frac{1}{2} \left(\frac{\sigma}{\epsilon\omega}\right)^2} \quad (3.70)$$

Excetuando-se os materiais com elevado teor de ferro, a quantidade $\epsilon\mu^*c^2$ é próxima da permissividade dielétrica relativa ϵ_r . Além disso, a velocidade de propagação da onda eletromagnética pode ser aproximada através da expressão que demonstra que a permissividade do material influencia na atenuação do sinal eletromagnético e simultaneamente na velocidade de propagação. Na Equação (3.71), c é a velocidade da onda eletromagnética no vácuo que vale 0,3m/ns:

$$v = \frac{c}{\sqrt{\epsilon_r}} \quad (3.71)$$

3.4.2.2 Reflexão da Onda Eletromagnética nas Interfaces do Subsolo

Ocorre reflexão da onda eletromagnética no momento em que a EM passa numa interface onde existe um contraste da permissividade dielétrica (dois matérias com propriedades dielétricas diferentes). Nesse caso, é possível calcular o índice de reflexão, que é um índice dependente da impedância eletromagnética, calculados a partir de:

$$Z = \left(\frac{\mu_0 \mu_r}{\epsilon_0 \epsilon_r} \right)^{\frac{1}{2}} \approx \left(\frac{\mu_0}{\epsilon_0 \epsilon_r} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.72)$$

Assim, o coeficiente de reflexão, entre dois meios de índice i e $i+1$ é calculado pela Equação (73).

$$r_{i,i+1} = \frac{Z_{i+1} - Z_i}{Z_{i+1} + Z_i} \approx \frac{\sqrt{\epsilon_i} - \sqrt{\epsilon_{i+1}}}{\sqrt{\epsilon_i} + \sqrt{\epsilon_{i+1}}} \quad (3.73)$$

Dessa maneira, fica evidente o efeito das propriedades dielétricas do terreno no fenômeno de reflexão e atenuação da onda eletromagnética.

3.4.3 Aquisição e Tratamento de Imagens do GPR

As imagens brutas obtidas com o GPR necessitam da aplicação de uma série de tratamentos e processos básicos com o objetivo de auxiliar o usuário a melhor interpretar o perfil geológico representado nas imagens. Alguns tratamentos são obrigatórios, no entanto, após terminar os tratamentos básicos, tratamentos adicionais podem ser realizados à escolha do usuário.

O critério de escolha de um tratamento adicional é subjetivo e depende apenas da possibilidade do usuário interpretar o sinal observado. Os processos de tratamento corrigem erros inerentes ao processo de aquisição ou reestabelecem a potência do sinal a uma condição mais próxima possível do momento de sua obtenção. Alguns tipos mais comuns de incertezas que são inerentes ao processo de obtenção da imagem GPR são as variações na velocidade do conjunto operador/equipamento, interferências de sinais de telefones, umidade do subsolo e etc.

Uma recomendação básica é que durante o processo de aquisição, o cabo que liga o sistema de vídeo e antena seja mantido o mais retilíneo possível. Na verdade, atenção deve ser dada para que o cabo não fique em cima da antena de modo a não gerar interferências.

Várias maneiras de aquisição de imagens podem ser definidas em função da orientação e da posição relativa das antenas. Para o caso de estudos de depósitos sedimentares, dois tipos de aquisição são mais utilizados. A aquisição em modo de reflexão (Offset Constante) e a aquisição em modo CMP (Common Mid-Point).

A aquisição em modo reflexão é a mais utilizada nas prospecções com o GPR com o objetivo de obtenção de imagem da subsuperfície. No modo reflexão, o espaçamento entre a antena emissora e a antena receptora é fixo. O radar posicionado na superfície é movimentado ao longo de um eixo horizontal. As ondas emitidas vão sendo refletidas na interface que separa dois meios de propriedades eletromagnéticas diferentes, ou sendo difratadas por objetos de pequenos tamanhos quando comparados ao comprimento de onda do sinal incidente.

O caso onde a distância entre as antenas emissora e receptoras é variável é denominado de aquisição do tipo CMP (Ponto Médio Comum) ou (Offset Variável). As antenas emisoras e receptoras são espaçadas continuamente a intervalos constantes em torno de um ponto médio comum. As reflexões em uma interface geram semi-hiperboles e a modelagem dessas semi-hiperboles permitem encontrar a profundidade da interface e principalmente a velocidade de propagação das ondas eletromagnéticas entre a superfície e as interfaces.

3.4.4 Limitações da metodologia do GPR

O GPR apresenta uma série de limitações relacionadas principalmente a resolução e a profundidade de penetração da antena. Um meio condutor atenua a energia emitida de maneira mais rápida, reduzindo então a profundidade de investigação. Por exemplo, em regiões onde as formações argilosas ou formações com elevado teor de óxido de ferro são predominantes, existem dificuldades elevadas de aplicação da técnica do GPR. Assim, a adoção de uma metodologia baseada no GPR para determinar as heterogeneidades da zona não saturada em regiões onde sabe-se da existência de grandes bolsões de argila pode conduzir a erros e incertezas além dos já existentes com GPR.

Um meio com uma permitividade dielétrica elevada é menos favorável a propagação de ondas eletromagnéticas que um meio que possui uma permitividade mais baixa. A atenuação do sinal GPR é inversamente proporcional a resistência elétrica do material (ASPRION e AIGNER, 1997).

Variações laterais e verticais das velocidades de propagação das ondas eletromagnéticas se apresentam com uma limitação do método. A análise de seções GPR ocorre em imagens onde a escala vertical é uma escala de tempo duplo, correspondendo ao tempo de ida e volta de uma onda entre as antenas na superfície e as interfaces entre meios de propriedades eletromagnéticas diferentes. A obtenção de uma seção radar com uma escala vertical de profundidade (escala métrica) se faz a partir do conhecimento do perfil de velocidade de propagação das ondas eletromagnéticas no meio investigado. A dificuldade da conversão do tempo duplo (ida-volta da EM) em profundidade real é complexa pelo fato que a relação tempo duplo e profundidade não é linear.

A presença do lençol freático nos depósitos estudados gera um forte contraste entre velocidade de propagação na zona não saturada e a velocidade de propagação drasticamente mais baixa na zona saturada. Isso ocorre devido à forte permitividade dielétrica da água. As variações laterais são ligadas a heterogeneidade sedimentar do depósito, resultando em variações significativas da porosidade e da umidade em partículas finas. Assim, incertezas na estimativa do lençol freático devem ser levadas em consideração quando se dispõe apenas do equipamento como o GPR.

3.5 HETEROGENEIDADE ESTRUTURAL DO SOLO

3.5.1 Definição de Heterogeneidade

A definição de heterogeneidade do solo está associada com as variações na granulometria, porosidade, mineralogia, textura litológica, propriedades hidrodinâmicas e estrutura do solo (EATON, 2006). Segundo Coutinho (2016), as heterogeneidades estruturais do solo podem ser classificadas em duas categorias, a heterogeneidade natural e artificial.

Heterogeneidade natural do solo ocorrem em formações ou depósitos de sedimentos geológicos naturais. Provenientes dos mais variados mecanismos de formação como erosão, intemperismo físico, químico, processos de deposição, transporte e sedimentação.

A heterogeneidade artificial, é a manipulação de camadas estratigráficas sobrepostas com um fim específico aplicado nas engenharias. Trincheiras de infiltração e pavimentos permeáveis, são exemplos onde são encontradas a heterogeneidade estrutural artificial, atuando com o objetivo de incrementar a taxa de infiltração das águas pluviais, evitando assim o escoamento superficial. A heterogeneidade artificial é aquela imposta pelo homem com o objetivo relacionado a melhoria da capacidade de drenagem, resistência mecânica e etc.

Em sedimentologia a heterogeneidade natural é considerada a partir da identificação das litofácies. Goutaland et al. (2008) definem as litofácies como estruturas ou camadas geológicas oriundas do mesmo processo de formação ou mesma assinatura geológica, formados por um mesmo processo de depósito e transporte. As litofácies basicamente são traduzidas pela curva granulométrica e pela estrutura de sedimentos (MIALL, 1985).

3.5.2 Impacto das Heterogeneidades nos Processos de Fluxo

Normalmente estruturas geológicas com o mesmo processo de formação apresentam comportamentos hidráulicos semelhantes, porém, a sobreposição de duas estruturas com assinatura geológicas distintas pode levar a desvios de fluxos principalmente em suas interfaces.

Na prática é deste modo que a heterogeneidade estrutural gera influência nos processos de fluxo. Isso revela a necessidade da compreensão do papel das interfaces das litofácies sobrepostas em um perfil de solo altamente heterogêneo, principalmente na zona não saturada do solo.

Autores como Anderson (1989), demonstraram que as características de sedimentos, tais como a distribuição de tamanho de grão e a textura podem ser diretamente ligadas às propriedades hidrodinâmicas. Por exemplo, Heinz e Aigner (2003) relatam que distribuição espacial das litofácies tem influência direta sobre a distribuição de condutividade hidráulica.

Independente da natureza da heterogeneidade, este normalmente resulta em uma variabilidade espacial da estrutura do solo gerando um perfil com diferentes propriedades hidráulicas. Para considerar os processos de transferência em um subsolo heterogêneo é necessário caracterizar hidráulicamente cada litofácies. A associação de parâmetros hidráulicos as litofácies resultam no conceito de hidrofácies.

Desta forma a heterogeneidade do solo é responsável por dificultar a previsão do destino de solutos no subsolo, por exemplo, vários resultados demonstram que a heterogeneidade pode provocar uma aceleração no transporte de água e poluentes do que seria esperado em relação a matriz do solo. A aceleração dos fluxos da zona não saturada está intimamente associada ao escoamento por caminhos preferências em solos heterogêneos (SLIMENE et al., 2015)

Segundo, Allaire *et al.* (2009) a heterogeneidade do solo é responsável pela dificuldade em prever a circulação de massa (sólidos, líquidos e gases) em situações de campo na maioria das escalas. A hipótese que o escoamento na zona não saturada ocorre de uma maneira uniforme no perfil do solo heterogêneo é praticamente nula. Autores como Klingbeil et al. (1999); Bien et al. (2013); Prédélus et al. (2015), ressaltam que a compreensão do modo como as

heterogeneidades afetam os mecanismos de transferência são necessários para preservar os recursos hídricos. A heterogeneidade do solo pode comprometer estimativas de parâmetros importantes do ciclo hidrológico como a recarga e a contaminação dos aquíferos. Winiarski et al. (2013) demonstraram que a heterogeneidade de um depósito de sedimentos na escala métrica teve um impacto sobre os fluxos não saturados abaixo de uma bacia de infiltração de águas pluviais.

Vários autores como Goutaland et al. (2008) e Winiarski et al. (2013) propuseram metodologias para caracterizar os fluxos de água e contaminantes em meio altamente heterogêneos como depósitos aluvionares. Esses mesmos autores utilizaram experimentos de infiltração para estipular as propriedades hidráulicas das litofácies. Winiarski et al. (2013) realizaram uma modelagem de fluxo com as propriedades hidrodispersivas de cada litofácies para prever a transferência de poluentes no mesmo depósito aluvionar. Goutaland et al. (2008) desenvolveram uma abordagem baseada no uso do radar de penetração do solo (GPR) para detecção de unidades estruturais sedimentares, os radargramas permitiram construir um modelo de distribuição de litofácies.

Coutinho et al. (2015) com o objetivo de caracterizar o impacto da heterogeneidade do solo utiliza a caracterização sedimentológica realizada previamente por Goutaland et al. (2008) e Winiarski et al. (2013) para realizar uma modelagem dos fluxos no subsolo para vários casos de estudo, incluindo drenagem e infiltração de água durante alguns eventos de precipitação. Slimene et al. (2015) realizaram modelagem numérica da transferência de solutos na escala de trincheiras com o intuito de caracterizar o efeito da heterogeneidade, os autores observaram que a heterogeneidade impacta claramente no processo de transferência de solutos na zona não saturada.

A formação de escoamento ou fluxos preferenciais na zona não saturada do solo é um dos principais impactos da heterogeneidade no fluxo da zona não saturada. A formação desse tipo de escoamento ocorre devido aos diferentes parâmetros hidrodinâmicos das camadas heterogêneas que compõe um perfil do solo. Os fluxos preferenciais ganharam destaque nos últimos anos e houveram vários estudos sobre os fluxos preferenciais em solos durante os últimos 30 anos (KUNG, 1990; ABDOU e FLURY et al., 2004; CLOTHIER et al., 2008; WINIARSKI et al., 2013; COUTINHO et al., 2015). Os fluxos preferenciais são agora rotineiramente incluídos em modelos que preveem água, solutos e transporte de partículas em solos (SIMUNEK et al., 2003).

Um dos principais efeitos dos fluxos preferenciais é possibilidade de acelerar o escoamento na zona não saturada (LIN, 2010). Segundo, Alfnes et al. (2004) os fluxos

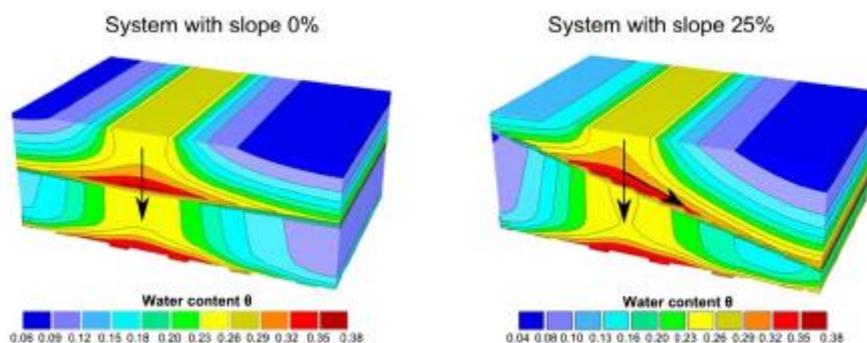
preferenciais podem ser resultado de barreiras hidráulicas, barreiras capilares ou da anisotropia na intra-camada. Uma **barreira hidráulica** é formada quando a condutividade hidráulica efetiva de uma camada de textura fina, é menor do que a taxa de fluxo através de uma camada grosseira sobreposta. Se a camada de textura fina está acima da camada grossa, uma **barreira capilar** desenvolve-se quando o potencial matricial na interface textural, é tão baixo que a água não pode entrar na textura grossa (WALTER et al., 2000). A terceira explicação sugerida, a **anisotropia** dentro as camadas, descreve a variação direcional da condutividade hidráulica devido à segregação e distribuição das partículas resultante dos processos de deposição do sedimento (STORMONT, 1995). Esforços tem se concentrado em caracterizar a barreira capilar efetiva e expressões analíticas tem sido desenvolvidas para o determinar comprimento dos desvios do escoamento e encontrar as combinações texturais que contribuem para a eficácia do desvio capilar (ALFNES et al. 2004).

Abdou e Flury (2004) realizaram a comparação de estruturas heterogêneas em lisímetros de drenagem livre e solos naturais avaliando o fluxo de água e o transporte de solutos. Alfnes et al. (2004) que barreiras de fluxo na zona não saturada podem aumentar o risco de contaminação das águas subterrâneas através da canalização de escoamento de água ao longo da estrutura das camadas em declive. Destacando a anisotropia entre camadas influenciou significativamente na canalização dos fluxos.

Winiarski et al. (2013) enfatizam a presença de diferentes tipos de fluxo preferencial devido a presença de barreiras capilares e canalização de fluxo, o que pode ser responsável pelo aumento da transferência de poluentes. Uma análise sensível que combina a distribuição de litofácies, a umidade inicial do solo e propriedades hidráulicas não saturadas, permite melhorar a compreensão do desenvolvimento dos fluxos preferenciais em toda a zona não saturada debaixo de uma bacia de infiltração.

A evolução dos fluxos preferenciais depende da heterogeneidade da textura e da estrutura do solo e do regime de umidade do solo. Prédélus et al. (2015) verificaram experimentalmente o transporte de nanopartículas em litofácies características da geologia flúvioglacial, a litofácies *S-x* (areia grossa e granulometria uniforme) e *Gcm,b* (cascalho arenoso de granulometria bimodal). O efeito da geometria das litofácies, isto é, configuração horizontal ou inclinada é apresentado na Figura (3). Os autores verificaram o efeito do fluxo preferencial gerado pela mudança da geometria das litofácies e pelo efeito da barreira capilar.

Figura 3 - Fluxo preferencial observado em lisímetro de drenagem. O efeito da geometria da estratificação para litofácies características da geologia fluvioglacial



Fonte: Prédélus et al. (2015)

3.5.3 Transferência de Contaminante em Meio Heterogêneo

Recentemente várias pesquisas foram conduzidas com o intuito de melhorar a compreensão do impacto da heterogeneidade no transporte de contaminantes da zona não saturada, esse é um processo chave para a preservação dos recursos hídricos subterrâneos.

Winiarski et al. (2003) demonstraram com ajuda de simulações numéricas que a heterogeneidade sedimentar natural de um depósito de sedimentos glaciofluvial na escala métrica, impactou nos fluxos não saturados em uma bacia de infiltração, resultando no acúmulo preferencial de poluentes em determinadas litofácies. Alfnes et al. (2004) analisaram o efeito de uma barreira de fluxo na transferência de água e no avanço de uma pluma de contaminação, visando compreender a ocorrência de um fluxo preferencial e a sua contribuição no transporte de poluentes.

Slimene et al. (2015) estudaram um depósito de sedimentos com quatro litofácies contrastantes, visando estudar o impacto da heterogeneidade litológica nos fluxos de água e transporte de contaminantes. Como resultado foi observado a existência de fluxos preferenciais associados a heterogeneidade do depósito, aumentando a velocidade de transporte dos solutos e diminuindo a capacidade de retenção do solo. Sidoli et al. (2016) realizaram a caracterização hidrodispersiva de duas litofácies de um depósito aluvionar na escala de laboratório.

Recentemente algumas pesquisas de investigação dos processos de fluxos em meio heterogêneo são conduzidas com condições controladas em laboratório. Para isso são utilizados grandes lisímetros. Bien et al. (2013) investigaram o efeito combinado de fatores (infiltração, barreira de fluxo e camadas em declive) que geram fluxos preferenciais na transferência de poluentes na zona não saturada na escala lisimétrica. Prédélus et al. (2015) utilizando um

lisímetro (LUGH) demonstram que a barreira capilar influenciou não só no fluxo de água através da percolação como no transporte de nanopartículas, identificando que o fenômeno se intensifica na interface entre os dois materiais de características texturais distintas.

Experimentações visando compreender os impactos da heterogeneidade no transporte de fluxo também foram conduzidos na escala de campo, por exemplo, Heilig et al. (2003) estudaram o efeito de barreiras capilares no transporte de solutos provocadas pela deposição camadas de textura fina sobre camadas grossas foram estudadas em campo, onde foi observado desvios e fluxos laterais.

3.5.4 Escala das Heterogeneidades

Alguns autores demonstraram que as estruturas de sedimentos influenciam significativamente nos fluxos na zona não saturada através de uma ampla gama de escalas (BITEMAN et al., 2004). É recomendável que para cada investigação que se está conduzindo, uma escala específica seja adotada. Segundo Klingbeil et al. (1999) as heterogeneidades sedimentológicas são classificadas nas seguintes escalas: gigoscópica, megoscópica, intermediária ou mesoscópica, macroscópica e microscópica.

Na etapa da zona não saturada do ciclo hidrológico, alguns fenômenos de interesse ocorrem simultaneamente. E por exemplo, os termos microscópica e macroscópica são rótulos convenientes que servem para indicar a relação entre duas escalas de observação diferentes dos fenômenos de interesse (WOOD, 2009).

As escalas podem hierarquizar os processos indicando qual dos processos é o mais significativo para um fenômeno de fluxo. Por exemplo, trabalhos visando investigar a contaminação de aquíferos, modelagens de escoamento de aquíferos ou estudos que envolvem uma bacia hidrográfica é a escala gigoscópica que deve ser adotada. O estudo envolvendo o efeito da heterogeneidade estrutural de um depósito de sedimentos normalmente é abordada pela escala mesoscópica. O escoamento que ocorre nos interstícios dos poros de um torrão de solo é a escala microscópica. Em estudos conduzidos na escala gigoscópica, os fluxos que ocorrem na escala microscópica não podem ser desprezados.

Alguns autores como Galloway & Hobday (1996) destacam a importância da avaliação das heterogeneidades em depósitos sedimentares em diferentes escalas, visando a redução das incertezas na previsão dos fluxos em reservatórios.

3.5.5 Determinação da Heterogeneidade

A determinação das heterogeneidades pode ser conduzida por métodos de natureza destrutiva, não destrutiva, diretos e indiretos.

As escavações de trincheiras são um dos exemplos mais clássicos dos métodos de natureza destrutiva. A vantagem dos métodos destrutivos é a possibilidade de observar presencialmente as heterogeneidades do solo e identificar informações pontuais do perfil. A desvantagem é que as informações obtidas através de observação direta não podem ser extrapoladas para maiores distâncias. É possível também realizar a verificação de características como granulometria, densidade do solo, densidade das partículas, fraturas, aparecimento de um novo horizonte ou a continuidade de uma estratificação (COUTINHO, 2015)

Dentre os métodos não destrutivos mais utilizados pode se destacar o GPR (Ground Penetration Radar), o ERT (Electrical Resistance Tomography) e os métodos sísmicos (sísmica reflexão sísmica refração e sísmica reflexão de alta resolução). A escolha do método ideal depende principalmente do problema que se deseja resolver e de aspectos como a escala de observação, resolução desejada e precisão da informação, a limitação de cada método pode ser determinante na escolha.

Dentre os métodos eletromagnéticos, o GPR (*Ground Penetration Radar*) possui grande aplicação em investigações do subsolo, sendo um método com uma enorme potencialidade para as aplicações relacionadas à física do solo e hidrogeologia. É possível definir o método do radar de penetração no solo (GPR) como uma ferramenta geofísica, não invasiva, projetada para fornecer imagens do subsolo a partir da superfície.

Esse método é reconhecido como uma das técnicas mais eficientes para visualizar as problemáticas do subsolo (MAURY; BALAJI et al., 2015). Essa tecnologia é utilizada em muitas aplicações arqueológicas, geológicas, em engenharia civil e ambientais, sendo uma importante ferramenta de investigação do subsolo (JOL, 2009; FORTE; PIPAN, 2017). Autores como Evangelista et al. (2017) ressaltam que técnica GPR é a ferramenta geofísica mais avançada que fornece mapeamento de alta resolução de estruturas geológicas e da estratigrafia do subsolo. Por exemplo, Yalciner et al. (2013) destacam que essa ferramenta é crucial para demarcar a geometria dos aquíferos.

O radar de penetração no solo opera transmitindo pulsos por radiofrequência de energia eletromagnética no subsolo. Essas ondas de energia eletromagnética se propagam pelo solo até que colidem com uma camada ou objeto com propriedades dielétricas contrastantes. Os

contrastes das propriedades dielétricas fazem com que uma parte da energia eletromagnética transmitida, seja refletida de volta para a antena.

A quantidade de energia que é refletida por uma interface depende do contraste na permissividade dielétrica relativa de duas camadas. Limites abruptos que separam materiais contrastantes refletem mais energia do que limites graduais que separam camadas com permissividade elétrica similares. O GPR é um sistema que mede o tempo de viagem de pulso eletromagnético para viajar de uma antena para uma interface (por exemplo, lençol freático, horizonte do solo, camada estratigráfica) até retorna a antena receptora. Normalmente, o GPR produz um registro de tempo-distância do subsolo. A escala horizontal é uma escala de distância baseada na velocidade do avanço da antena na superfície do solo. A escala vertical representa o tempo de percurso do pulso do radar no subsolo.

Recentemente ocorreram avanços nos projetos de GPR e os equipamentos reduziram de tamanho, e os custos do sistema ficaram mais acessíveis, facilitando as pesquisas. Existem várias antenas disponíveis, cada uma adequada para aplicações específicas. Antenas de baixa frequência (10 a 300 MHz) fornecem maiores profundidades de penetração, porém são mais pobres em resolução do que antenas de 400 a 900 MHz. Desenvolvimentos recentes dos softwares de processamento das imagens permitiram o aprimoramento do sinal, o que melhorou muito o reconhecimento das estruturas, facilitando assim as interpretações.

Existem vários tipos de aplicações diferentes do GPR no subsolo, sendo a caracterização da organização estrutural de depósitos naturais heterogêneos uma das mais bem-sucedidas (HUGGENBERGER et al., 1994; HEINZ E AIGNER, 2003; GOUTALAND et al, 2008; GU et al., 2018; BRITO et al. (2018). No tocante às aplicações em hidrogeologia, principalmente na identificação e na descrição da geometria das heterogeneidades, o GPR apresenta alguma vantagem em relação a métodos tradicionais como poços testemunhos e sondagens a trado (HUGGENBERGER et al., 1994). A identificação das litofácies e das suas respectivas arquiteturas geológicas, o monitoramento de plumas de contaminação, o monitoramento da frente de molhamento no processo de infiltração e o monitoramento do conteúdo de água têm sido os grandes eixos de pesquisa envolvendo o GPR, na hidrogeologia e na física do solo (COUTINHO *et al.*, 2015). Dados do GPR adquiridos durante experimentos hidrológicos estão cada vez mais sendo empregados para estimar as propriedades hidráulicas do subsolo na escala de campo (SCHOLER et al., 2013).

Goutaland et al. (2010) utilizaram dois métodos geofísicos de investigação, o radar de penetração no solo (GPR) e a tomografia elétrica, em uma bacia de infiltração. Perfis geofísicos foram calibrados em uma parede de trincheira escavada na formação glaciofluvial. Um estudo

sedimentológico acoplado a medições geofísicas na parede da trincheira destacam a arquitetura tridimensional do depósito. Uma tipologia das litofácies geofísicas relacionadas às características sedimentares foi estabelecida.

Guetting et al. (2015) ressaltam que o mapeamento em alta resolução das heterogeneidades de um aquífero é crítico para a previsão precisa de fluxo de águas subterrâneas e transporte de contaminantes. O radar de penetração no solo (GPR) foi utilizado para caracterização de um aquífero, ao longo de um transecto de 20 m comprimento e 10 m de profundidade. Testes de penetração próximos ao transecto do GPR, validaram a interpretação dos radargramas.

Brito et al. (2018) com o objetivo de validar uma metodologia com o GPR para caracterização do subsolo em um aluvião do semiárido nordestino, ressaltam que o GPR foi eficiente na imagem do subsolo, contribuindo para o conhecimento da geometria e da estratigrafia do aquífero do leito seco do rio. A franja capilar foi identificada a uma profundidade de 3,0m com o uso de 200MHz e antenas de 400MHz.

Zhang e Doolittle (2014) evidenciam que o conhecimento detalhado da estratificação do subsolo e sua posição no perfil é fundamental para determinar os processos de fluxo no subsolo. Portanto um Radar de Penetração no Solo (GPR) foi utilizado em conjunto com sensores de umidade do solo em tempo real, para investigar mudanças no sinal do GPR e identificar interfaces de horizonte de solo e seus impactos no fluxo de água em dois solos contrastantes.

Slowick et al. (2012) realizaram experimentos de campo baseado nos levantamentos do GPR em vários níveis de água subterrânea e configurações de parâmetros, avaliando a influência na faixa de profundidade e resolução dos levantamentos de GPR. Os resultados apresentados são o primeiro passo para criar um atlas de imagens do GPR ilustrando vários ambientes deposicionais.

Carrière et al. (2013) verificaram a eficiência da associação da técnica GPR com outra técnica geofísica, afim de estudar a estrutura de um subsolo altamente heterogêneo, onde os mecanismos de funcionamento hidrodinâmicos relacionados são complexos na zona não saturada e na zona saturada. Destacaram que a técnica GPR fornece imagens com alta resolução possível identificar informações geológicas relevantes como estratificações e fraturas.

Steelman & Endrea (2012) realizaram uma extensa pesquisa utilizando o GPR para monitorar um ciclo anual de condições de solo durante as estações do ano. Gacitúa et al. (2012) aplicaram o GPR para estimar a variação espacial do teor de água da camada ativa no localizado no alto ecossistema ártico no Nordeste da Groelândia. O objetivo deste estudo foi medir as

condições do solo de forma eficiente, determinando as condições e características que influenciam o desempenho GPR nesta camada livre.

O estudo dos processos de transferência de poluentes no solo tem ganhado um enorme avanço com o GPR. O monitoramento com o GPR é possível no caso da utilização de poluentes que alterem as características dielétricas do material, ou seja, de poluentes que gerem um contraste de propriedades dielétricas. Dificuldade da observação da pluma de contaminação foi observado no trabalho de Bertolla *et al.* (2014).

Wang *et al.* (2015), empregaram a combinação de três métodos, o Eletromagnético de Domínio de Frequência (FDEM), Tomografia de Resistividade Elétrica (ERT) e Radar de Penetração no Solo (GPR) para avaliar um local contaminado com metais pesados tanto para investigações pré quanto pós-remediação. Os principais objetivos eram verificar a posição e a integridade do aquífero e determinar a eficácia da remediação para garantir que nenhum contaminante permanecesse no local. Em geral, a pesquisa da GPR foi eficaz na localização de alvos pouco profundos.

3.6 FÁRMACOS VETERINÁRIOS

Medicamentos veterinários tem sido amplamente utilizado na produção animal prevenindo e tratando doenças. O uso contínuo dessas substâncias impactaram positivamente na produtividade da pecuária. A utilização de medicamentos com fins terapêuticos e profiláticos é comumente utilizada com a finalidade de assegurar a produtividade e competitividade do setor.

No Brasil esse mercado de fármacos veterinários é um dos maiores do mundo e continua em expansão. A atividade pecuária brasileira é ampla, sendo um dos maiores exportadores de carne bovina do mundo. A regulamentação, registro e licenças para a produção desses fármacos é exercida pelo ministério da agricultura, pecuária e abastecimento. O mercado de fármacos veterinário no Brasil em 2011 movimentou cerca de três bilhões de reais, sendo os antibióticos responsáveis 1/3 do mercado de fármacos veterinários comercializados no Brasil.

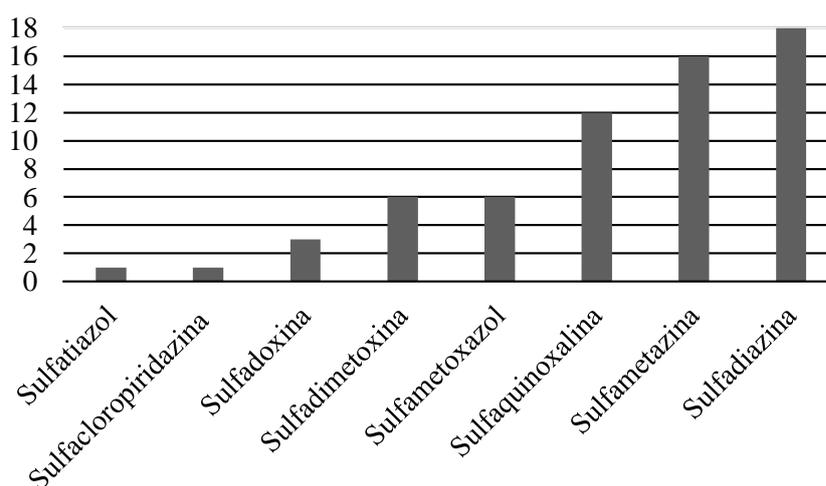
3.6.1 Sulfonamidas (SAs)

Os fármacos utilizados nos medicamentos pertencem a diferentes classes terapêuticas como antimicrobianos, antiparasitários, anti-inflamatórios, antissépticos entre outros. As estatísticas sobre a produção, venda, utilização e dosagem não são abrangentes, mas estima-se

que 70% dos fármacos veterinários são antibióticos (THIELE-BRUHN, 2003). Dentre os vários tipos de antibióticos intensamente utilizados como fármacos veterinários, as sulfonamidas tem sido amplamente empregados, esta droga vem sendo administradas de forma intensiva desde sua descoberta até os dias atuais (DORETTO e RATH, 2013). As sulfonamidas podem atuar no tratamento de várias doenças causadas por vários micro-organismos. Atuam contra bactérias Gram-positivas, Gram-negativas e protozoários são indicadas também para o tratamento e prevenção de infecções intestinais, mastites, infecções urinárias e etc (DORETTO, 2012).

Existem um grande número e variedades de formulações veterinárias que contém sulfonamidas. Um amplo grupo de animais é tratado com esse grupo de substância, entre ele equinos, caprinos, animais domésticos. Porém sua principal aplicação é em aves, bovinos, suínos e ovinos (WASSENAAR, 2005). No Brasil, as sulfonamidas de maior uso na medicina veterinária são Sulfadiazina, Sulfametazina e sulfaquinoxalina (SINDAN,2015). É possível verificar o número de medicamentos veterinários comercializados no Brasil contendo sulfonamidas (Figura 3.2).

Figura 4 - Número de medicamentos veterinários à base de sulfonamidas comercializados no Brasil.



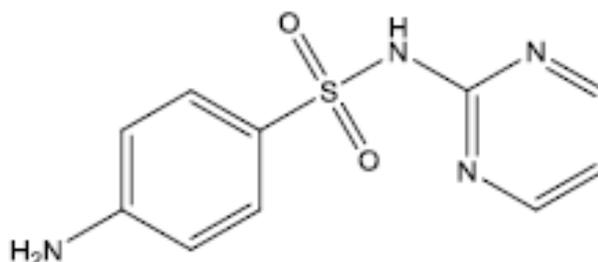
Fonte: SIDAN (2015)

3.6.2 Sulfadiazina (SDZ)

A Sulfadiazina (SDZ) é uma molécula pertencente a classe das sulfonamidas (SAs) que apresenta alta disseminação no ambiente (ZHANG *et al.*, 2017) alvo crescente de estudos de

comportamento em solos, principalmente devido ao seu uso intensivo na pecuária (DORETO e RATH, 2013). A estrutura molecular da Sulfadiazina (SDZ) pode ser observada na Figura (5).

Figura 5 - Estrutura molecular da Sulfadiazina (SDZ)



Fonte: Adaptado de Tetzner (2016)

Algumas propriedades físico-químicas da SDZ são cruciais para a predição do seu destino ambiental e auxiliam também na interpretação dos resultados dos estudos sobre sua dinâmica em matrizes ambientais (Tabela 2).

Tabela 2 - Propriedades físico-químicas da Sulfadiazina.

Nome Químico	4-amino-N-2-pirimidinilbencenosulfonamida
Fórmula Molecular	C ₁₀ H ₁₀ N ₄ O ₂ S
Massa Molecular (g mol ⁻¹)	250,3
Solubilidade em Água (mg L ⁻¹)	77 (23 °C)
pKa1/pka2	1,6~2,4/5,8~6,4
Log Kow	-0,09
Constante de Henry (Pa L mol ⁻¹)	1,60 x 10 ⁻⁸

Fonte: Adaptado de Thiele-Bruhn (2003) e Reia (2013)

Sua composição química consiste em um anel benzeno, um grupo amina (-NH₂, básico) e um grupo sulfonamida (-SO₂NH₂, ácido). Como resultado das propriedades indutivas do grupo SO₂ principalmente, têm comportamento anfótero. Isto permite que em determinadas faixas de pH a molécula se torne um zwitterion e apresente simultaneamente carga positiva e negativa (SARMAH et al, 2006), características que atrela as variações físico-químicas da matriz de ocorrência ao seu comportamento no ambiente.

A entrada de contaminantes como antibióticos no meio ambiente vem causando recente interesse e preocupação da sociedade. O destino e o comportamento desses compostos no solo

são considerados um dos principais problemas emergentes em química ambiental (BOY-ROURA *et al.*, 2018). Nesse contexto, os antibióticos elevam os riscos ao ambiente natural e a saúde pública. Considerando a importância do Brasil na indústria produção de proteína animal do mundo, a quantidade de fármacos veterinários lançada no ambiente tem aumentado consideravelmente.

Doses residuais e contínuas são liberadas em excreções animais e atingem matrizes ambientais sólidas e líquidas (KUMMERER *et al.*, 2008). A absorção dos fármacos é incompleta no organismo do animal e podem ser excretados na sua forma inalterada ou como metabólitos ativos. As taxas de excreção dos fármacos dependem da dose administrada, modo de aplicação, espécie animal e tempo de tratamento. Os resíduos fármacos veterinários têm sido classificados como poluentes emergentes, em conjunto com hormônio, cosméticos e outros resíduos encontrados em baixíssimas concentrações, em matrizes ambientais (BOXALL, 2018). A SDZ é majoritariamente excretada na sua forma original, atingindo taxas entre 40 a 90 % (PEREIRA *et al.*, 2012). Em conjunto com a aplicação de lodo de esgoto e esterco como fertilizantes agrícolas e/ou condicionadores do solo, essas são as principais rotas de entrada da SDZ e de resíduos fármacos em matrizes ambientais (KOTZERKE *et al.*, 2008).

De acordo com Sarmah *et al.* (2006) antibióticos veterinários (VAs) são amplamente utilizados em muitos países do mundo. Como os antibióticos são pouco absorvidos no intestino dos animais, a maioria é excretada inalterada nas fezes e na urina. Dado que adubação orgânica é uma prática comum em muitos países, existe uma crescente preocupação internacional sobre o impacto potencial dos resíduos de antibióticos no ambiente. O uso frequente de antibióticos também levantou preocupações sobre o aumento da resistência aos microrganismos por antibióticos.

Thiele Bruhn *et al.* (2004) destacam que os resíduos de antibióticos são encontrados no ambiente cujo destino final é regido pela sorção. Assim os mecanismos de sorção de cinco antibióticos sulfonamida (sulfanilamida, sulfadimidina, sulfadiazina, sulfadimetoxina e sulfapiridina) foram investigados usando solo superficial fertilizado e não fertilizado. Os coeficientes de adsorção de Freundlich (K_f) variaram de 0,5 a 6,5.

Sukul *et al.* (2018) ressaltam que a sulfadiazina tem alto potencial para entrar no solo pela aplicação de esterco em terras agrícolas e deposição de estrume no pasto. Quando o solo pode contaminar águas superficiais e subterrâneas. Nesse contexto o comportamento sorção-dessorção de sulfadiazina foi estudado em condições de laboratório em cinco solos diferentes, variando em suas propriedades físico-químicas. Na ausência de esterco os solos mostraram

baixos valores de K_D (0,1 a 24,3) sugerindo risco apreciável de escoamento e lixiviação. No entanto, a presença de estrume aumentou significativamente a tendência de sorção.

Park e Hue (2006) investigaram o efeito do pH e da estrutura do solo no transporte de antibióticos sulfonamidas (sulfametoxazol, sulfadimetoxina e sulfametazina) em ensaios de sorção e experimentos em coluna. As isotermas de sorção adequam-se ao modelo de Freundlich. A diminuição dos valores de pH levou ao aumento da sorção dos antibióticos no material do solo na faixa de pH de 4,0 a 8,0. Os ensaios com coluna de solo indicam que o conhecimento da estrutura do solo e condição da solução é necessário para prever o destino e distribuição de antibióticos sulfonamida na matriz ambiental.

Doretto e Rath (2013) estudaram a sorção-dessorção da Sulfadiazina em sistemas solo-água no Brasil, usando experimentos de equilíbrio em batelada. A sorção do SDZ foi realizada utilizando quatro tipos de solos. Os dados de sorção e dessorção foram bem ajustados com as isotermas de Freundlich. Os resultados experimentais indicam que os valores do coeficiente de adsorção de Freundlich (K_F) para SDZ variaram de 0,45 a 2,6 $\mu\text{g}^{-1} / \text{n} (\text{cm}^3) \text{ l} / \text{ng}^{-1}$.

Shen et al. (2018) avaliaram a sorção e degradação de sulfadiazina (SDZ) e sulfametoxazol (SMX) em um sistema de solo agrícola sob condição anaeróbia. Os baixos coeficientes de sorção (K_D , 1,22 L.kg^{-1} para SDZ e 1,23 L.kg^{-1} para SMX) obtidos de isotermas de Freundlich indicaram que a baixa sorção de ambos os antibióticos pode representar um alto risco para o ambiente devido à sua alta mobilidade e possibilidade de entrada águas superficiais e subterrâneas.

4 ARTIGO 1 - CARACTERIZAÇÃO GEOFÍSICA DE UM DEPÓSITO ALUVIONAR DA BACIA DO CAPIBARIBE

Resumo

As regiões semiáridas do nordeste brasileiro historicamente sofrem com a escassez hídrica. Fatores climáticos e geológicos dessa região dificultam o armazenamento de águas superficiais, tornando os aquíferos dos depósitos aluvionares uma das principais alternativas para o abastecimento hídrico. A zona não saturada dessas formações são estruturas fortemente heterogêneas, proporcionando uma não linearidade dos processos de fluxo. Uma previsão confiável dos processos de transferência de água e do transporte de contaminantes requer uma caracterização em alta resolução da arquitetura do depósito propondo modelos realistas para a compreensão desses processos. O radar de penetração do solo (GPR) é uma ferramenta geofísica de prospecção do subsolo, bastante indicada para esse tipo de estudo. Nesse sentido, o objetivo desse trabalho foi realizar uma caracterização sedimentológica na escala da textura e na escala da estrutura, caracterizando uma trincheira de acordo com a metodologia proposta por Miall (1989). Foram realizadas aquisições com o radar de penetração do solo, visando validar as reflexões do GPR com os resultados da descrição da trincheira e prospectar uma área não escavada, ampliando a escala de observação com o radar de penetração do solo. Os resultados da caracterização sedimentológica demonstraram a presença de 4 litofácies (*Scm*; *Scm,b*; *Gcm,o*; *Scm,o*) dispostas em camadas formando 4 unidades estruturais contendo 1 ou mais litofácies. A Técnica GPR se mostrou eficiente em caracterizar estruturas no depósito aluvionar na escala das estruturas. A caracterização geofísica de uma área não escavada demonstrou a presença de três grandes unidades estruturais. A geometria do subsolo oriunda da interpretação do GPR permitirá definir e representar as condições de contorno e a heterogeneidade do depósito aluvionar.

Palavras-chave: Radar de Penetração do Solo. Zona Não Saturada. Litofácies.

4.1 INTRODUÇÃO

As regiões semiáridas do nordeste brasileiro historicamente sofrem com a escassez hídrica. Os fatores climáticos e geológicos dessa região são preponderantes para o balanço hídrico negativo. Fatores como estiagens prolongadas, solos rasos, elevadas taxas de radiação solar e as altas temperaturas, dificultam o armazenamento de águas pluviais, diminuindo as reservas hídricas superficiais do solo (MONTENEGRO e RAGAB et al., 2010; MENEZES et al., 2012; SILVA et al., 2017). A zona saturada dos depósitos aluvionares são uma das principais alternativas para o abastecimento hídrico dessas regiões (USMAN et al., 2015). Esses depósitos são formados principalmente pelo acúmulo de sedimentos, proveniente da dinâmica dos eventos de escoamento superficial e do escoamento nas redes de drenagem durante as concentradas chuvas na região (BRAGA et al., 2015). Estes depósitos comumente compõem cursos secos de rios intermitentes e cumprem uma importante função socioeconômica para as comunidades difusas diretamente afetadas pela estiagem (COELHO et al., 2017; WALKER et al., 2018).

A zona não saturada dessas formações desempenha um papel de destaque, influenciando diretamente em parâmetros importantes do ciclo hidrológico como o armazenamento e a recarga do aquífero, bem como na distribuição espacial e no transporte de contaminantes. Uma previsão confiável dos processos de fluxo na zona não saturada é fundamental para definir zonas de proteção de poços água potável ou para o desenvolvimento de estratégias eficientes de remediação em locais contaminados (GUETTING et al., 2015).

Vários autores destacam que solos aluvionares são estruturas fortemente heterogêneas (BAYER et al. 2011; SLIMENE et al., 2015; GOUTALAND et al., 2008; COUTINHO et al., 2015). Essas formações são estruturadas em camadas e bolsões, nos quais propriedades como o tamanho das partículas ou condutividade hidráulica podem mudar abruptamente (MIALL, 1985). Essa característica torna a previsão dos processos de fluxos uma tarefa bastante árdua (FRASE e DAVIS, 1998). Por exemplo, Goutaland et al. (2014) ressaltam que a heterogeneidade estrutural inerente a desse tipo de formação pode privilegiar a formação de fluxos preferenciais. Tornando a caracterização da arquitetura da zona não saturada indispensável para prever fluxos e conseqüentemente gerar um bom modelo de gestão do aquífero aluvionar.

Em termos práticos a caracterização detalhada de um depósito de sedimentos aluvionar é uma tarefa difícil. Isso requer um levantamento de várias informações como: geometria, variabilidade espacial e a granulometria dos elementos (COUTINHO, 2015). Mele et al. (2012)

destacam que a evolução multidisciplinar de técnicas de estratigrafia, sedimentologia e geofísica fornecem uma caracterização em alta resolução da heterogeneidade estrutural. Essas ações irão permitir a compreensão, o mapeamento e a quantificação dos impactos que a heterogeneidade estrutural podem causar aos processos de fluxo na zona não saturada. Nesse sentido o radar de penetração do solo (*GPR-Ground Penetration Radar*) é uma técnica amplamente utilizada em geologia e geomorfologia para estudar estruturas sedimentares (Coutinho et al 2015). Provavelmente existem mais estudos com o GPR em depósitos aluvionares do que qualquer outro tipo de ambiente (COUTINHO et al., 2015; GUETTING et al., 2015; SLOWVIC et al., 2012; GU et al., 2018; BANO et al., 2000; GOUTALAND et al., 2008).

Graciosa et al. (2008), realizaram uma caracterização geofísica utilizando o GPR no leito seco do rio Capibaribe, demonstrando que a técnica foi eficiente no reconhecimento da geometria e da estratigrafia do aluvião com as antenas de 200 e 400 MHz. Guetting et al. (2015) realizaram uma caracterização geofísica da heterogeneidade em um aquífero aluvial, obtendo informações valiosas para construir modelos subterrâneos realistas. Slowik et al. (2012), avaliando a influência das configurações de medição, profundidade e a resolução de imagens do GPR, obtiveram resultados suficientes para criar um atlas de imagens de GPR ilustrando vários ambientes de deposição de sedimentos. Coutinho et al., (2015) realizaram a caracterização geofísica de uma zona não saturada na escala de estruturas hidráulicas em um depósito de sedimentos, utilizando os radargramas como referência para modelagem de água. Zhang et al. (2014), investigaram os impactos das camadas de solo sobrepostas e dos fluxos preferências nos sinais do um GPR em dois solos contrastantes.

Sambuelli et al. (2012) realizaram uma extensa pesquisa com o objetivo foi testar a capacidade do GPR de estimar o volume de água e o tipo de sedimento. Akpan et al., (2018) realizaram várias investigações geofísicas para caracterizar unidades litológicas rasas na margem do rio Cross (CRB) no sudeste da Nigéria. Os resultados mostraram que os sedimentos da camada superior compreendem uma sequência estratigráfica de 3 a 5 camadas com alto teor de argila. Steelman et al. (2017) realizaram através do radar de penetração no solo (GPR) o monitoramento e a distribuição da contaminantes visando avaliar impactos na qualidade das águas subterrâneas.

Esse trabalho tem como objetivo avaliar o grau de heterogeneidade de um depósito de sedimentos aluvionar. A heterogeneidade da zona não saturada foi caracterizada a partir uma descrição sedimentológica na escala das litofácies. As reflexões do radar de penetração do solo (GPR) foram utilizadas como ferramenta de investigação não destrutiva para definir um modelo

interpretativo realista ampliando a escala de observação do estudo. O intuito dessa pesquisa é gerar informações a respeito da zona não saturada em uma resolução adequada, para aplicação em investigações posteriores sobre os processos de fluxos, como modelagens numéricas.

4.2 MATERIAIS E MÉTODOS

4.2.1 Área de Estudo

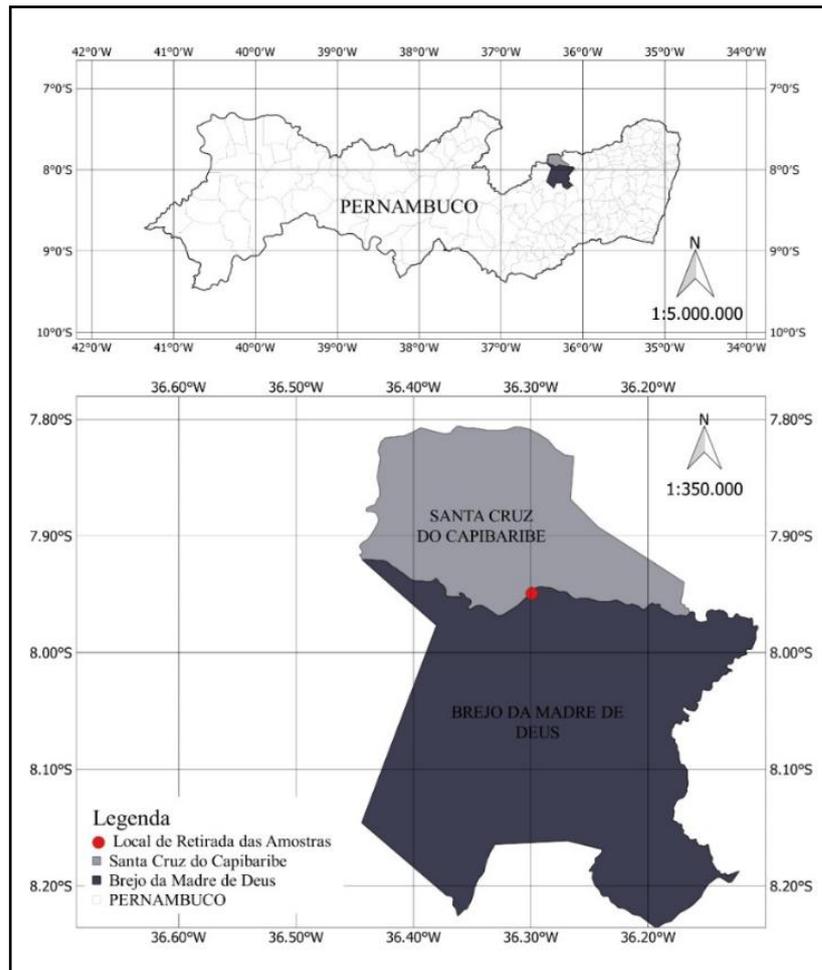
A localização é no Sítio Poço da Lama no leito seco do Rio Capibaribe na divisa do município de Brejo da Madre de Deus com o município de Santa Cruz do Capibaribe, localização geográfica de 7°56'57.6"S – 36°17'57.2"W. É uma região situada na zona rural do município de Brejo da Madre de Deus, distância de aproximadamente 10 km do centro da cidade de Santa Cruz do Capibaribe (Figura 1). Brejo da Madre de Deus está localizado na mesorregião agreste e na microrregião do Vale do Ipojuca. O município encontra-se inserido nos domínios da bacia hidrográfica do Rio Capibaribe com os principais corpos de acumulação os açudes de Machado e Oitis.

A bacia do Capibaribe pode ser dividida em três macrozonas: Alto, Médio e Baixo Capibaribe (SOUZA, 2011). O alto do Capibaribe, apresenta 79 km de extensão, abrangendo quatro municípios Poção, Jataúba, Brejo da Madre de Deus e Santa Cruz do Capibaribe todas situadas no agreste pernambucano e inseridos da região denominada polígono da seca (PAIVA et al. 2014). Essa região apresenta déficit hídrico, com quantidade anual de chuvas insuficiente para alimentar os mananciais e atender aos usos múltiplos da água.

Geologicamente a área de estudo situa-se sobre a Província da Borborema, de características rochosa cristalina, com características hidrogeológica do domínio fissural (CPRM, 2005). O relevo se apresenta com altitudes um pouco superior a 900 metros no alto do Capibaribe. A macrorregião do alto do Capibaribe apresenta em média 600 mm/ano. A evapotranspiração potencial em média de 1900 mm/ano. Acompanhando as condições climáticas a cobertura vegetal nativa é de Caatinga (BRAGA et al., 2015)

A área de estudo está localizada em uma deposito sedimentos aluvionar que compõe o leito seco do rio Capibaribe-PE. Durante o período de estiagem o deposito se divide em uma zona não saturada e uma zona saturada (aquífero aluvial). O local apresenta um perfil de solo altamente heterogêneo, proveniente do processo de formação natural com a deposição de sedimentos durante as concentradas chuvas na região.

Figura 1 - Localização da área de estudo

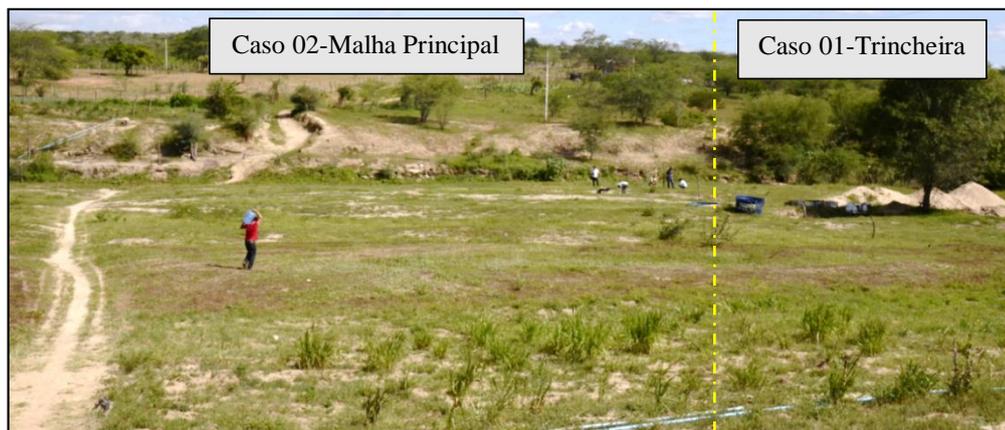


O Autor (2019)

A exploração intensiva do aquífero aluvionar da bacia do Capibaribe revelam a necessidade da compreensão da arquitetura do depósito e como a heterogeneidade estrutural impacta os processos de fluxos. Esse tipo de ação é um processo chave para a conservação da qualidade e quantidade de água do aquífero aluvial, fundamental para a sobrevivência da população local.

Dentro da calha secundária do rio Capibaribe foram conduzidos tipos de estudos em locais distintos. O primeiro caso foi destinado a escavação de uma trincheira para exposição da arquitetura da zona não saturada e para a validação das reflexões do GPR. No segundo caso foi estabelecido um sistema de coordenadas (grid de aquisição) ampliando a caracterização sedimentológica para uma escala de observação maior, definindo um modelo não destrutivo e interpretativo da arquitetura via GPR. As locações dos casos de estudos são demonstradas na Figura (2).

Figura 2 - Locação da escavação da trincheira e do grid de aquisição de imagens



O Autor (2019)

4.2.2 Caracterização Sedimentológica

Uma trincheira foi escavada com o auxílio de uma pá mecânica. O objetivo da escavação é expor a arquitetura da zona não saturada do depósito. A trincheira foi escavada paralelamente ao sentido natural do rio. A trincheira foi escavada com cerca de 12 metros de comprimento, 5 metros de largura e 2 metros de profundidade (Figura 3).

A caracterização sedimentológica foi realizada na escala da textura que corresponde a identificação das litofácies, que são estratos uniformes caracterizados pela distribuição do tamanho das partículas de um evento de deposição individual (Miall, 1985). A parede da trincheira também foi caracterizada na escala da estrutural, que descreve os corpos sedimentares, correspondente ao produto de deposição de um processo particular ou um conjunto de processos que ocorrem dentro de um sistema de deposição (Miall, 1985). Esses corpos sedimentares são chamados unidades estruturais ou grandes estruturas (Heinz et al., 2003).

A descrição das litofácies foi realizada utilizando o código sedimentológico de Miall (1985) (Tabela 1). Os primeiros termos I1 e i1 indicam a fração granulométrica mais abundante (letras maiúsculas) e eventualmente a fração secundária (letras minúsculas) do depósito (isso se essa última for considerada importante). O terceiro termo i2 representa estrutura suporte ou de apoio da textura. Os últimos termos representam a estrutura sedimentar e eventualmente as informações complementares referentes ao depósito (Goutaland, et al., 2008).

Esta descrição foi complementada pela análise granulométrica afim de obter a distribuição de frequência de diâmetros das partículas do solo. O ensaio de distribuição granulométrica de solo é baseado nas seguintes normas: ABNT-NBR-6457 (86) e ABNT-NBR-

7181 (84). Para essas análises foram utilizadas as instalações do Laboratório de Física do Solo do Departamento de Energia Nuclear da UFPE. Foi aplicada a metodologia de determinação granulométrica de solos pela combinação de análise por sedimentação para as frações de argila e silte após dispersão com hexametáfosfato e peneiramento para a fração grossa. Foram realizadas medições com auxílio de uma trena métrica para identificar mudanças de profundidade e os limites da litofácies e para determinar as grandes unidades estruturais na parede da trincheira.

Figura 3 - Trincheira escavada do local de estudo



O Autor (2019)

Tabela 1 - Tabela de índices da classificação de MIALL (1985)

I1	Fração granulométrica mais abundante	G : cascalhos; S : areias; F : finos.
i1	Fração granulométrica secundária	b : blocos; c : seixos; g : cascalhos; s : areia; f : finos.
i2	Textura: Areia, Cascalho	c : clast-suportada (apoiada ou suportada por grãos, granulometria descontínua); m : matrix-suportada (matriz abundante, granulometria contínua); “-“: não possui matriz fina.
i3	Estrutura sedimentar	x : estratificação; m : massivo (não existe estratificação interna); g : classificação granulométrica normal.
i4	Informações adicionais	o : granulometria aberta; b : bimodal; a : alternância entre duas litofácies contidas numa mesma fase do depósito; i : bolsões de cascalhos

4.2.3 Aquisição de Imagens pelo GPR

As medidas do GPR apresentadas nesse trabalho, foram realizadas com o sistema SIR 3000 da GSSI (Geophysical Survey System Inc., Salem, NH). Foram utilizadas antenas de 200 e 400 MHz (Figura 6.6). Essas antenas são blindadas e operam em configuração monoestática. O software RADAN 6.6 foi utilizado para visualização e processamentos dos dados.

Todos os processos de aquisição de imagens desse estudo foram realizados pela técnica com afastamento constante (*Common offset*). Nessa técnica a geometria das antenas transmissora e receptora é mantida fixa sendo transportada em uma velocidade constante. O resultado é uma imagem onde o eixo horizontal representa a posição das antenas (distância) e o eixo vertical representa o tempo de viagem (ida e volta) do pulso, demonstrando a variação das propriedades dielétricas do subsolo (reflexões)

As aquisições foram realizadas com o solo seco, minimizando a interferência da umidade nas aquisições, pois a presença de água no solo pode atenuar bastante o sinal da onda eletromagnética, aumentando o valor da condutividade elétrica. As aquisições foram controladas manualmente por um operador no sistema de aquisição SIR 3000 ao mesmo tempo em que um outro operador se ocupava de deslocar a antena a uma velocidade constante ao longo de uma seção investigada.

As aquisições na parede da trincheira (Caso 01) ocorreram visando a validação das reflexões do GPR, com o que foi observado na descrição sedimentológica. Para isto foi estabelecida uma seção retilínea na margem superior da trincheira (Figura 4). As aquisições foram realizadas utilizando 24 marcas posicionados a cada 0,5 metros. A informação do sentido da aquisição é importante para o posterior tratamento das imagens.

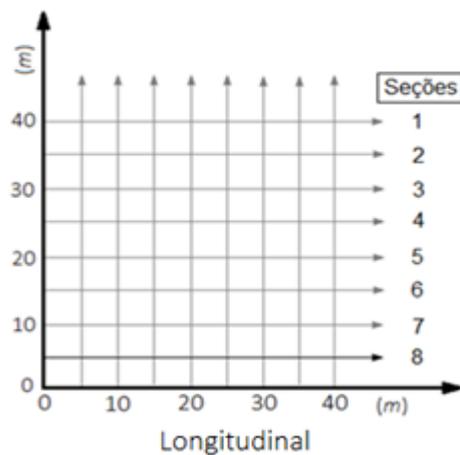
Figura 4 - Aquisição de imagens na parede da trincheira com a antena de 200 MHz



O Autor (2019)

No caso 02 foram realizadas medidas com o GPR no grid de aquisição (40 x 40 m) que foi estabelecida próxima ao local da escavação da trincheira. Nesse caso as seções foram orientadas por um sistema de coordenadas longitudinais e transversais (Figura 5). O grid de aquisição apresentou 8 seções e as marcas foram distribuídas a cada 5 metros. As aquisições ocorreram apenas no sentido longitudinal com as antenas de 200 e 400 MHz. O registro da aquisição com a antena de 200 MHz no grid de aquisição pode ser visualizado na Figura (6).

Figura 5 - Sistema de coordenadas utilizados para orientar as seções do grid de aquisição de imagens.



O Autor (2019)

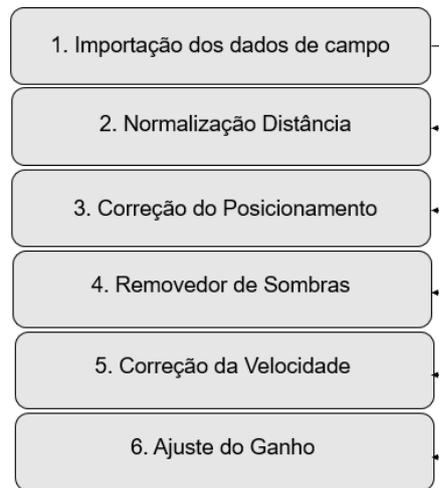
Figura 6 - Registro a aquisição de uma seção do grid com antena de 200 MHz



O Autor (2019)

Os tratamentos utilizados para o processamento das imagens brutas estão resumidos no fluxograma de trabalho da Figura (7).

Figura 7 - Etapas de processamento das imagens do GPR no software RADAN 6.6 (GSSI, 2009)



O Autor (2019)

Cada arquivo possui um cabeçalho que descreve a configuração do sistema de radar no momento da coleta. Algumas dessas informações podem ser editadas para corresponder a mudanças no pós-processamento. Todo registro contém um cabeçalho de texto com informações sobre o radargrama (nome do arquivo, data do registro, constante dielétrica do meio, filtros aplicados e outras informações úteis).

O tratamento da normalização em distância consiste em informar ao software as marcas inseridas em cada seção no momento da aquisição. Depois da normalização, cada marca é colocada em seu local no eixo das abscissas. A normalização em distância corrige os erros advindos da inconstância da velocidade durante a movimentação da antena na aquisição. Após esse tratamento, a seção obtida é mais coerente com a escala horizontal estudada.

Em seguida, é necessário realizar a correção do posicionamento na escala vertical. Para isso, é necessário corrigir a parte do sinal correspondente a passagem da onda eletromagnética pelo ar antes de atingir o solo (região entre a antena e a superfície do solo). Assim, a profundidade da superfície do solo é levada para zero. Isso é conseguido suprimindo toda a parte do sinal eletromagnético até que se encontre o primeiro refletor. Nessa etapa, precauções devem ser tomadas para que não sejam suprimidas informações úteis da superfície do solo. No entanto, essa correção não elimina totalmente toda a camada de ar, restando alguns milímetros em muitos casos, isso ocorre devido a irregularidade do solo durante o percurso da antena.

O removedor de sombra é aplicado com o objetivo de suprimir as anomalias de medida. Este tratamento suprime todos os sinais que estão na mesma profundidade com a mesma

amplitude. Correção da velocidade é transformada da escala vertical em escala métrica. Essa transformação deve ser feita uma vez que a escala vertical inicialmente obtida é em escala de tempo duplo, isto é, o tempo necessário para que o sinal faça a ida e volta entre a antena e o reflector. Essa conversão é feita a partir da velocidade de propagação da onda eletromagnética. Para isso, foi utilizado o modelo de Kirchoff.

Para melhorar as informações em profundidade, um aumento do ganho do sinal foi realizado. Um sinal que se encontra em profundidade, perdeu parte de sua amplitude, já que ele foi atenuado ao longo de seu percurso desde a superfície. Podem ser utilizados um ganho variável (linear ou exponencial) ou um ganho constante. Utilizando o ganho variável, as estratégias são diferentes na superfície e em profundidade, assim, a amplitude do sinal próximo à superfície é atenuada e o sinal a grande profundidade é aumentado. Dessa maneira, o contraste será em média similar para as interfaces próximas ao solo e para as interfaces em profundidade. Ou seja, um reflector em profundidade apresentará um mesmo contraste; como se estivesse próximo a superfície, melhorando a leitura da imagem GPR.

A direção dos arquivos que não possuíam o mesmo sentido de aquisição foi invertida utilizando a opção Reverse File. Alguns arquivos ao final do tratamento podem aparecer comprimidos na escala horizontal, o software permite esticar a imagem com a função Stretching, facilitando a visualização dos refletores. Ao final, foi utilizado o software rad2bmp, para a obtenção das imagens com o sinal tratado. O software rad2bmp permite extrair as imagens com 24 bit e a resolução de até 600 DPI.

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

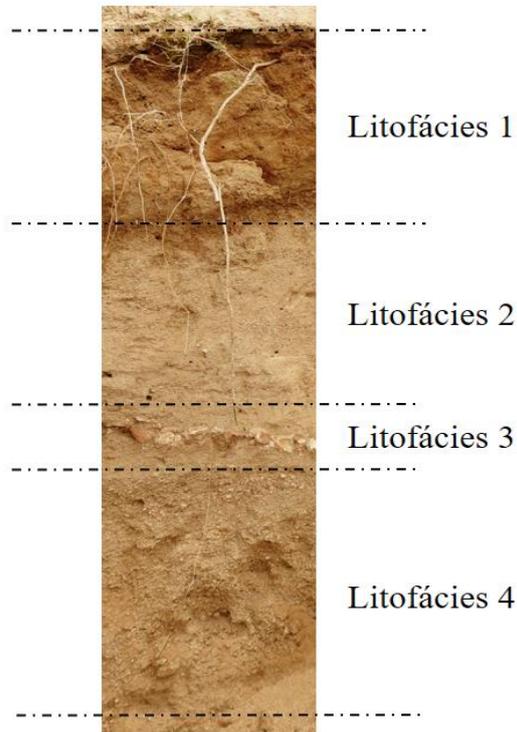
4.3.1 Caracterização Sedimentológica (Trincheira)

A parede da trincheira revelou quatro materiais de características texturais distintas, sendo cada material denominado de litofácies seguindo o código de Miall (1985). Na Figura (8) pode ser observado em detalhe configuração do perfil do depósito aluvionar com a distribuição das litofácies 1, 2, 3 e 4 na parede da trincheira.

A Litofácies 1 classificada pelo código de Miall (1985) como *Scm* (Figura 9). Esta litofácies apresenta curva granulométrica descontínua e é composta principalmente por areia. O *Scm* é a camada mais superior do perfil, apresentando uma abundante presença de raízes. As frações argila e silte estão presentes, embora em teores insignificantes. A Litofácies 2 pode ser classificada como *Scm,b* (Figura 10). Esta litofácies também apresenta curva granulométrica

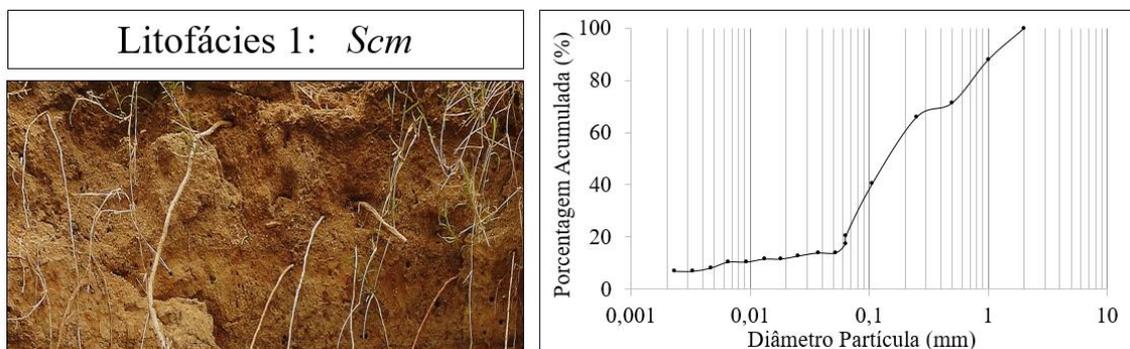
descontínua, bimodal e é composta principalmente por areia. Espessura varia na ordem de centímetros e a espessura média é de aproximadamente 55 cm. Apresenta pequena presença de raízes.

Figura 8 - Caracterização da arquitetura sedimentar aluvionar da parede da trincheira



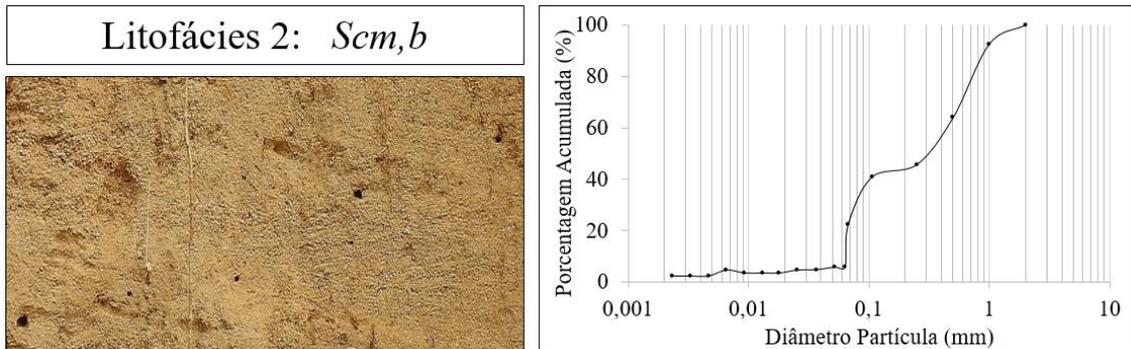
O Autor (2019)

Figura 9 - Classificação da Litofácies 1 pelo código de Miall (1985) e a sua curva de distribuição granulométrica



O Autor (2019)

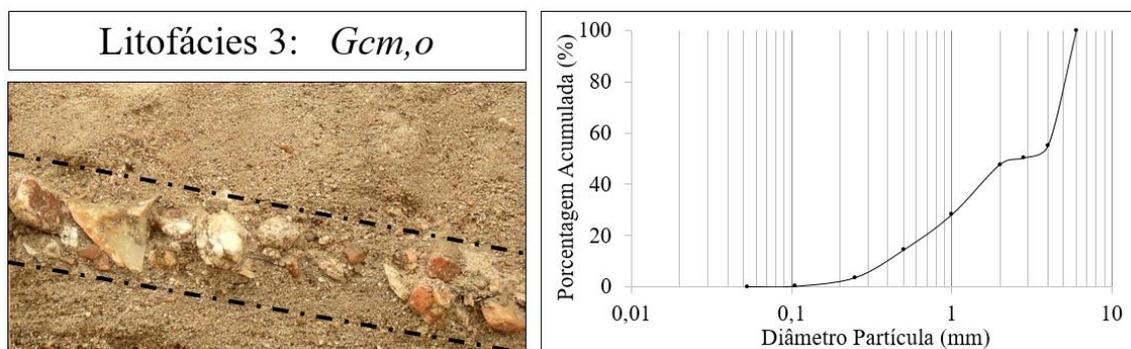
Figura 10 - Classificação da Litofácies 2 pelo código de Miall (1985) e a sua curva de distribuição granulométrica



O Autor (2019)

A Litofácies 3 foi classificada como *Gcm,o* (Figura 11). Esta litofácies apresenta granulometria descontínua, o material mais abundante é o cascalho, a matriz secundária que suporta o cascalho é areia (Figura 12), sem estratificação e granulometria aberta. A espessura varia na ordem de centímetros e a espessura média é de aproximadamente 10 cm. A Litofácies 4 segundo o código de Miall (1978) pode ser classificada como *Scm,o* (Figura 13). Esta litofácies apresenta granulometria descontínua, o material mais abundante é areia grossa com cascalhos de pequenos diâmetros. Varia na ordem de centímetros e a espessura média é de aproximadamente 95 cm.

Figura 11 - Classificação da Litofácies 3 pelo código de Miall (1985) e a sua curva de distribuição granulométrica.



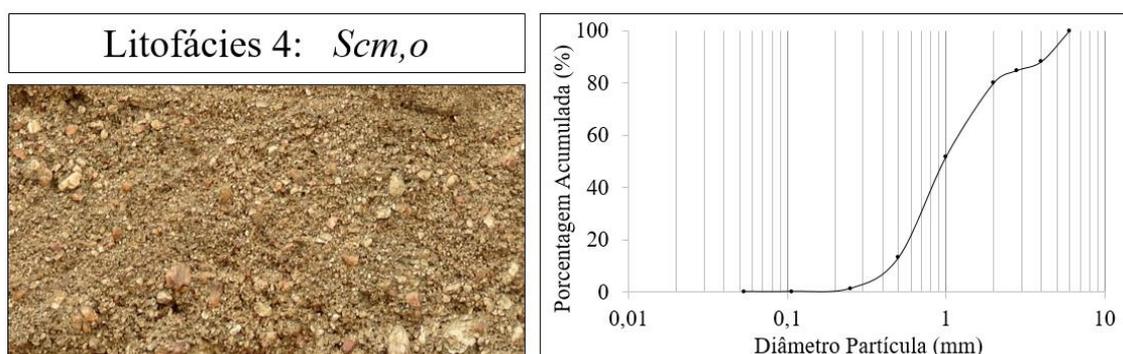
O Autor (2019)

Figura 12 - Detalhe da variação dos diâmetros de partículas que constituem o *Gcm,o*



O Autor (2019)

Figura 13 - Classificação da Litofácies 4 pelo código de Miall (1985) e a sua curva de distribuição granulométrica

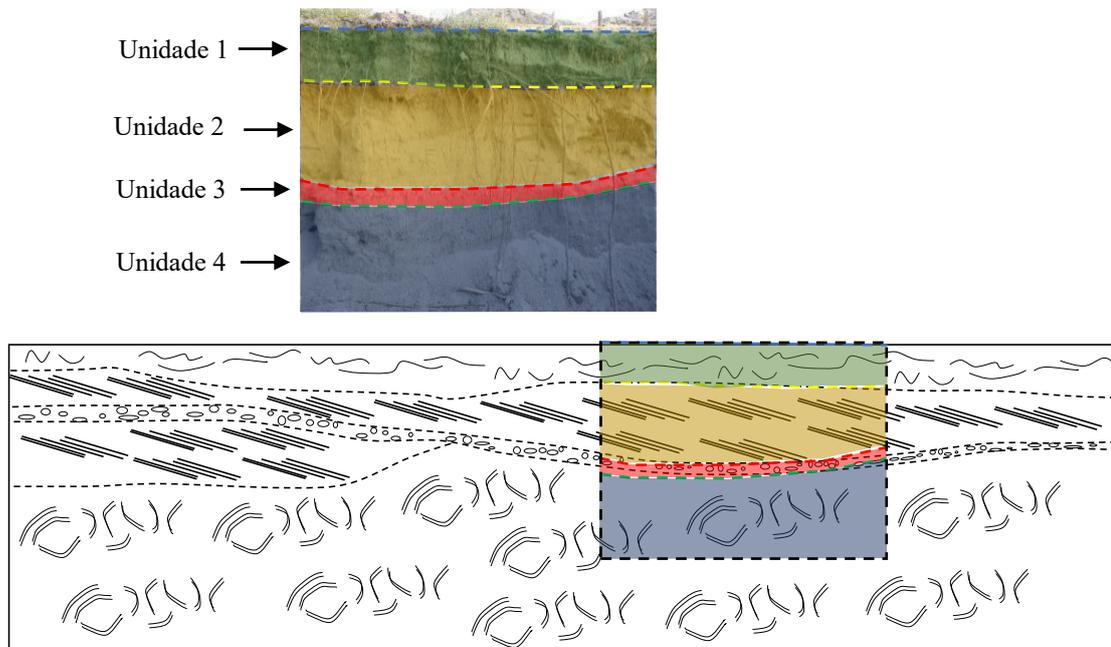


O Autor (2019)

As unidades estruturais foram identificadas de unidade 1, 2, 3 e 4 da superfície até a base do perfil (Figura 14). A unidade 1 é formada apenas pela litofácies *Smc*, é o material mais fino do perfil. Está presente ao longo de toda a parede da trincheira, sua espessura varia na ordem de centímetros e a espessura média é 40 cm. Está localizada na região superior da parede da trincheira. A unidade 2 é formada pelo litofácies *Scm,b*, se estende por toda a parede da trincheira, sua espessura varia na ordem de centímetros e a espessura média é de 55 cm. Está posicionada imediatamente abaixo da primeira unidade.

A unidade 3 é composta pela litofácies *Gcm,o*, a sua espessura varia na ordem de centímetros e a espessura média é de aproximadamente 10 cm, se estendendo por toda parede da trincheira. A unidade 4 é composta pela principalmente pela litofácies *Scm,o* mas com presença do *Scm,b*, em uma pequena porção na região superior do lado sul (Figura 14).

Figura 14 - Unidades estruturais identificadas ao longo de toda parede da trincheira



Adaptado de Lustosa (2019)

4.3.2 Radargramas

4.3.2.1 Tratamento das Imagens

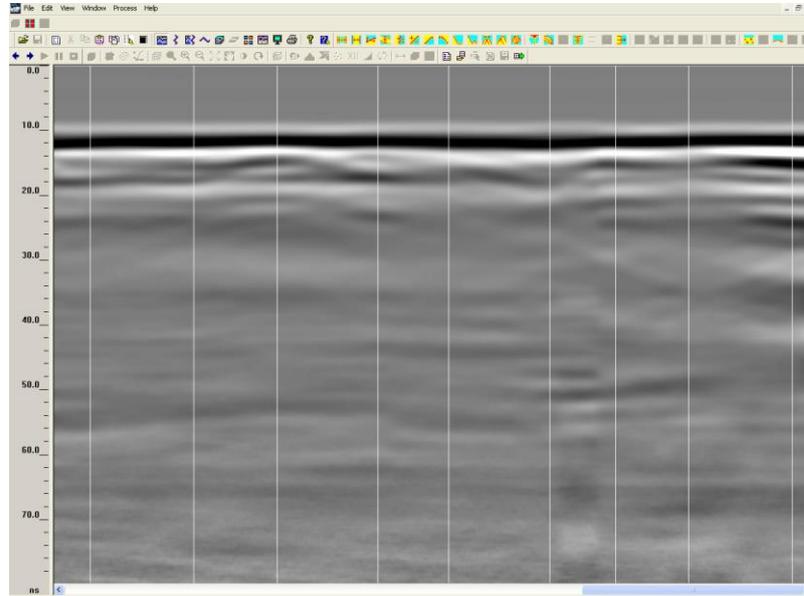
Nesse tópico estão demonstrados a evolução dos tratamentos aplicados a uma imagem bruta, permitindo a interpretação e identificação correta das estruturas do subsolo. A imagem escolhida para demonstrar a evolução dos tratamentos foi de uma aquisição com a antena de 200 MHz na seção da parede da trincheira. Essa imagem na interface do software RADAN 6.6 podem ser visualizados na Figura (15).

Onde é possível visualizar a imagem bruta, sem a presença de nenhuma escala ou noção de distância horizontal, comprometendo a possibilidade de interpretação que qualquer estrutura com a imagem nessa condição.

Nota-se a presença de um refletor a uma profundidade de 10 ns, correspondente a superfície do solo. Desse modo, a espessura acima do refletor posicionado a 10 ns deve ser retirada pois corresponde a passagem da onda eletromagnética pelo ar, na interface entre a base da antena e a superfície do terreno. O tratamento de normalização de distância, é o primeiro a ser aplicado para corrigir a escala horizontal sendo necessário informar ao software a quantidade de marcas e a distância entre as marcas estabelecidas durante a aquisição, ao todo

foram 24 marcas distantes 0,5 metros. Após a aplicação desse tratamento a imagem passa a ser orientada horizontalmente por uma escala métrica de distância (Figura 16.a).

Figura 15 - Imagem bruta e a interface do software de processamento - RADAN 6.6

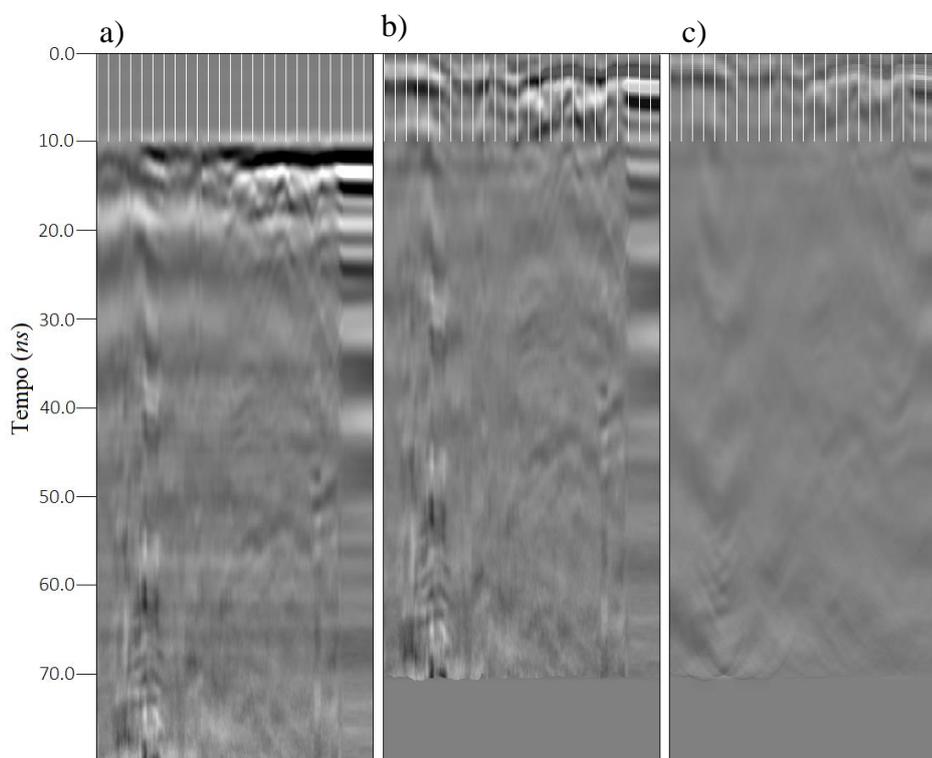


O Autor (2019)

Em seguida foi efetuado a correção do posicionamento, para corrigir a profundidade correspondente a superfície do terreno (Figura 16.b), retirando da imagem a interferência do ar entre a antena e o solo.

O removedor de sombras (Figura 16.b) foi aplicado visando suprimir todos os sinais que estão na mesma profundidade com a mesma amplitude. Em seguida a velocidade média da propagação do pulso eletromagnético foi inormada, esse é tratamento de correção da velocidade (Figura 16.c).

Figura 16 - Tratamento da imagem: a) Aplicação no *Distance Normalization*; b) Aplicação do *Correct Position* e do *Background Removal*; c) Aplicação do *Migration*



O Autor (2019)

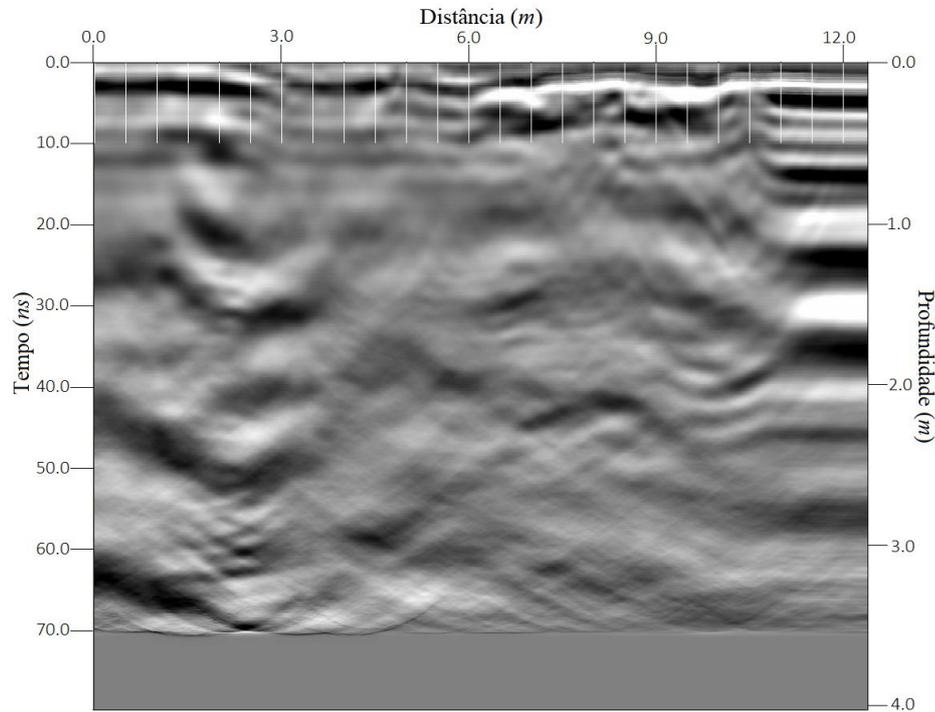
Após a correção da velocidade, a imagem foi ampliada lateralmente por uma ferramenta denominada *Stretching*, a largura da imagem foi ampliada em três vezes o seu tamanho. Esse processo melhora a observação das estruturas, oferecendo uma vista mais semelhante ao que foi visualizado na parede da trincheira. A imagem ampliada pode ser visualizada na Figura (17).

No radargrama os sinais mais próximos da superfície apresentam maior nitidez que os sinais geofísicos (reflexões) em profundidade. Na Figura (17) é apresentada uma imagem após a aplicação do tratamento correção do ganho. Essa etapa é fundamental pois permite que aumentar a energia dos refletores. A variação da energia vai tornar mais nítido alguns refletores ou destacar algum refletor em detrimento a outros. Esse tratamento pode ser aplicado em uma região específica da imagem ou pode aplicar automaticamente em toda a imagem.

Em geral, recomenda-se que os parâmetros da aquisição *in situ* sejam otimizados de modo a diminuir a utilização da correção do ganho. Além disso, é provável que os refletores em profundidade possuam menor nitidez, sendo necessário à amplificação de energia dos sinais em profundidade, visando facilitar a identificação do sinal geofísico na fase de interpretação.

O software permite que a escala vertical seja expressa em função do tempo (ns) ou em função da profundidade (m), a partir dessa etapa as duas escalas são inseridas na imagem.

Figura 17 - Ampliação da imagem pela ferramenta *Stretching* e a correção do ganho adequando as energia dos refletores

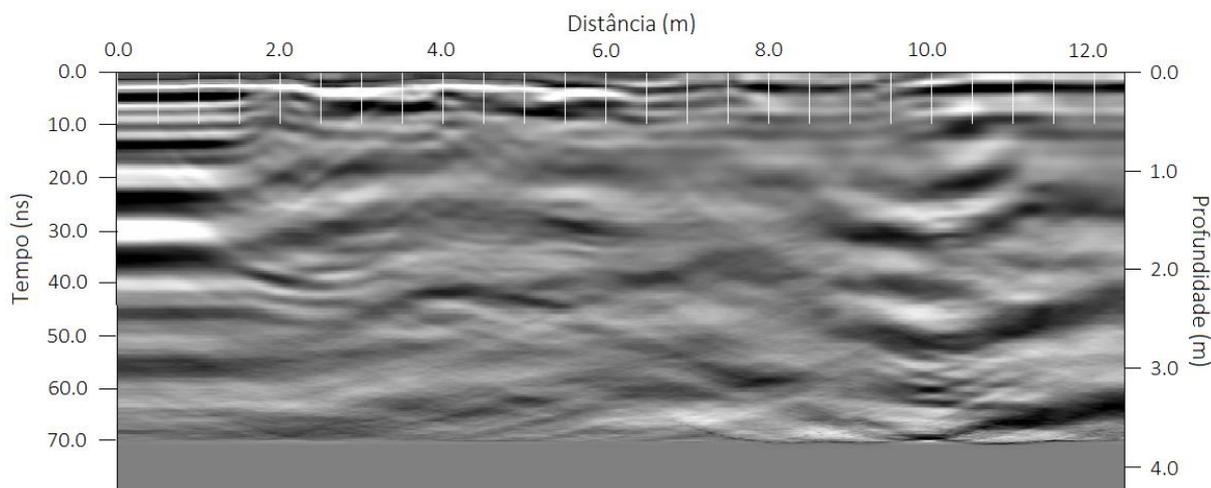


O Autor (2019)

A posição de observação da parede da trincheira tem que ser confrontada com o sentido percorrido no momento da aquisição. Essa é uma imagem em que a aquisição ocorreu do ponto 24 até o ponto 0, porém a caracterização da parede da trincheira ocorreu no sentido contrário.

Nessas situações o sentido da imagem foi invertido para o mesmo sentido de observação da parede (ponto 0 ao 24), pela ferramenta *Reverse File*. Finalizando as etapas de processamento, a imagem em questão foi colocada em escala. A imagem completamente tratada passível de ser interpretada pode ser observada na Figura (18).

Figura 18 - Imagem após a aplicação de todos os tratamentos, finalizada para o processo de interpretação



O Autor (2019)

4.3.2.2 Interpretação das Imagens

Na Figura (19) é apresentada a interpretação da imagem GPR referente a aquisição da oitava seção do grid de aquisição. Observa-se a presença de três unidades litológicas, que foram delimitadas em função dos grandes refletores que separam essas unidades. A unidade litológica 1, é a unidade que faz interface com a atmosfera, contendo a camada superficial do depósito aluvionar. Essa camada possui uma espessura média de 0,5 metros e é caracterizada por refletores contínuos e curvos. Da observação efetuada *in situ* quando da escavação da trincheira, observou-se que essa unidade é a que contém grande quantidade de matéria orgânica e as raízes da vegetação rasteira. Do ponto de vista granulométrico, essa camada é essencialmente arenosa, com pouco percentual de fração fina.

A unidade litológica 2 é caracterizada por um sinal mais atenuado no radargrama. A atenuação observada nessa unidade deve-se a maior compacidade observada nessa camada e a maior homogeneidade quando do processo de deposição e formação dessa camada. Na posição correspondente a 35 metros e a profundidade de 0,8 metros observa-se a presença de pequenos contrastes que possivelmente são atribuídos a presença de bolsões de cascalhos.

A unidade litológica 3 é caracterizada pela presença de sinais geofísicos mais nítidos que a unidade litológica 2 e menos intensos que a unidade 1. Observa-se a presença de refletores descontínuos, enviesados. Do ponto de vista de composição, a unidade 3 indica a presença de areia média a grossa com bolsões de cascalho localizados ao longo de uma mesma faixa vertical, como pode ser notado na posição correspondente a 35 m entre um 1,20 e 3,20 metros de

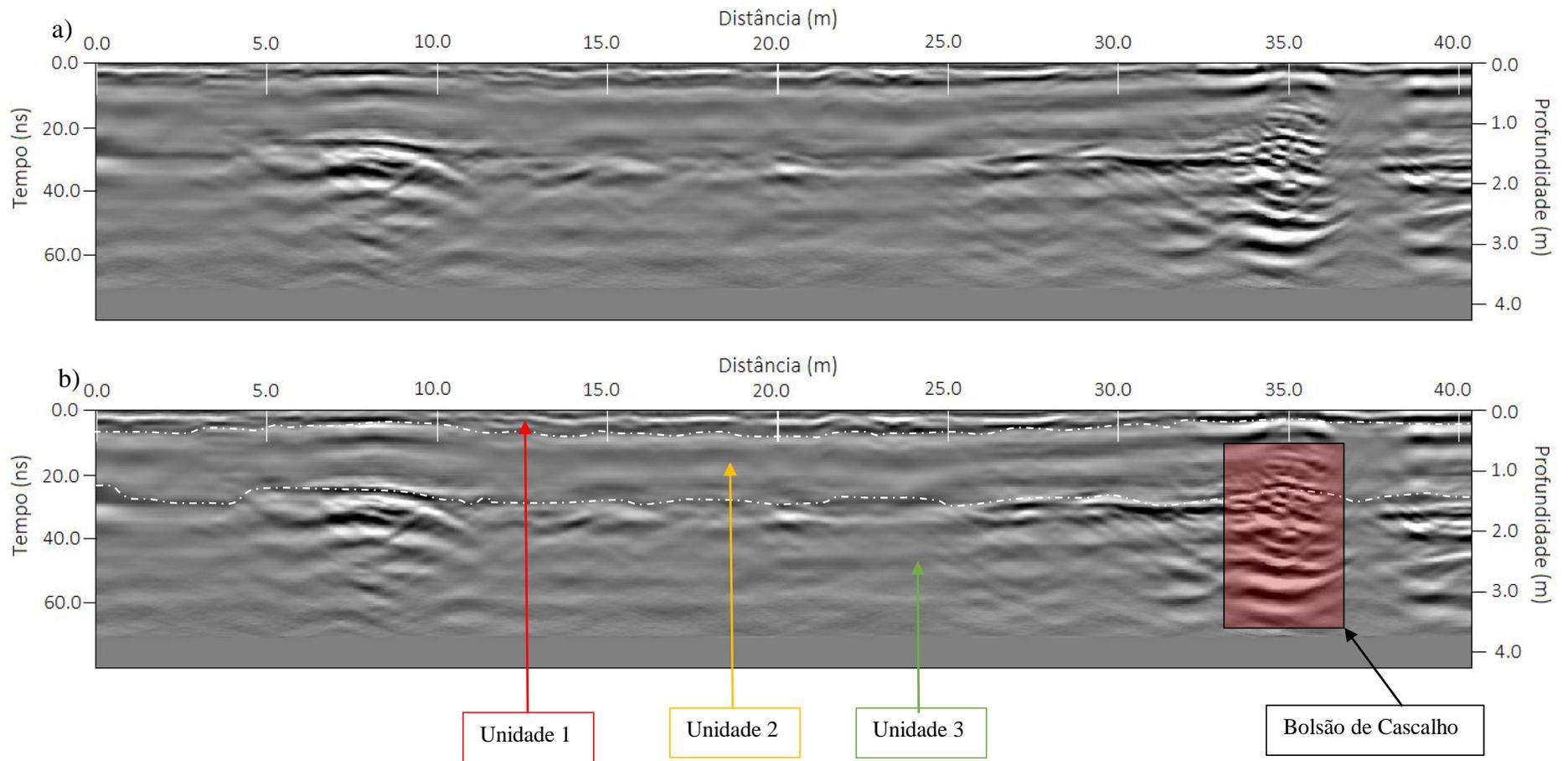
profundidade, onde o radargrama possui elevado contraste em relação ao observado ao longo da mesma unidade. Esse elevado contraste deve-se a presença de bolsões de cascalho que foram depositados durante eventos de altas velocidades de transporte dos sedimentos. Estrutura estratigráfica similar foi observada por Hodgkinson et al. (2008) na caracterização de um depósito arenoso, notando a presença de fácies planas e horizontais na superfície, e de fácies descontínuas, caóticas e com sinuosidade em estrutura sedimentar imediatamente posterior a unidade estrutural superficial.

A unidade 1 é a mais homogênea das três unidades, composta predominantemente pela litofácies *Smc*, é o material mais fino do perfil, sua espessura varia na ordem de centímetros e a espessura média é 40 cm. A unidade 2 é formada essencialmente pela litofácies *Scm,b*, e apresenta bolsões em menor quantidade de *Gcm,o*. Está posicionada imediatamente abaixo da primeira unidade. A unidade litológica ou estratigráfica 3 apresentou maior quantidade de litofácies do tipo *Gcm,o*. Nessa unidade, a litofácies *Gcm,o* apresentou-se de maneira concentrada, praticamente ao longo de uma mesma faixa vertical.

Na Figura (20) são apresentados respectivamente o radargrama tratado e o radargrama interpretado da seção 01 a uma frequência de 400 MHz. Observa-se que o radargrama obtido com a frequência de 400 MHz apresenta menor profundidade de penetração, atingindo aproximadamente dois metros de profundidade. Nota-se a presença de refletores longos e bastante nítidos até a profundidade de 0,5 metros. É possível observar uma melhor caracterização da unidade estratigráfica 1, a partir da presença de várias subcamadas de deposição com sinais subparalelos entre si. Esse resultado demonstra o potencial da antena de 400 MHz no detalhamento das unidades de deposição na escala da dezena do centímetro. É possível observar a partir de 0,5 metros de profundidade, um aumento na atenuação da onda eletromagnética provocado pela diminuição do teor de matéria orgânica e pela maior compacidade que surge nas camadas arenosas da unidade estratigrafia 2.

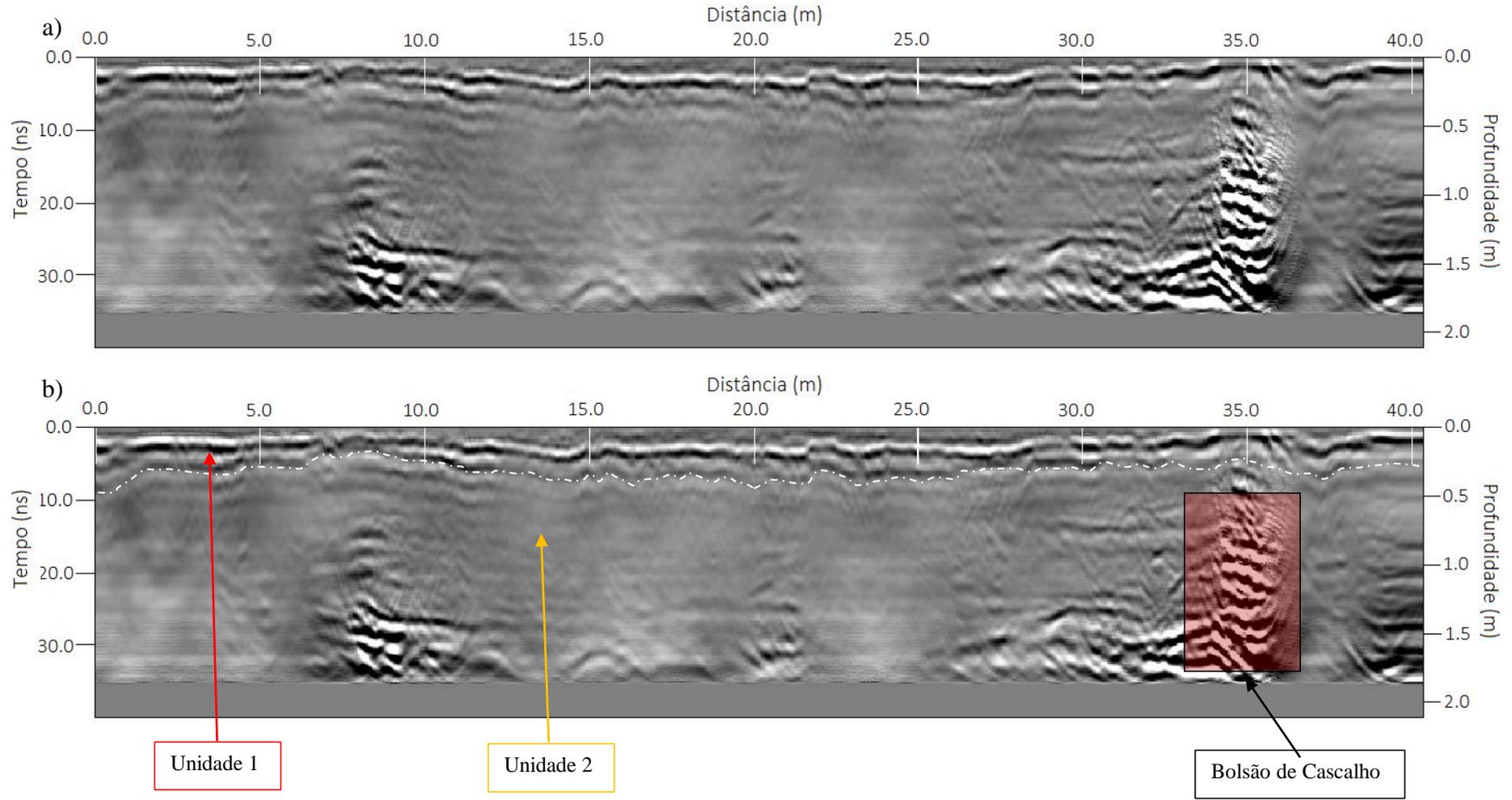
Além disso, nota-se que o mesmo contraste observado na vertical correspondente a distância de 35 metros da Figura (19) com a antena de 200 MHz é notado na Figura (20) com a frequência de 400 MHz. Esse elevado contraste indica a deposição de bolsões de cascalho inclinados. Nota-se também que a concentração do sinal contrastante aumenta com a profundidade. Esse fato é natural uma vez que os mecanismos de sedimentação privilegiam a deposição mais rápida por gravidade de partículas de maior massa e maior diâmetro o que pode influenciar nos processos locais de transferência, armazenamento e redistribuição de água no depósito aluvionar, repercutindo na possibilidade de ocorrência de fluxos preferenciais.

Figura 19 - Radargrama da Seção 08, aquisição com antena de frequência 200 MHz. a) Imagem sem interpretação; b) Imagem interpretada



Fonte : O Autor (2019)

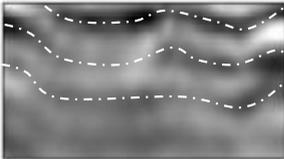
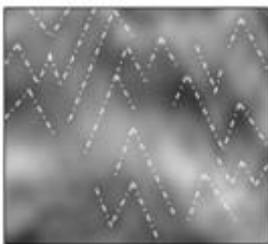
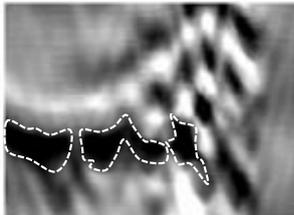
Figura 20 - Radargrama da Seção 08, aquisição com antena de frequência 400 MHz. a) Imagem não interpretada; b) Imagem interpretada



Fonte : O Autor (2019)

A partir da interpretação na escala de campo e confrontando com o observado na trincheira escavada, é possível resumir a natureza dos refletores geofísicos que podem ser encontrados no depósito aluvionar (Tabela 2).

Tabela 2 - Tabela de interpretação dos principais refletores das aquisições com a antena de 200 MHz

Refletores	Configuração de Reflexão	Descrição	Interpretação
		Refletores de acamamento: Presença de Refletores em ondas e paralelos	Areia com matéria orgânica em camadas de pequena espessura
		Refletores caóticos em difrações, elevada atenuação do sinal geofísico	Areia e estratigrafia cruzada
		Refletores com elevado contraste em relação aos demais sinais geofísicos em seu entorno	Bolsões de cascalho ou concentração de cascalhos de diâmetros variados

Fonte: O Autor (2019)

O primeiro tipo de refletor geofísico que é observado é o que apresenta um sinal longo, contínuo, na forma de laminações aproximadamente paralelas. Esse refletor demonstra a presença de uma camada arenosa com a presença de matéria orgânica. O segundo tipo de refletor que aparece de modo mais abundante é o que apresenta um sinal geofísico atenuado demonstrando a presença de bolsões de areia sem matéria orgânica e sem a presença de cascalhos.

A importância desse resumo é fundamental para que possam ampliar com maior rapidez a capacidade de interpretação dos demais radargramas obtidos na grade de aquisição. A adoção da tabela de interpretação permitirá identificar as heterogeneidades presentes no depósito aluvionar no leito seco do Rio Capibaribe. Isso possibilita a simulação mais realística dos processos de transferência de água e do transporte de soluto,

uma vez que com o conhecimento das propriedades hidráulicas e hidrodispersivas nesse momento é possível a construção de um modelo hidroestratigráfico do subsolo do depósito aluvionar.

4.4 CONCLUSÕES

Foi possível concluir que o depósito aluvionar estudado é caracterizado por uma sedimentação oriunda das enchentes do rio, apresentando estruturas em camadas, principalmente constituídas de litofácies arenosas ou de areia, mas também é observado a alternância de litofácies de cascalhos em camadas ou em bolsões sempre apoiados em matriz arenosa. Os resultados da caracterização sedimentológica demonstraram a presença de 4 litofácies (*Scm*; *Scm,b*; *Gcm,o*; *Scm,o*) disposta em camadas formando 4 unidades estruturais contendo uma ou mais litofácies.

A técnica do Radar de Penetração do Solo (GPR) foi eficiente em caracterizar o subsolo do depósito aluvionar e identificar as estruturas aluvionares na escala de campo. Na área prospectada sem a necessidade de escavações, foi possível identificar três grandes estruturas sedimentares predominantes no depósito aluvionar no leito seco do Rio Capibaribe.

A geometria do subsolo oriunda da interpretação do GPR permitirá definir as condições de contorno e a heterogeneidade do depósito aluvionar. Essa geometria em conjunto com as propriedades hidráulicas e hidrodispersivas resultantes da caracterização dos sedimentos permitirá simular os processos de transporte de contaminante em condições não saturadas no aluvião.

5 ARTIGO 2 - MOBILIDADE E RETENÇÃO DE SULFADIAZINA EM UNIDADES ESTRUTURAIS DE UM DEPÓSITO ALUVIONAR

Resumo

A avaliação do potencial de retenção e da mobilidade dos poluentes na zona não saturada é fundamental para avaliação da vulnerabilidade da água subterrânea. Por exemplo o processo de sorção é dominante entre vários processos físicos e químicos, que afetam o transporte de poluentes. Poluentes emergentes como a Sulfadiazina (SDZ) são frequentemente detectados em altas concentrações no meio ambiente. O objetivo desse trabalho foi avaliar o potencial de mobilidade e retenção da Sulfadiazina (SDZ) em algumas litofácies que compõe um perfil do depósito aluvionar da bacia do Capibaribe-PE no semiárido brasileiro, uma vez que nas épocas mais secas do ano o aquífero é bastante explorado pela população difusa. A avaliação da sorção ocorreu pelos ensaios de cinética e isotermas e o transporte pelos ensaios de deslocamento miscível. Os resultados demonstraram que a cinética de sorção para os solos das duas litofácies é melhor descrita com um modelo de segunda ordem, as isotermas indicam baixa capacidade de sorção com baixos valores do K_D . As curvas de eluição demonstraram que o processo de transporte a é predominantemente convectivo, demonstrando que a Sulfadiazina pode ser transportada para o lençol freático em situações onde a zona não saturada apresente elevado teor de umidade. Os modelos CDE e CDE- MIM apresentaram excelentes ajustes as curvas de eluição do traçador. As curvas de eluição resultantes do transporte de sulfadiazina apresentaram o fenômeno de não equilíbrio químico. De forma geral, os resultados desse trabalho demonstram que o lançamento de Sulfadiazina na superfície do depósito aluvionar, pode acarretar na contaminação do lençol freático do aluvião, pois as litofácies que compõem a zona não saturada do depósito, apresentaram baixa capacidade de retenção.

Palavras-chave: Modelagem Numérica. Sorção. Modelo de Dois Sítios de Sorção.

5.1 INTRODUÇÃO

A avaliação do potencial de retenção e da mobilidade dos poluentes na zona não saturada é fundamental para avaliação da vulnerabilidade da água subterrânea, quando do transporte de contaminantes no solo (SUKUL et al., 2008). O processo de sorção é dominante entre vários processos físicos e químicos, que afetam o transporte de poluentes para as águas subterrâneas. No processo de sorção as moléculas presentes na fase líquida são atraídas para a interface na superfície do sorvente devido a forças atrativas não-compensadas, que tendem a ser compensadas mediante os mecanismos de ligação. Alguns fatores como a solubilidade em água, o coeficiente partição solo-solução (K_D), teor de matéria orgânica, tipo de minerais do solo, temperatura e pH controlam as taxas da sorção (PAVLOVIC et al., 2018; BOY-ROURA et al., 2018).

O entendimento dos processos e mecanismos de que vão resultar na mobilidade e retenção de poluentes emergentes na zona não saturada são de fundamental importância para prevenir a contaminação dos aquíferos, bem como para a avaliação da sua vulnerabilidade. Por exemplo o K_D , é uma medida direta da partição da molécula do poluente entre as fases sólidas e líquida, sendo um parâmetro de referência na sorção de antibióticos, se tornando um pré-requisito importante para a avaliação de risco do lençol freático (SRINIVASAN et al., 2014). O destino final dos poluentes no meio ambiente pode ser diretamente relacionado ao K_D , onde os compostos que apresentam baixa capacidade de sorção, apresentam alta mobilidade no solo, gerando um incremento ao risco de contaminação dos aquíferos.

Atualmente, a indústria farmacêutica desenvolve uma grande quantidade de potenciais poluentes, denominados poluentes emergentes onde os antibióticos representam um grupo importante. Essas drogas são administradas profilaticamente e para manutenção da saúde do rebanho. Após a administração, o composto inalterado ou seus metabólitos são excretados diretamente para o meio ambiente através da urina e fezes e ou indiretamente através da disseminação de esterco (PAVLOVIC et al., 2018; BOXALL, 2018; ZHANG et al., 2017; SARMAH et al., 2006; AUST et al., 2008). O interesse em antibióticos veterinários como um problema ambiental e saúde pública, aumentou devido a capacidade de perturbação dos processos ecológicos naturais, como a crescente formação de resistência bacteriana. (CARVALHO E SANTOS et al., 2016; BOY-ROURA et al., 2018; JECHALKE et al., 2014).

Entre as diferentes classes de antibióticos, o grupo das sulfonamidas (SAs) são uma das drogas veterinárias mais utilizadas no combate de infecções bacterianas em animais (SHEN et al., 2018; HU et al., 2010; DORETO e RATH, 2013). As sulfonamidas podem impedir que o ácido p-aminobenzóico se transforme em di-hidropteroato, que é a via chave síntese de DNA na bactéria (KUMAR et al., 2010; YANG et al., 2018). A Sulfadiazina (SDZ) pertence à classe das sulfonamidas sendo considerado um dos tipos de antibióticos com concentrações mais altas no meio ambiente (ZHANG et al., 2017; DORETTO e RATH, 2013; THIELE-BRUHN, 2003). Uma vez no ambiente, eles podem ser sorvidos no solo e nos sedimentos ou transportados para águas subterrâneas e superficiais. (DORETTO e RATH, 2013).

O aquífero aluvionar é intensamente explorado como recursos hídricos subterrâneos, sendo uma fonte confiável para as populações difusas que sofrem historicamente com eventos de seca no semiárido brasileiro. Abastecendo as demandas domésticas da população e também para o desenvolvimento de atividades socioeconômicas como a agropecuária. São formações geológicas bastante heterogêneas disposto em camadas e compõe os leitos de rios intermitentes do nordeste brasileiro.

Essas formações atraem várias atividades antrópicas em seus entornos, elevando o risco de contaminação do aquífero (BRAGA et al., 2015). Por exemplo, atividades agropecuárias podem lançar na superfície do solo inúmeros poluentes, como defensivos agrícolas (ZHANG et al., 2015; ZHOU et al., 2014) e fármacos de origem veterinária (BOY-ROURA et al., 2018). Águas pluviais contaminadas podem atravessar a zona não saturada e alcançar as águas subterrâneas, se tornando um problema ambiental considerável (CARVALHO E SANTOS, 2016; CHEN et al., 2014; SHEN et al., 2018; DORETTO E RATH., 2013; YANG et al., 2018).

Fatores como perfil altamente heterogêneo e o lançamento de contaminantes como antibióticos e corantes na superfície do depósito, revelam necessidade da compreensão do transporte de contaminantes na zona não saturada do depósito. Uma vez que esse tipo de ação é um processo chave para a conservação da qualidade de água do aquífero aluvial, fundamental para a sobrevivência da população local.

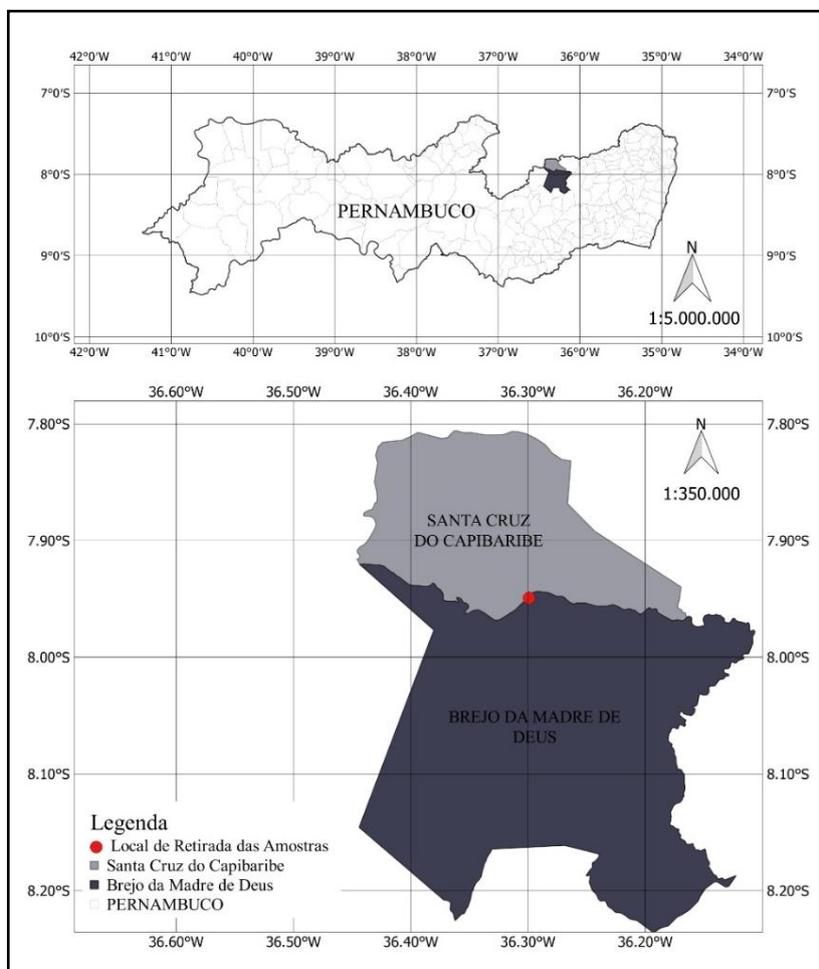
O objetivo desse trabalho foi avaliar o potencial de mobilidade e retenção da Sulfadiazina (SDZ) em algumas unidades estruturais que compõe o perfil do depósito. Avaliando a sorção da Sulfadiazina (SDZ) por meio de ensaios de cinética e isotermas e o transporte pelos ensaios de deslocamento miscível.

5.2 MATERIAL E MÉTODOS

5.2.1 Área de Estudo

O local de estudo é na calha secundária do Rio Capibaribe, mais precisamente no Sítio Poço da Lama na divisa do município de Brejo da Madre de Deus com o município de Santa Cruz do Capibaribe, localização geográfica de $7^{\circ}56'57.6''\text{S} - 36^{\circ}17'57.2''\text{W}$. Situada na zona rural do município de Brejo da Madre de Deus, a cerca de 10 km do centro da cidade de Santa Cruz do Capibaribe (Figura 1). Brejo da Madre de Deus está localizado na mesorregião agreste e na microrregião do Vale do Ipojuca. O município encontra-se inserido nos domínios da bacia hidrográfica do rio Capibaribe.

Figura 1 - Localização da área de estudo



O Autor (2019)

A bacia do Capibaribe pode ser dividida em três macrozonas: Alto, Médio e Baixo Capibaribe (SOUZA, 2011). O alto do Capibaribe, apresenta 79 km de extensão, abrangendo quatro municípios Poção, Jataúba, Brejo da Madre de Deus e Santa Cruz do Capibaribe todas situadas no agreste pernambucano e inseridos da região denominada polígono da seca (PAIVA et al., 2014).

Geologicamente a área de estudo projeto situa-se sobre a Província da Borborema, de características rochosa cristalina, com características hidrogeológica do domínio fissural (CPRM, 2005). A macrorregião do alto do Capibaribe apresenta precipitação média de 600 mm/ano. A evapotranspiração potencial em média de 1900 mm/ano. As condições climáticas e a cobertura vegetal nativa são de Caatinga (BRAGA et al., 2015)

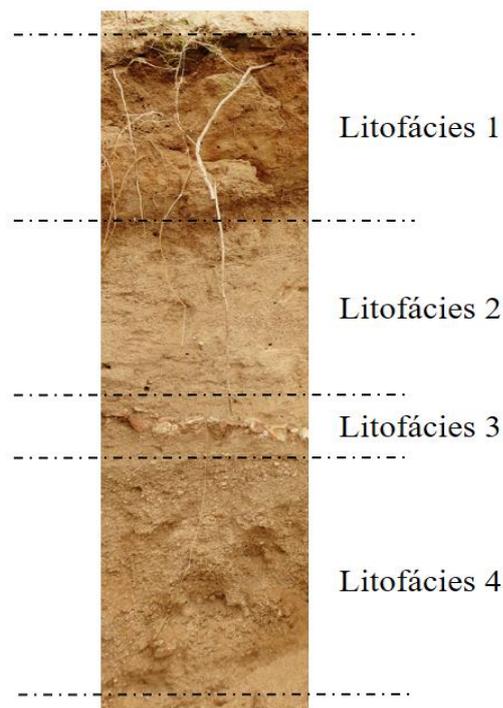
Uma descrição detalhada da arquitetura do subsolo do depósito demonstrou a presença de quatro materiais com características texturais distintas e dispostos em camadas. Cada camada foi classificada pela sua assinatura geológica, traduzida a partir de sua curva granulométrica e da estrutura dos sedimentos, denominada litofácies. As litofácies foram classificadas segundo o código de Miall (1985) como Litofacies 1-*Scm*; Litofacies 2-*Scm,b*; Litofacies 3-*Gcm,o*; Litofacies 4-*Scm,o* (Figura 2).

Os experimentos de Cinética de sorção e Isotermas de sorção e os ensaios de deslocamento miscível foram realizados com o *Gcm,o* e *Scm,o*, uma vez que já existe resultados da caracterização hidrodispersiva das litofácies 1-*Scm* e litofácies 2-*Scm,b* com o mesmo contaminante (Sulfadiazina) na literatura. Analisando o perfil do depósito o *Gcm,o* está posicionado cerca de 1 m da superfície e apresenta espessura média de 0,1 m. Visualmente o *Gcm,o* é o material mais grosseiro do perfil. O *Scm,o* apresenta espessura média de 0,9 m.

5.2.2 Sulfadiazina (SDZ)

A sulfadiazina (SDZ) é um antibiótico da família das sulfonamidas e possui massa molar $250,3 \text{ g.mol}^{-1}$, Log Kow - 0,09 e é uma molécula ionizável com dois prótons trocáveis ($\text{pKa}_1 = 1,6 \sim 2,4$; $\text{pKa}_2 = 5,8 \sim 6,4$) (KOLPIN et al., 2002). O termo SDZ será utilizado do decorrer do texto para representar a Sulfadiazina.

Figura 2 - Detalhe do subsolo do depósito aluvial, destacando as litofácies que compõem o perfil.



O Autor (2019)

5.2.3 Caracterização Físico-química do Solo

O ensaio de Distribuição Granulométrica de solo é baseado nas seguintes normas: ABNT-NBR-6457 (86) Amostras de solos – Preparação para ensaios de compactação e ensaios de caracterização; ABNT-NBR-7181 (84) Análise granulométrica. Para essas análises foram utilizadas as instalações do Laboratório de Física do Solo do Departamento de Energia Nuclear da UFPE. As amostras, após destorroadas, foram secas ao ar. Em seguida foi aplicada a metodologia de determinação granulométrica de solos pela combinação de sedimentação para as frações de argila e silte após dispersão com hexametáfosfato e peneiramento para a fração grossa.

O pH foi determinado em água e em KCl a 1 mol.L^{-1} através do potencial eletrônico, pela imersão do eletrodo combinado em uma suspensão solo:líquido (água, KCl) na proporção de 1:2,5.

A análise da Superfície Específica foi obtida pelo método Brunauer-Emmet-Teller (BET), que utiliza o princípio da adsorção de um gás na superfície de um sólido. Utilizou-se o gás nitrogênio e o equipamento Quantachrome NovaWin2 ©1994-2006, sendo os

cálculos de área realizados automaticamente pelo software NOVA Enhanced Data Reduction – versão 2.2.

A análise de Capacidade de Troca Catiônica (CTC) foi efetuada no Laboratório de Fertilidade do Solo da Empresa Pernambucana de Pesquisa Agropecuária (IPA), seguindo as indicações da Embrapa. Para tanto foram determinadas as quantidades de bases trocáveis. O Potássio e o Sódio trocáveis foram determinados acrescentando o extrato de Mehlich (mistura de HCl 0,05 mol l⁻¹ e H₂SO₄ 0,025 mol l⁻¹) ao solo e fazendo a leitura em um fotômetro de chama a partir de uma curva padrão previamente estabelecida. As análises de Cálcio, Magnésio e Alumínio trocáveis foram extraídas com solução de Cloreto de Potássio (KCl) a 1 mol l⁻¹, na proporção de 1:10 entre o solo e o extrator. A determinação do Cálcio e do Magnésio foi realizada por espectrofotometria de absorção atômica. O Alumínio extraível foi determinado por titulação, na presença do indicador azul de bromotimol a 0,1%, com NaOH a 0,025 mol l⁻¹ como titulador, observando a mudança de coloração amarela para azul.

A análises dos teores de metais (Mn, Fe, Ni, Zn, Pb e Si) foram realizadas por Fluorescência de Raios – X por Dispersão de Energia (EDXRF) é uma técnica analítica para quantificar os elementos químicos, sem a necessidade de tratamentos químicos (FERNÁNDEZ et al., 2017). A medição das intensidades de Raios-X característicos emitidos pelos elementos químicos constituintes da amostra foi conduzida por meio da excitação dos átomos da amostra (SHACKLEY, 2011). O equipamento utilizado foi o EDX-720, Shimadzu. A comprovação da qualidade do procedimento analítico se deu através de provas de referência, produzidos pelo National Institute of Standard and Technology – NIST e pela Agência Internacional de Energia Atômica – IAEA foram analisadas sob as mesmas condições analíticas das amostras.

5.2.4 Cinética de Sorção

A determinação da cinética de sorção foi realizada utilizando frascos do tipo “batch Reactors” de 100 ml, o procedimento experimental ocorreu segundo (MARTINS & MERMOUD, 1998). A concentração de SDZ foi de 30 mg.L⁻¹. A Relação solo-solução foi de 1:10 (5 g de solo para 50 ml de solução de SDZ).

Os recipientes foram colocados em mesa agitadora e nos intervalos de tempo (0; 1; 2; 4; 6; 8; 10; 12; 24; 36; 48; 60; e 72 horas) foram coletadas alíquotas de 3 ml que foram centrifugadas a 9000 rpm. A concentração de SDZ foi determinada por

cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). A fase móvel utilizada para obedecer as condições cromatográficas foi Metanol (35):Água Destilada(64,5):Ácido Fórmico(0,5). As demais condições cromatográficas foram: fluxo 1 mL.min⁻¹, detector de absorvância operando a 265 nm e coluna C18 (250 x 46 mm) de 5 µm.

5.2.5 Isoterma de Sorção

O procedimento de determinação das isotermas de sorção é descrito por (MARTINS & MERMOUD,1998). A relação solo-solução foi de 1:10 (5g de solo para 50 mL de solução de SDZ) nas seguintes concentrações 10; 20; 30; 40 e 50 mg.L⁻¹. As amostras foram agitadas em mesa agitadora a 200 rpm pelo intervalo de tempo de equilíbrio de sorção, demonstrado pela cinética e centrifugados a 9000 rpm. A solução foi analisada por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). As condições cromatográficas são as mesmas descritas no ensaio de cinética. As concentrações de SDZ adsorvidas ao solo, foram obtidas utilizando-se a Equação (5.1).

$$S = (C_0 - C_e) \cdot FD \quad (5.1)$$

na qual, S é a fração de SDZ sorvida ao solo (M.M⁻¹); C_0 é a concentração inicial de Sulfadiazina colocada em contato com o solo (M.L⁻³); C_e é a concentração de Sulfadiazina na solução após o equilíbrio (M.L⁻³) e FD é o fator de diluição, considerando a relação solução/solo (no caso, $FD = 50/5 = 10$).

5.2.6 Modelagem da Sorção

O processo de sorção pode ser definido como a distribuição de uma substância química entre as fases líquida e sólida do solo. A isoterma de sorção de poluentes orgânicos no solo pode ser considerada linear Equação (5.2), sendo S a fração da substância sorvida (M.M⁻¹), C a concentração da substância química na fase líquida (M.L⁻³) e K_D é o coeficiente de partição solo-solução (L³.M⁻¹).

$$S = K_D C \quad (5.2)$$

Como a maior fase sorvente em solos naturais para substâncias orgânicas é a matéria orgânica, um parâmetro mais global que pode ser usado para descrever a capacidade de sorção dos solos é o K_{OC} coeficiente de partição do contaminante na fração orgânica do solo (Equação 5.3), sendo $CO\%$ o conteúdo de carbono orgânico total do solo.

$$K_{OC} = \frac{K_D}{CO\%} \quad (5.3)$$

Freundlich estudou a adsorção em diversos compostos e descreveu uma relação não linear (Equação 5.4):

$$S = K_F C_e^N \quad (5.4)$$

na qual, o K_F o coeficiente de Freundlich que representa a capacidade de sorção pelo solo sendo igual ao coeficiente de partição solo-solução, K_D , quando $N = 1$ e N constante que representa o grau de linearidade da isoterma de sorção.

A cinética de sorção pode ser representada matematicamente usando-se o seguinte modelo de primeira ordem da Equação (5.5):

$$\frac{dS_t}{dt} = K_1(S_{el} - S_t) \quad (5.5)$$

Os termos S_{el} e S_t são as capacidades de sorção em equilíbrio e no tempo t respectivamente e K_1 a taxa constante de sorção de primeira ordem (h^{-1}). Após integração, aplicando-se os limites $t = 0$ a $t = t$ e $S_t = 0$ a $S_t = S_t$, a forma integrada da Equação (5.5) se torna:

$$\log(S_{el} - S_t) = \log S_{el} - \frac{K_1}{2,303} t \quad (5.6)$$

a constante K_1 é obtida por meio da regressão linear entre $\log(S_{el} - S_t)$ e t .

A taxa de sorção para um mecanismo de segunda ordem pode ser descrita pela Equação (5.7).

$$\frac{dS_t}{dt} = k_2(S_{e2} - S_t)^2 \quad (5.7)$$

Os termos S_{e2} e S_t são as capacidades de sorção em equilíbrio e no tempo t , respectivamente ($M.M^{-1}$) e k_2 é a taxa constante de sorção de segunda ordem ($M.M^{-1} T^{-1}$). Após integração e aplicando-se os limites $t = 0$ a $t = t$ e $S_t = 0$ a $S_t = S_t$, a forma integrada da equação (5.7) se torna:

$$\frac{1}{S_{e2} - S_t} = \frac{1}{S_{e2}} + k_2 t \quad (5.8)$$

A expressão (5.8) pode ser rearranjada numa forma linear, como:

$$\frac{t}{S_t} = \frac{1}{k_s} + \frac{1}{S_{e2}} t \text{ com } k_s = k_2 S_{e2}^2 \quad (5.9)$$

O termo k_s pode ser considerado a taxa inicial de sorção quando $S_t/t \rightarrow 0$.

A taxa de difusão intra-partícula pode ser definida como (Yaneva & Koumanova, 2006):

$$S_t = k_i t^{0,5} \quad (5.10)$$

na qual, k_i é a taxa constante de difusão intra-partícula ($M.M^{-1} T^{-1}$).

Três critérios estatísticos foram utilizados para a análise dos dados calculados através dos modelos de primeira e segunda ordem da cinética de sorção: A razão de desvios, RD (Equação 5.11); coeficiente de massa residual, CMR (Equação 5.12); coeficiente de determinação, R^2 (Equação 5.13).

$$RD = \frac{\sum_{i=1}^N (M_i - \bar{M})^2}{\sum_{i=1}^N (T_i - \bar{M})^2} \quad (5.11)$$

$$CMR = \frac{\sum_{i=1}^N M_i - \sum_{i=1}^N T_i}{\sum_{i=1}^N M_i} \quad (5.12)$$

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^N (T_i - M_i)^2}{\sum_{i=1}^N (M_i - \bar{M})^2} \quad (5.13)$$

onde T_i são os valores calculados pelo modelo, M_i os valores experimentais, \bar{M} é a média dos valores experimentais e N o número de determinações.

O valor da razão de desvio (*RD*) descreve a razão entre o espalhamento dos valores calculados pelo modelo teórico, seu valor esperado tende a 1 (um). O coeficiente de massa residual (*CMR*) tende a zero na ausência de desvios sistemáticos entre valores teóricos e experimentais, como também indica se o modelo tende a superestimar ou a subestimar, com valores de *CMR* negativos ou positivos, respectivamente. O R^2 é o coeficiente de determinação, varia entre 0 e 1, indicando o quanto o modelo consegue explicar os valores medidos.

5.2.7 Ensaios de Deslocamento Miscível

Os ensaios de deslocamento miscível ocorreram em triplicata. O dispositivo experimental é composto por colunas de vidro com 30 cm de comprimento e 2,6 cm de diâmetro interno; uma bomba peristáltica com doze canais ISMALTEC; um recipiente de 10 litros de solução de CaCl_2 na concentração de $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$; um coletor de fração ISCO RETRIEVER com capacidade para 116 tubos, permitindo a execução com 4 colunas de solo simultaneamente; um condutivímetro digital DIGIMED para leitura das medidas de condutividade elétrica; capilares de borracha flexíveis com 2,38 mm de diâmetro interno e balanças digitais utilizadas para determinar o volume do pulso de solução aplicado nas colunas de solo.

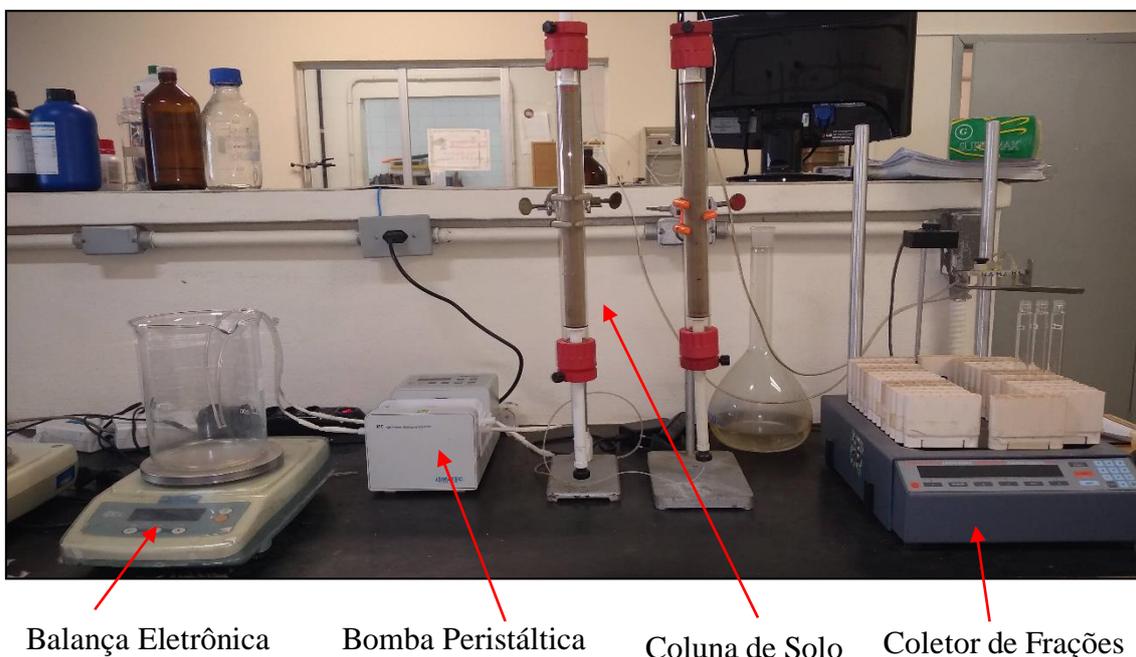
O acondicionamento do solo na coluna foi conduzido por camadas de aproximadamente 2 cm, levemente acomodadas. Após a montagem as colunas foram saturadas (fluxo ascendente) com a solução CaCl_2 , para que os colóides do solo não sofressem desestabilização. A alimentação da coluna de solo com a solução foi realizada por uma bomba peristáltica conectada à parte superior da coluna, sendo os efluentes da solução coletados na base da coluna pelo coletor de frações.

Foram aplicados um pulso de 01 volume de poros contendo $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$ de KBr (solução não reativa). Para a solução reativa ocorre a aplicação de um pulso de 02 volume de poros contendo 30 mg de SDZ diluídos em 1 litro de água. Não se efetuou qualquer pré-tratamento para a eliminação de sais, matéria orgânica ou ferro nas amostras de solo utilizadas nesse experimento. O dispositivo experimental pode ser visualizado na Figura (3).

A determinação da condutividade elétrica da solução traçadora efluente (KBr) foi realizada com um condutivímetro DIGIMED. A concentração de SDZ foi determinada indiretamente por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). As amostras foram

preparadas e as condições cromatográficas foram as mesmas utilizadas nos experimentos de sorção. Os parâmetros hidrodispersivos foram determinados por meio de ajuste utilizando modelo de transporte que melhor reproduzisse as condições de ensaio. Os ajustes são realizados de forma a minimizar os desvios entre a curva calculada e a experimental.

Figura 3 - Dispositivo experimental utilizado nos ensaios de deslocamento miscível



O Autor (2019)

5.2.8 Modelos do Transporte de Solutos no Meio Poroso

Para os ajustes foram assumidas as seguintes hipóteses, a matriz sólida é indeformável e homogênea na escala macroscópica. O escoamento é unidirecional (vertical) com fluxo constante. O soluto miscível com o solvente (água) o escoamento é isotérmico. A fase líquida suposta contínua, umidade constante. Variações de massa volumétrica e da viscosidade da solução em função da concentração do soluto são desprezíveis. Matriz sólida interage quimicamente com a fase líquida e a fase sólida (solute reativo).

As curvas de eluição da Sulfadiazina foram ajustadas ao modelo de convecção-dispersão (CDE) e convecção-dispersão a duas frações de água móvel e imóvel (MIM) e pelo modelo de não-equilíbrio químico (CDE-2 Sítios de Sorção). Todos os modelos

citados fazem parte do programa CXTFIT 2.0 (*Code for Estimating Transport Parameters from Laboratory or Field tracer Experiments*).

A descrição do transporte de um soluto no solo (deslocamento unidirecional) em meio homogêneo, se faz tradicionalmente utilizando a forma diferencial da lei de conservação de massa. Para a condição particular de um meio poroso indeformável, com o fluxo de água em regime permanente, a equação unidimensional que descreve o transporte de um soluto se apresenta como modelo de convecção-dispersão (CDE):

$$\rho_d \frac{\partial S}{\partial t} + \theta \frac{\partial C}{\partial t} = \theta D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \theta \cdot v \frac{\partial C}{\partial x} + \sum_{j=1}^n \Phi_j (C, S, \dots) \quad (5.14)$$

sendo C a concentração do soluto na solução [$M.L^{-3}$]; S a fração adsorvida [$M.M^{-1}$]; ρ_d é a massa específica aparente do solo [$M.L^{-3}$]; D o coeficiente de dispersão hidrodinâmica [$L^2.T^{-1}$], t o tempo [T]; x a coordenada espacial [L], Φ_j os termos de fonte e sumidouro [$M.L^{-3}.T^{-1}$], v é a velocidade média da solução [$L.T^{-1}$] e θ é a umidade volumétrica [$L^3.L^{-3}$]. Admitindo que a massa injetada é igual a massa recuperada, o termo Φ_j é nulo. Se o soluto não interage com o meio, $\rho_d \frac{\partial S}{\partial t}$ também se anula.

Admitindo que o modelo de convecção-dispersão, CDE, possui duas regiões de água (móvel e imóvel) e considerando que a quantidade total de solutos em um volume elementar representativo (VER) é dividida entre as fases móvel e imóvel, pela conservação de massa pode-se definir que:

$$\theta C = \theta_m C_m + \theta_{im} C_{im} \quad (5.15)$$

na qual, os subscritos (m) e (im) referem-se as fases móvel e imóvel da água, respectivamente. Considerando o efeito da água estagnada no transporte de solutos em meio poroso, podendo dessa forma representar as assimetrias nas curvas de eluição a equação de convecção-dispersão é dada pela expressão:

$$\begin{aligned} f^* \rho_d \frac{\partial S_m}{\partial t} + (1 - f^*) \rho_d \frac{\partial S_{im}}{\partial t} + \theta_m \frac{\partial C_m}{\partial t} + \theta_{im} \frac{\partial C_{im}}{\partial t} \\ = \theta_m D_m \frac{\partial^2 C_m}{\partial x^2} + \theta_{im} D_{im} \frac{\partial^2 C_{im}}{\partial x^2} - \theta_m v_m \frac{\partial C_m}{\partial x} + \sum_{j=1}^n \Phi (C, S, \dots) \end{aligned} \quad (5.16)$$

sendo f^* a fração da água móvel, e $(1 - f^*)$ a fração imóvel. Se o soluto é conservativo e não interativo as parcelas referentes a S_m , S_{im} e $\sum_{j=1}^n \emptyset(C, S, \dots)$ são nulas. Os parâmetros D_m e D_{im} [$L^2.T^{-1}$] da equação são os coeficientes de dispersão hidrodinâmica nas fases móvel e imóvel respectivamente.

A troca de massa entre as frações móvel e imóvel se faz essencialmente por difusão molecular e é geralmente descrita por uma cinética de primeira ordem.

$$\theta_{im} \frac{\partial C_{im}}{\partial t} + \rho_d(1 - f^*) \frac{\partial S_{im}}{\partial t} = \alpha(C_m - C_{im}) \quad (5.17)$$

sendo α [T^{-1}] o coeficiente de transferência de massa entre as duas frações de água; sua determinação é extremamente complexa, pelo fato de depender de vários parâmetros.

Quando o soluto interage com a matriz sólida do solo, essa interação pode se dar de forma instantânea ou não, e é representada pelo parâmetro (f), que representa a fração de sítios de sorção para a qual o equilíbrio é instantâneo com a fase móvel líquida e $(1 - f)$ que representa a fração de sítios de sorção para a qual o equilíbrio só ocorre ao longo do tempo (cinética de sorção). No modelo CDE-2 Sítios de Sorção, a interação solo-solução conceitualmente ocorre em dois tipos de sítios de sorção S_1 (instantâneo) e S_2 (cinético). Introduzindo uma cinética de primeira ordem reversível para o sítio de sorção S_2 temos:

$$\frac{\partial S_2}{\partial t} = \alpha[(1 - f)k_D C - S_2] \quad (5.18)$$

sendo: α [T^{-1}] o coeficiente de transferência de massa entre os dois sítios.

Admitindo regime hidrodinâmico estacionário em meio homogêneo, e supondo que o soluto pode se transformar ou degradar, a equação de conservação de massa incluindo os termos S_1 e S_2 na equação CDE (5.14) é dada por:

$$\left(1 + \frac{f\rho_d k_D}{\theta}\right) \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\rho_d}{\theta} \frac{\partial S_2}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} + \sum_{j=1} \emptyset_j \quad (5.19)$$

As Equações (5.16) e (5.19) podem ser escritas na forma adimensionalizadas:

$$\beta R \frac{\partial C_1}{\partial T} + (1 - f)R \frac{\partial C_2}{\partial T} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 C_1}{\partial Z^2} - \frac{\partial C_1}{\partial Z} \quad (5.20)$$

As Equações (5.17) e (5.18) que envolvem cinética de troca também podem ser escritas na forma adimensionalizada:

$$(1 - \beta)R \frac{\partial C_2}{\partial T} = \omega(C_1 - C_2) \quad (5.21)$$

na qual β é o coeficiente de partição; T o tempo adimensionalizado; Z coordenada espacial adimensionalizada; C_1 e C_2 concentrações adimensionalizadas nas fases móvel e imóvel (modelo MIM) ou nos dois sítios de sorção (instantâneo ou cinético) respectivamente; R o fator de retardo; ω o coeficiente de Damköler; Pe o número de Péclet.

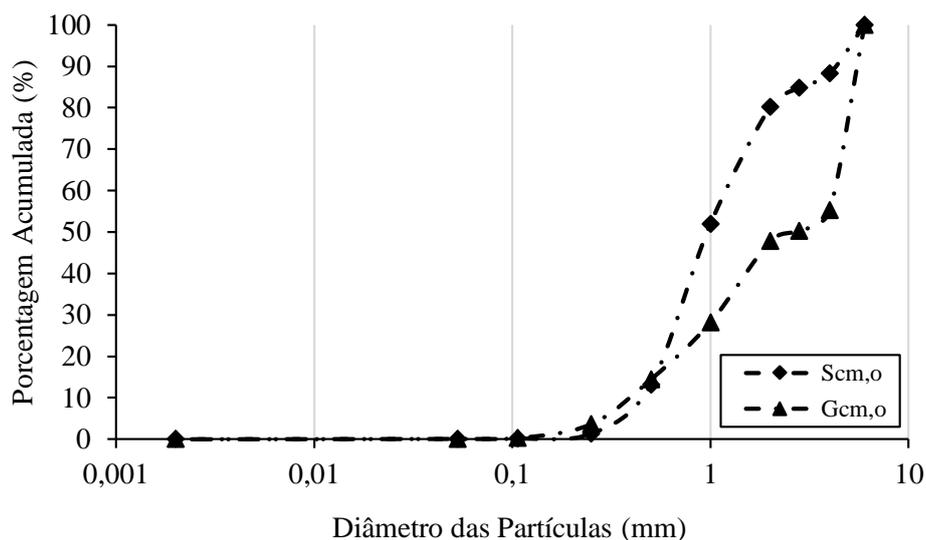
5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.3.1 Propriedades Físico-químicas do solo

As distribuições granulométricas das duas litofácies são apresentadas na Figura (4). Nota-se que as duas litofácies apresentam granulometrias descontínuas, aberta e com diâmetros maiores que 2 mm, classificados como cascalho. O *Gcm,o* apresenta grande quantidade de partículas com diâmetros acima de 4 mm. Partículas com diâmetros maiores de 1 mm são mais frequentes no *Scm,o*. É importante destacar que as quantidades que passaram das peneiras de 0,053 mm são praticamente insignificantes, indicando que as quantidades de silte e argila nesses dois tipos de solo são desprezíveis.

Embora na descrição arquitetural na parede da trincheira o *Gcm,o* tenha se apresentado em menor proporção, características como granulometria aberta, disposição geométrica do bolsão com inclinações e elevada condutividade hidráulica saturada, lançam hipótese de que os bolsões de *Gcm,o* podem atuar formando fluxos preferenciais.

Os resultados das análises químicas dos solos das duas litofácies são apresentados na Tabela (1). De acordo com os valores de pH em água, o solo das duas litofácies apresentaram reações de acidez fraca, muito próximas a neutralidade (pH = 7,0). Os valores do pH em KCl foram inferiores aos valores de pH em água, indicando predominância de cargas negativas no solo, atribuído ao efeito da solução de KCl, quando em contato com o solo, induzir a troca de cátions devido à maior concentração dos íons K^+ , liberando íons H^+ e Al^{3+} para a solução, induzindo a um aumento da acidez (EBELING et al., 2008).

Figura 4 - Curva de distribuição granulométrica das litofácies *Gcm,o* e *Scm,o*

Os valores de CTC, S e V das duas litofácies desviaram pouco, indicando semelhança entre as propriedades químicas das duas litofácies. Valores de CTC inferiores a 5 cmolc.dm^3 , podem indicar baixa presença de argila (EMBRAPA, 2009) confirmado pela análise granulométrica (Figura 4). Valores baixos das bases trocáveis indica solos muito intemperizados.

Tabela 1 - Propriedades químicas das duas litofácies (*Gcm,o* e *Scm,o*)

	Litofácies	
	<i>Gcm,o</i>	<i>Scm,o</i>
pH água	6,76	6,89
pH KCl	5,66	5,85
Superfície Específica ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	3,754	3,324
Bases Trocáveis (cmolc.dm^{-3})		
Ca	0,70	0,80
Mg	1,00	1,00
Na	0,30	0,60
K	0,08	0,07
Al	0,00	0,00
H	0,36	0,33
Soma de Bases S (cmolc.dm^{-3})	2,1	2,5
CTC (cmolc.dm^{-3})	2,4	2,8
Saturação por Bases V (%)	87	88

Na Tabela (2) são apresentados os teores dos metais (mg.kg^{-1}) das duas litofácies, bem como os valores de referência para cada mineral. Os teores de ferro (Fe) são menores que o valor de referência, não indicando contaminação. O *Gcm,o* apresentou teores de óxidos de ferro (Fe) mais elevados que o *Scm,o*, esse mineral podem influenciar na capacidade reativa dos solos.

Os teores de chumbo (Pb) e estrôncio (Sr) foram maiores que os valores de referência indicando uma possível contaminação por metais pesados nesses solos. Atividades antrópicas como a lançamento de resíduos industriais de tinturarias podem ser a provável fonte de contaminação (MAPANDA et al., 2015). A presença de metais pesados em grande concentração no solo pode influenciar a capacidade de sorção de antibióticos como o SDZ (XU et al., 2015).

Tabela 5.2 Valores obtidos e certificados (mg.kg^{-1}) e suas respectivas incertezas expandidas em nível de confiança dos metais determinados por EDXRF.

SRM 2709 (n = 8)						
	Valores certificados		Valores obtidos em mg kg^{-1}			
	(mg kg^{-1})		<i>Gcm,o</i>		<i>Scm,o</i>	
Mn	538	± 17	411	± 31	97	± 27
Fe	35000	± 1100	10614	± 444	7133	± 442
Ni	88	± 5	3	± 5	5	± 5
Zn	106	± 3	15	± 7	8	± 7
Pb	18,9	± 0,5	55	± 12	32	± 10
Sr	231	± 2	308	± 6	375	± 6

4.3.2 Cinética de Sorção

O comportamento da cinética de sorção, bem como os ajustes dos modelos de primeira e segunda ordem das litofácies $G_{cm,o}$ e $S_{cm,o}$, são demonstrados na Figura (5) e Figura (6) respectivamente.

Figura 5 - Ajuste ao modelo de primeira ordem para a cinética de sorção para as Litofácies $G_{cm,o}$ e $S_{cm,o}$.

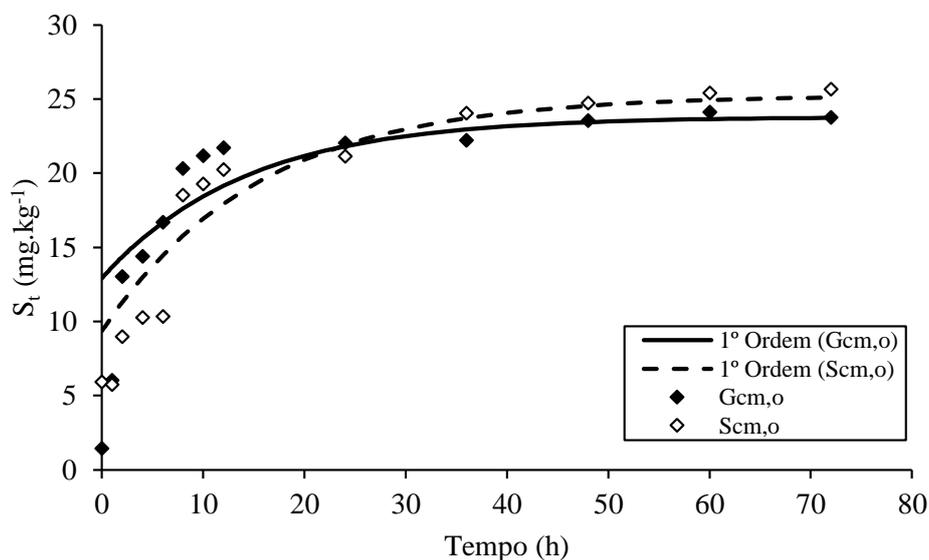
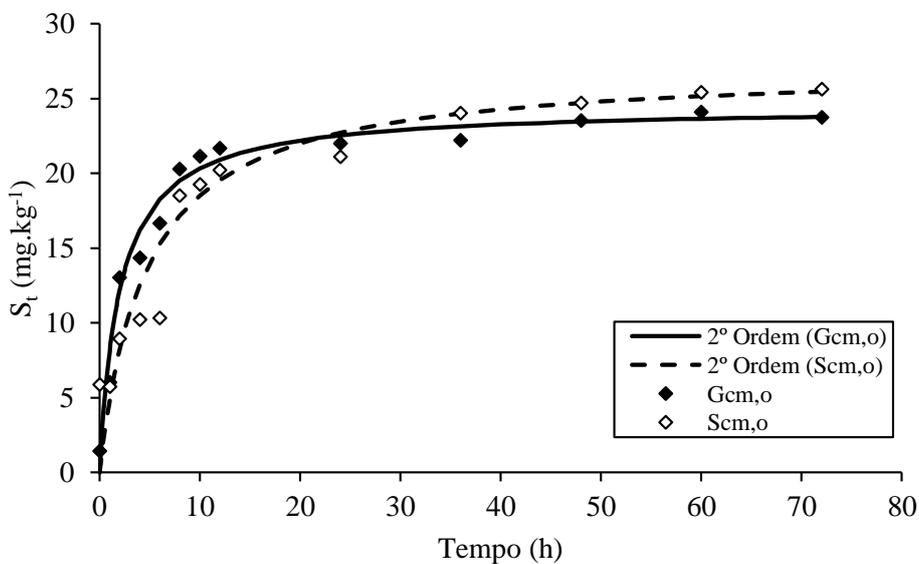


Figura 6 - Ajuste ao modelo de segunda ordem para a cinética de sorção para as Litofácies $G_{cm,o}$ e $S_{cm,o}$.



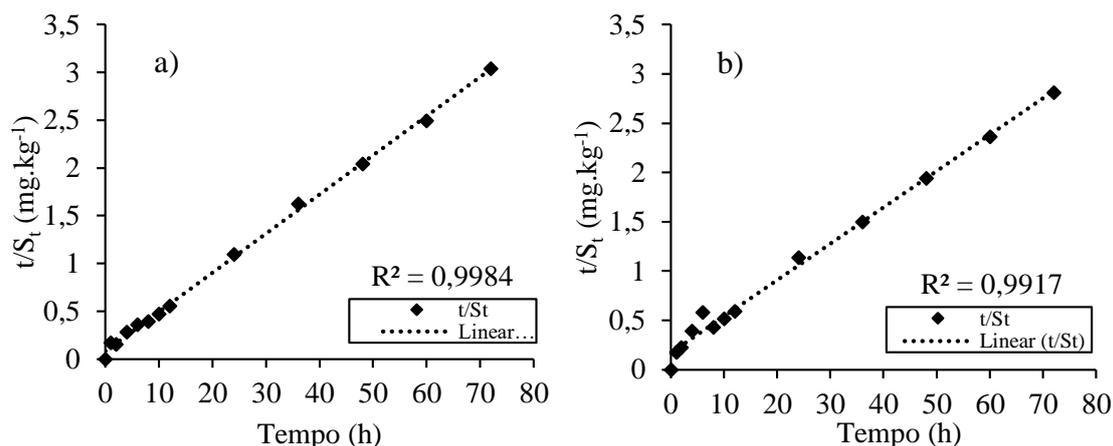
Analisando os gráficos da cinética de sorção da SDZ da Figura (5), nota-se que o modelo de primeira ordem não contempla valores próximos de zero para a S_t , não representando os dados medidos no início da interação entre o solo e o soluto. Isso demonstra a dificuldade do modelo de primeira ordem em representar os processos de sorção instantâneas quando da interação entre o contaminante e a fase sólida. Um desempenho razoável do modelo de primeira ordem é observado a partir de 2 horas de interação.

O comportamento das curvas ajustadas para o modelo de segunda ordem (Figura 6) difere do modelo de primeira ordem, principalmente por contemplar os valores de S_t no início da interação.

As duas curvas demonstram que a cinética de segunda ordem apresenta dois estágios no processo de sorção, uma sorção rápida durante as primeiras horas de interação e em seguida uma sorção lenta, que ocorre até aproximadamente um tempo de equilíbrio de 48 horas. Esse mesmo comportamento foi encontrado por Vieira *et al.* (2017) em um estudo de interação de uma sulfonamida para solos arenosos e argilosos. Vários estudos também encontraram sorção lenta estudando sulfonamidas, variando o tempo de equilíbrio de 12 a 48 horas (SIRINASVAN *et al.*, 2014; BOXALL., 2018; FIGUEROA-DIVA *et al.*, 2010).

Sukul *et al.* (2008) estudando a interação da SDZ com 05 solos agricultáveis adubados com esterco obteve 50 horas como tempo necessário para alcançar o equilíbrio. Silva Júnior (2016), analisou a interação da SDZ em 04 camadas de solo predominantemente arenosos e encontrou 24 horas com o tempo de equilíbrio em seu estudo de cinética. Doretho e Rath (2013) também avaliaram que 48 horas é o tempo de equilíbrio alcançado entre a SDZ e quatro solos brasileiros distintos. Rabelo (2018) analisou as duas litofácies superiores do mesmo perfil aluvionar desse trabalho e apontou que com 48 horas ocorreu o equilíbrio entre o SDZ e o soluto.

A Litofácies $G_{cm,o}$ adsorveu uma quantidade na ordem de 23 mg.kg^{-1} e a litofácies $S_{cm,o}$ adsorveu na ordem de 25 mg.kg^{-1} . As camadas analisadas por Rabelo (2018) adsorveram 25 e 22 mg.kg^{-1} . Os valores da taxa inicial de sorção k_s (cinética de segunda ordem) para o $G_{cm,o}$ foi de $12,05 \text{ mg.kg}^{-1}.\text{h}^{-1}$, para o $S_{cm,o}$ foi de $5,84 \text{ mg.kg}^{-1}.\text{h}^{-1}$. Os gráficos lineares de t/S_t versus t , indicam a aplicabilidade do modelo de segunda ordem para a litofácies $G_{cm,o}$ (Figura 7.a) e $S_{cm,o}$ (Figura 7.b).

Figura 7 - Aplicabilidade do Modelo de Segunda Ordem (t/S_t versus t) das litofácies: a)*Gcm,o* e b) *Scm,o*

O desempenho dos modelos de cinética de sorção de primeira e segunda ordem foram avaliados por três critérios estatísticos: Razão de desvios (*RD*); Coeficiente de massa residual (*CMR*); Coeficiente de determinação (R^2), os resultados são apresentados na Tabela (3).

Os valores da razão de desvios (*RD*) mais próximos de 1 tendem a um melhor ajuste do modelo utilizado, valores mais próximos do ideal foram observados no modelo de segunda ordem para o *Gcm,o*. O *RD* indica que para a litofácies *Scm,o* os dois modelos apresentaram desempenhos semelhantes. Os valores do coeficiente de massa residual (*CMR*) próximos a zero demonstraram que o modelo de segunda ordem apresentou melhores ajustes. Os valores de R^2 indicam que o modelo de segunda ordem apresenta um desempenho superior ao modelo de primeira ordem nas duas situações.

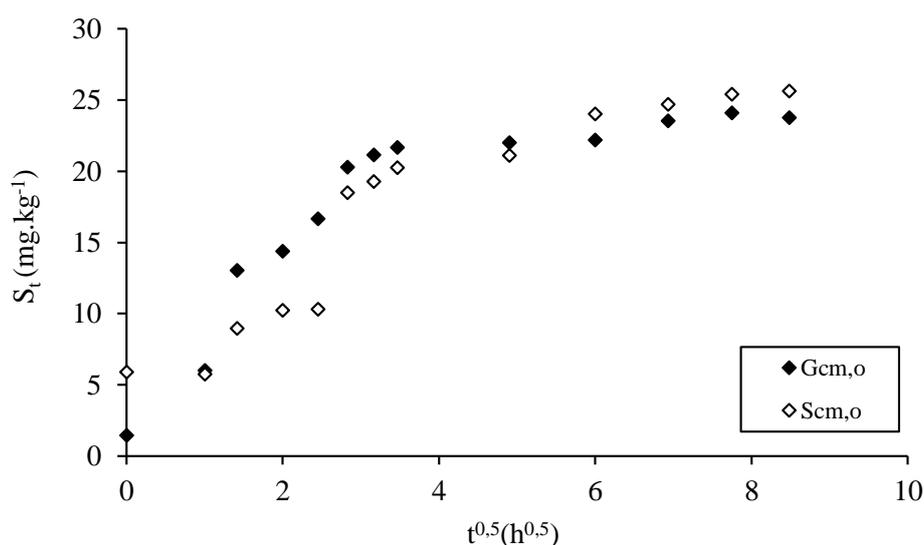
Tabela 3 - Delineamento estatístico avaliando a modelagem de primeira e segunda ordem da cinética de sorção

Litofácies	Modelos	Parâmetros Estatísticos		
		R^2	<i>RD</i>	<i>CRM</i>
<i>Gcm,o</i>	1° Ordem	0,8458	2,9964	-0,0593
	2° Ordem	0,9984	1,0034	-0,0076
<i>Scm,o</i>	1° Ordem	0,8602	0,9929	-0,0414
	2° Ordem	0,9917	0,9854	0,00906

A aplicação do modelo de difusão intra-partícula nos dados de cinética de sorção da SDZ das duas litofácies é apresentado na Figura (5.8). A difusão que ocorre nos poros do solo pode ser representada graficamente pela sorção no tempo S_t e a raiz quadrada do tempo $t^{0.5}$ (Yaneva & Koumanova, 2006). Nesse contexto os valores da taxa de difusão k_i , podem variar de acordo com o tamanho dos poros, pois está intimamente ligado aos caminhos livres em que o soluto percorre.

Considerando que a estrutura básica do solo se divide em micro, macro e poros de transição. É possível atribuir diferentes patamares de valores de difusão facilmente observado nas curvas da Figura (8), difusão inicial k_{i1} que ocorre nos macroporos (segmento com maior declividade) e difusão final k_{i2} nos poros de transição (segmento de menor declividade). Atribuindo um k_i específico a cada segmento pode-se considerar que o k_{i1} para os macroporos são maiores que o k_{i2} para os poros de transição. A difusão intra-partícula participa do processo de sorção no início, porém globalmente a taxa de sorção é controlada por processos químicos em acordo com os mecanismos de reação de segunda ordem (MILFONT, 2006).

Figura 8 - Aplicação do modelo de difusão intra-partícula aos dados das cinéticas de sorção para as duas litofácies.



Os resultados da aplicação dos modelos cinéticos de primeira e de segunda ordem e o de difusão intra-partícula aos dados das cinéticas de sorção da SDZ para ambos os solos são apresentados na Tabela (4).

O modelo cinético de primeira ordem se mostrou inadequado para descrição da cinética de sorção para ambos os solos, isto pode ser verificado pelos valores subestimados da capacidade de sorção em equilíbrio, S_{e1} (Tabela 4). Observando a Tabela (5.4) nota-se que resultados satisfatórios foram obtidos com a aplicação do modelo de cinética de segunda ordem ($r^2 > 0,99$) sugerindo que a sorção foi governada principalmente pela disponibilidade de sítios de sorção ocupados na superfície do solo em vez da concentração do soluto, pois o modelo de segunda ordem considera que a capacidade de sorção é proporcional ao número de sítios ativos do solo (VIEIRA et al., 2017). Gondim (2014) avaliando a cinética de sorção de uma sulfonamidas em solos siltosos observaram que o modelo de segunda ordem obteve melhores ajustes.

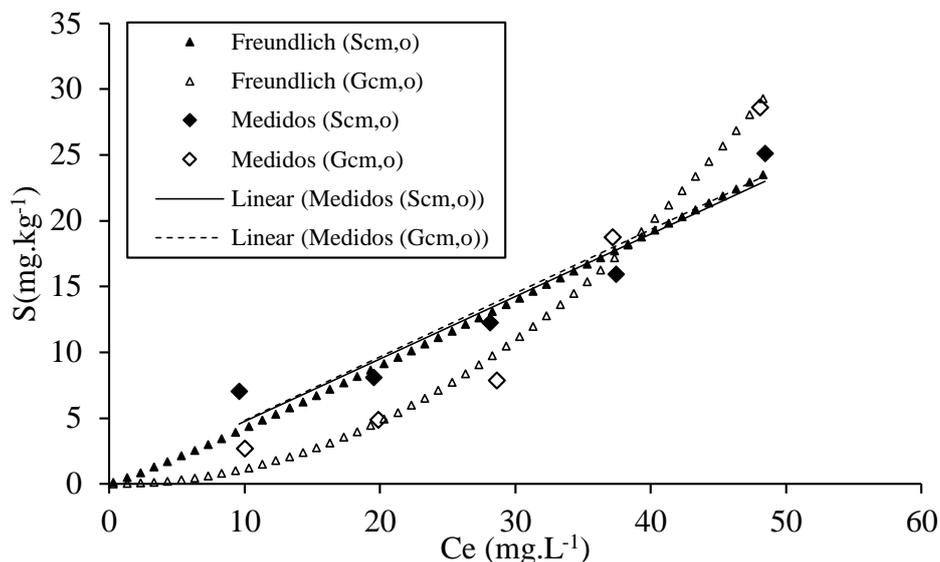
Tabela 4 - Valores das capacidades de sorção em equilíbrio S_{e1} e S_{e2} ; das taxas constantes de sorção k_1 , k_2 e k_i ; e dos coeficientes de determinação, r^2 para os três modelos em ambos os solos.

Solos	Capacidade de sorção	Taxa de sorção	Coefficiente de determinação
Cinética de Primeira Ordem $\frac{\partial S_t}{\partial t} = k_1(S_{e1} - S_t)$			
	S_{e1}	k_1	r^2
	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹ .h ⁻¹	-
<i>Gcm,o</i>	10,88	0,0707	0,8458
<i>Scm,o</i>	15,90	0,0647	0,8602
Cinética de Segunda Ordem $\frac{\partial S_t}{\partial t} = k_2(S_{e2} - S_t)^2$			
	S_{e2}	k_2	r^2
	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹ .h ⁻¹	-
<i>Gcm,o</i>	24,44	0,0201	0,9984
<i>Scm,o</i>	27,10	0,0079	0,9917
Difusão Intra-partícula $S_t = k_i t^{0,5}$			
	-	k_i	r^2
	-	mg.kg ⁻¹ .h ⁻¹	-
<i>Gcm,o</i>	-	3,8369	0,6879
<i>Scm,o</i>	-	3,8180	0,8526

5.3.3 Isotermas de Sorção

As isotermas de sorção lineares da SDZ dos solos das litofácies são apresentadas na Figura (9).

Figura 9 - Isotermas de sorção lineares e de Freundlich do SDZ para as litofácies Gcm,o e Scm,o



Os valores de K_D , obtidos através de um ajuste linear das isotermas determinadas nesse estudo foram $0,483$ e $0,475 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ para a SDZ no Gcm,o e Scm,o respectivamente. O Gcm,o apresentou maior capacidade de sorção do que o Scm,o . Os parâmetros obtidos pelo ajuste linear e não linear (Freundlich), são apresentados na Tabela (5). O modelo de Freundlich apresentou valores bastante contrastantes para as duas litofácies.

Doretho e Rath (2013) analisando um solo de textura arenosa obteve bom ajuste ao modelo de Freundlich, ressaltando que encontrou valores de K_D baixos. Sukul et al., (2008) também obtiveram valores baixos de K_D implicando em uma interação fraca entre a SDZ e o solo. Shen et al., (2018) ressaltam que a mobilidade da SDZ no solo é inversamente proporcional aos valores de K_D . Rabelo (2018) analisando a interação da SDZ com os solos arenosos obtiveram valores de K_D para ajustes lineares na mesma ordem de grandeza ($0,60$ e $0,46 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$).

Os resultados das isotermas indicam que a ordem de grandeza dos valores do coeficiente de partição solo-solução (K_D) com os ajustes propostos são baixas, esse fato normalmente vai se traduzir em alta mobilidade e baixa retenção da SDZ nos solos das

duas litofácies, que apresentam uma curva granulométrica predominante com partículas grosseiras e até cascalhos. A ausência de argilominerais e teores baixos de matéria orgânica podem influenciar em uma sorção fraca entre o SDZ e o solo, esses materiais tendem a adsorver moléculas orgânicas fraca ou fortemente, dependendo dos mecanismos de sorção e das forças de interação adsorvente-adsorbato (MILFONT, 2006; DORETHO E RATH, 2000; THIELE-BRUHN et al., 2014; VIEIRA et al., 2017).

Tabela 5 - Parâmetros de adsorção Lineares, Langmuir e Freundlich

Solos	Modelos	K_D	R^2
<i>Gcm,o</i>	Linear	0,483	0,8051
	Freundlich	0,009	0,9795
<i>Scm,o</i>	Linear	0,4751	0,9214
	Freundlich	1,054	0,8257

5.3.4. Ensaios de Deslocamento Miscível

5.3.4.1 Traçador (KBr)

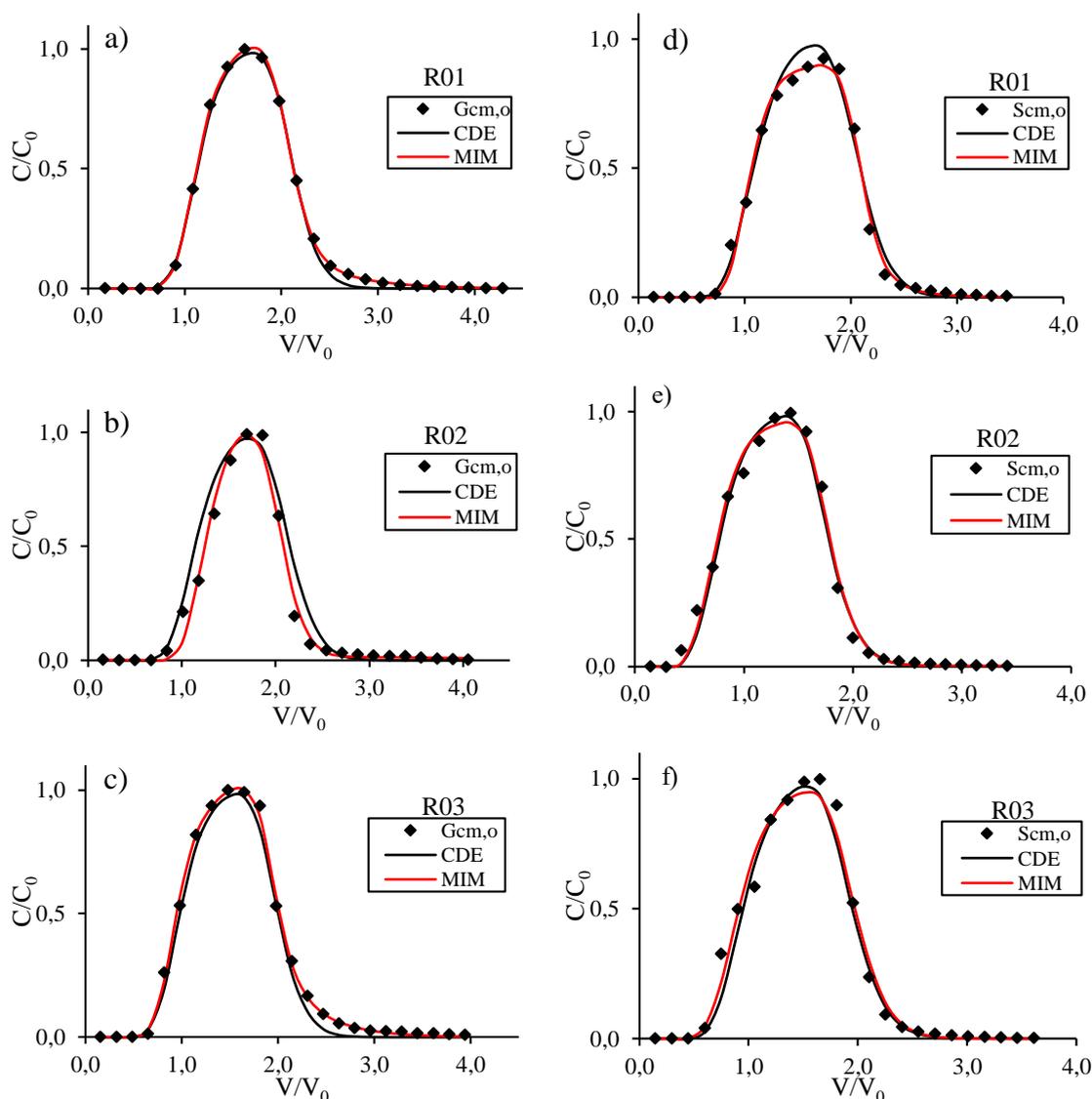
Os parâmetros médios determinados na montagem e execução dos ensaios de colunas são apresentados na Tabela (5). Todos os ensaios foram realizados com a vazão de $0,32 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}$.

Tabela 6 - Valores médios dos parâmetros definidos e determinados experimentalmente nos ensaios de deslocamento miscível do Traçador (KBr).

Solo	Rep.	ρ_s ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	V_P (cm^3)	v ($\text{cm} \cdot \text{h}^{-1}$)	T_p (h)
<i>Gcm,o</i>	R1	1,83	15,83	10,75	0,93
	R2	1,87	15,88	10,13	0,99
	R3	1,82	17,27	9,84	1,02
	Média	1,84	16,33	10,24	0,98
	σ	0,03	0,82	0,46	0,05
	<i>Scm,o</i>	R1	1,62	21,37	8,67
R2		1,59	22,27	8,55	1,17
R3		1,65	20,47	9,03	1,11
Média		1,62	21,37	8,75	1,14
σ		0,03	0,90	0,25	0,03

As curvas de eluição do KBr obtidas experimentalmente e ajustadas com os modelos CDE e CDE-MIM para a litofácies *Gcm,o* e *Scm,o* são apresentadas nas Figuras (10).

Figura 10 - Curvas de eluição do traçador (KBr) medidas e simuladas com os modelos CDE e CDE-MIM para o solo da litofácies *Gcm,o* (a; b; c) e *Scm,o* (d; e; f)



As curvas de eluição de um traçador ideal (meio saturado e toda água móvel) passa pelo ponto $0,5 C/C_0$ e $1 V/V_0$. Para essa condição o valor do Fator de Retardo (R) é igual a um (01). As curvas de eluição da Figura (10) são todas simétricas (Formato de Sino) e passam muito próximas do indicado para um traçador ideal.

O Fator de retardo é relacionado com a sorção, para $R > 1$ indica sorção ou retardo, enquanto que $R < 1$ pode indicar a exclusão de íons ou sorção negativa, ou que regiões

líquidas imóveis estão presentes, mas não participam do processo de transporte convectivo, por exemplo, água retida dentro de agregados longe de macroporos saturados.

Os parâmetros hidrodispersivos resultantes do ajuste dos modelos CDE e CDE-MIM para as curvas de eluição do KBr, são apresentados nas Tabelas (7) e (8) respectivamente.

Tabela 7 - Parâmetros hidrodispersivos obtidos pelo ajuste CDE a partir dos ensaios de deslocamento miscível da solução traçadora

<i>Gcm,o</i>					
Repetição	D (cm ² .h ⁻¹)	R	λ (cm)	Pe	r^2
01	1,90	1,14	0,18	56,51	0,99
02	1,96	1,17	0,19	51,80	0,94
03	2,29	1,01	0,23	43,06	0,99
Média	2,05	1,11	0,20	50,45	-
σ	0,21	0,09	0,03	6,82	-
<i>Scm,o</i>					
Repetição	D (cm ² .h ⁻¹)	R	λ (cm)	Pe	r^2
01	1,85	1,10	0,21	46,88	0,99
02	3,12	0,80	0,37	27,38	0,99
03	2,61	0,98	0,29	34,57	0,98
Média	2,53	0,96	0,29	36,28	-
σ	0,64	0,15	0,08	9,86	-

Tabela 8 - Parâmetros hidrodispersivos obtidos pelo ajuste CDE-MIM a partir dos ensaios de deslocamento miscível da solução traçadora

<i>Gcm,o</i>							
Repetição	D (cm ² .h ⁻¹)	R	λ (cm)	Pe	β	ω	r^2
1	1,63	1,20	0,15	66,05	0,93	1,77E-02	0,99
2	1,18	1,42	0,12	86,16	0,89	6,27E-03	0,98
3	1,68	1,05	0,17	58,76	0,90	3,17E-02	0,99
Média	1,49	1,22	0,15	70,32	0,91	1,85E-02	-
σ	0,28	0,19	0,03	14,19	0,02	1,27E-02	-
<i>Scm,o</i>							
Repetição	D (cm ² .h ⁻¹)	R	λ (cm)	Pe	β	ω	r^2
1	0,98	1,07	0,11	88,64	0,96	1,53E-02	0,99
2	2,94	1,01	0,34	29,13	0,76	2,88E-03	0,99
3	2,80	1,00	0,31	32,27	0,93	1,47E-04	0,98
Média	2,24	1,03	0,26	50,02	0,89	6,12E-03	-
σ	1,09	0,04	0,12	33,49	0,11	8,10E-03	-

Globalmente os valores do fator de Retardo obtidos pelos dois modelos foram próximos a um(01), indicando que o KBr foi um bom traçador.

O valor fator de Retardo que mais desviou do indicado para um traçador não reativo foi o obtido pelo ajuste do modelo CDE-MIM para o solos da litofácies *Gcm,o*. O comportamento não conservativo observado para KBr, pode ser atribuído a adsorção do KBr pelas cargas negativas da superfície de minerais de carga variável que possuem uma capacidade de carga aniônica sobrepondo a capacidade de carga catiônica devido a influência do pH do solo ou pela presença de óxidos de ferro e alumínio que tem efeito comprovado de adsorção do brometo. Ambos os solo apresentam teores razoáveis de ferro segundo as análises do EDX (Tabela 2).

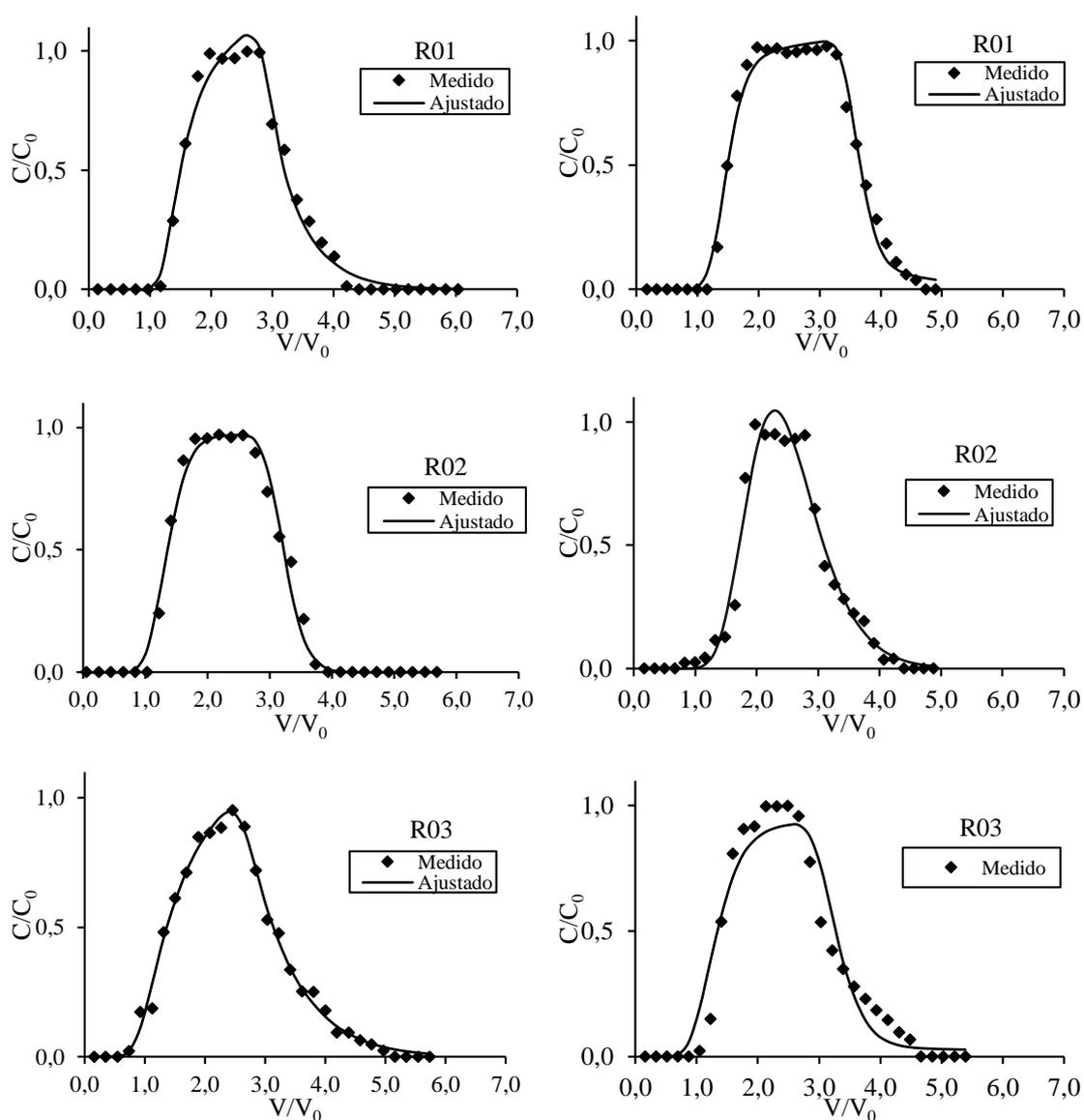
Para todos as repetições o processo de convecção ($Pe > 10$) foi predominante, segundo Novy Quadri (1993), valores do número de Pe superiores a 10 indicam que convecção predomina sobre o processo de difusão. Tanto o modelo CDE com dois parâmetros ajustados (D e R) como CDE-MIM com quatro parâmetros ajustados (D , R , ω e β) se mostraram como um bom modelo e descreveram adequadamente as curvas de eluição do KBr, com coeficientes de determinação que variaram de 0,94 a 0,99 para o modelo CDE e 0,98 a 0,99 para o modelo CDE-MIM. Os desvios padrões do modelo CDE apresenta valores mais precisos, em contrapartida os ajustes do modelo CDE-MIM foram melhores segundo os coeficientes de determinação.

Para o modelo CDE-MIM temos mais parâmetros sendo otimizados simultaneamente, o problema de não-singularidade surge por causa da correlação entre parâmetros. Nesse caso deduzir significados físicos a partir de parâmetros incertos obtidos com o modelo CDE-MIM pode ser extremamente arriscado. Por exemplo, para o software utilizado o coeficiente de transferência de matéria (ω) e o número de Péclet (Pe) são parâmetros com pouca limitação para conseguir a resolução numérica do problema. O seu significado físico pode ser perdido no processo com a finalidade de um maior ajuste, é por isso que é importante fazer vários ajustes variando os valores iniciais observando a convergência no valor numérico dos parâmetros de transporte e seu sentido físico.

5.3.4.2 Sulfadiazina (SDZ)

Na Figura (11) são apresentadas os dados experimentais do ensaio com a SDZ e a curva ajustada pelo modelo de dois sítios de sorção (CDE-2 Sítios). As curvas de eluição da SDZ na maioria das repetições dos dois solos, apresentaram formato assimétrico (presença de cauda). Indicando a ocorrência de interação entre o poluente e a matriz sólida do solo.

Figura 11 - Curvas de eluição da SDZ medias e ajustadas com o modelo CDE-2Sítios de sorção para a litofácies *Gcm,o* (a; b; c) e *Scm,o* (c; d; f)



Para o ajuste da curva de aluição da SDZ foi considerado que não houve nenhum processo de não-equilíbrio físico e não havia água estagnada, uma vez que o modelo CDE também apresentou um bom ajuste as curvas de eluição do KBr. Os parâmetros de transporte ajustados pelo modelo CDE-2SS são apresentados na Tabela (9) e os valores calculados na Tabela (10).

Tabela 9 - Parâmetros hidrodispersivos obtidos pelo ajuste CDE-2 Sítios de sorção a partir dos ensaios de deslocamento miscível da solução traçadora

<i>Gcm,o</i>					
Repetição	<i>D</i> (cm ² .h ⁻¹)	<i>R</i>	β	ω	<i>r</i> ²
1	1,69	1,99	0,91	0,01	0,986
2	1,26	1,51	0,66	1,96	0,987
3	3,15	1,63	0,73	0,10	0,992
Média	2,03	1,71	0,77	0,69	-
σ	0,99	0,25	0,13	1,10	-
<i>Scm,o</i>					
Repetição	<i>D</i> (cm ² .h ⁻¹)	<i>R</i>	β	ω	<i>r</i> ²
1	1,33	1,60	0,91	0,01	0,990
2	2,45	2,27	0,85	0,17	0,968
3	3,68	2,17	0,63	0,01	0,942
Média	2,49	2,02	0,80	0,07	-
σ	1,17	0,36	0,15	0,09	-

Os valores do coeficiente de partição (β), nos ajustes para os das duas litofácies foram de aproximadamente 0,8. Radcliffe e Simunek (2010) destacam que valores desse parâmetro menores que 1 podem indicar não-equilíbrio químico. Valores elevados do coeficiente de Damköler (ω) indicam uma cinética rápida de sorção e indicam equilíbrio químico, valores baixos ω indicam cinética lenta e não equilíbrio químico (RADCLIFFE e SIMUNEK, 2010), os valores médios das duas litofácies foram baixos. As médias dos valores do fator de retardo (*R*) para o *Gcm,o* foi de 1,7 e para *Scm,o* foi de 2 indicando maior interação entre o soluto e o solo no solo *Scm,o*, em comparação com os valores desse parâmetro para os ajustes do traçador não reativo (Tabelas 7 e 8).

Tabela 10 - Parâmetros hidrodispersivos calculados a partir dos ajustes CDE-2 Sítios de sorção a partir dos ensaios de deslocamento miscível da solução traçadora

<i>Gcm,o</i>				
Repetição	$\lambda(\text{cm})$	<i>Pe</i>	$K_d (\text{cm}^3.\text{kg}^{-1})$	<i>f</i>
1	0,08	125	0,103	0,549
2	0,10	92	0,071	-0,004
3	0,26	38	0,097	0,317
Média	0,15	85	0,09	0,29
σ	0,10	44	0,02	0,28
<i>Scm,o</i>				
Repetição	$\lambda(\text{cm})$	<i>Pe</i>	$K_d(\text{cm}^3.\text{kg}^{-1})$	<i>f</i>
1	0,14	73,12	0,131	0,779
2	0,25	39,74	0,293	0,731
3	0,34	29,32	0,238	0,325
Média	0,24	47,40	0,22	0,61
σ	0,10	22,88	0,08	0,25

É possível destacar que o transporte é predominantemente convectivo, pois os valores *Pe* foram em todas as repetições e para as duas litofácies superiores a 10 (Tabela 5.10). Os valores de *f* representam o número total de sítios de sorção do tipo-1 (RADCLIFFE e SIMUNEK, 2010), para o *Gcm,o* os valores *f* foram de 0,54 e 0,31 para as repetições 1 e 3, a segunda repetição ocorreu um valor negativo atribuído não singularidade dos parâmetros para forçar a juste ao modelo, para o *Scm,o* o valor médio de *f* foi 0,61.

Os valores de K_D foram de aproximadamente $0,1 \text{ cm}^3.\text{kg}^{-1}$ para o *Gcm,o* e $0,22 \text{ cm}^3.\text{kg}^{-1}$ para *Scm,o*, aproximadamente o dobro do *Gcm,o*. Indicando que o *Scm,o* apresenta maior capacidade de sorção do que o *Gcm,o*, salientando que o *Scm,o*. O K_D frequentemente é empregado para estimar o grau de sorção de poluentes em solos. O K_D pode ser definido como a razão entre a concentração do fármaco sorvida na matriz sólida (solo ou sedimento) e a concentração em equilíbrio da fase líquida. Valores altos de K_D indicam a grande tendência à sorção destes fármacos na matriz sólida, já que estes compostos interagem com sítios polares do solo, devido à presença de grupos ionizáveis e a formação de ligações catiônicas, aniônicas ou zwitteriônicas. Valores menores de K_D são decorrentes da formação de interações mais fracas com a matriz sólida do solo,

resultando em alta mobilidade do poluente no meio ambiente. Deste modo, estes compostos podem ser facilmente lixiviados alcançando águas superficiais e subterrâneas.

A ordem de grandeza dos valores do coeficiente de partição solo-solução (K_D) com os ajustes propostos são baixas, esse fato normalmente vai se traduzir em alta mobilidade e baixa retenção da SDZ nos solos das duas litofácies, que apresentam uma curva granulométrica predominante com partículas grosseiras e até cascalhos. A ausência de argilominerais e teores baixos de matéria orgânica podem influenciar em uma sorção fraca entre o SDZ e o solo, esses materiais tendem a adsorver moléculas orgânicas fraca ou fortemente, dependendo dos mecanismos de sorção e das forças de interação adsorvente-adsorbato (MILFONT, 2006; DORETHO E RATH, 2013; THIELE-BRUHN et al., 2004; VIEIRA et al., 2017).

De maneira geral as sulfonamidas apresentam baixa capacidade de sorção em solos, Sarmah et al (2006), relata valores baixos de K_D ($0,6 - 7,4 \text{ L.kg}^{-1}$) indicando alto potencial de lixiviação dessa classe de antibióticos. Leal et al. (2013) estudando sorção da Sulfadiazina para treze solos brasileiros, obteve valores baixos de K_D para solos arenosos, indicando baixa sorção e alta mobilidade desse antibiótico para a maioria dos solos estudados. Em comparação com outro importante grupo de antibióticos veterinários, como os Fluroquinolonas ($K_D > 544 \text{ L.kg}^{-1}$) a capacidade de sorção das sulfonamidas ($0,7 - 70,1 \text{ L.kg}^{-1}$) é considerada baixa (Leal et al., 2013). Doretto e Rath, (2013) estudando sorção de Sulfadiazina em solos brasileiros observaram uma fraca interação entre os sítios de ligação com a matriz sólida, sugerindo que este antibiótico pode ser lixiviado para as águas subterrâneas ou carregados para águas superficiais. Wherhan et al. (2006) realizando ensaios de transporte com colunas de solos destaca que o potencial de lixiviação da Sulfadiazina aumenta com a incremento da concentração aplicada. Embora a SDZ alcance o ambiente do solo tipicamente como ingrediente do esterco, os resultados implicam que a lixiviação da SDZ pode aumentar se aplicada em concentrações mais altas em solos próximos à saturação de água pouco antes do próximo evento de chuva.

4.4 CONCLUSÕES

Neste trabalho foram estudados as interações físico-químicas e os mecanismos envolvidos no transporte da molécula da Sulfadiazina (SDZ) em duas litofácies pertencentes a um aluvião na bacia do Capibaribe no semiárido brasileiro, a litofácies 3 classificada como *Gcm,o* e a litofácies 4 classificada como *Scm,o*.

A cinética de sorção da Sulfadiazina para os solos das duas litofácies é melhor descrita com um modelo de segunda ordem e indica sorção lenta. As isotermas de sorção foram melhor ajustadas por modelos lineares e indicam baixa capacidade de sorção do Sulfadiazina com baixos valores do coeficiente de partição solo-solução (K_D).

A modelagem das curvas de eluição demonstraram que o processo de transporte da Sulfadiazina é predominantemente convectivo em condições saturadas. Demonstrando que a Sulfadiazina pode ser transportada para o lençol freático em situações onde a zona não saturada apresenta elevado teor de umidade.

Os modelos CDE e CDE- MIM apresentaram excelentes ajustes as curvas de eluição do traçador, sendo o modelo CDE-MIM superior ao modelo CDE.

As curvas de eluição resultantes do transporte de sulfadiazina apresentaram o fenômeno de não equilíbrio químico, demonstrando que é mais adequado o uso de modelo com maior quantidade de parâmetros para a modelagem da curva. Os valores dos coeficientes de partição solo-solução (K_D) determinados pelas isotermas de sorção são superiores aos dos ensaios de colunas de solo.

Os parâmetros hidrodispersivos resultantes da aplicação desse modelo poderão subsidiar a simulação da pluma de contaminação da sulfadiazina no depósito aluvionar.

De forma geral, os resultados desse trabalho demonstram uma que o lançamento de contaminantes como a Sulfadiazina na superfície do depósito aluvionar, pode acarretar na contaminação do lençol freático do aluvião, pois as litofácies que compõem a zona não saturada do depósito, apresentaram baixa capacidade de retenção desse importante poluente.

6 ARTIGO 3 - AVALIAÇÃO DO IMPACTO DA HETEROGENEIDADE ESTRUTURAL DE UM DEPOSITO ALUVIONAR NOS PROCESSOS DE FLUXOS: MODELAGEM NUMÉRICA

Resumo

A zona não saturada do solo desempenha uma posição central nos processos de transferência de água e transporte de contaminantes. A previsão dos processos de fluxos não saturados em depósitos de sedimentos aluvionares é uma tarefa árdua, por serem formações altamente heterogêneas. Por exemplo a heterogeneidade estrutural desses depósitos podem levar a formações de fluxos preferenciais, aumentando o risco de contaminação do aquífero. Compreender os impactos da heterogeneidade nesse tipo de formação, é um fator chave para a preservação do aquífero aluvionar. Nesse contexto o objetivo desse trabalho foi avaliar os impactos da heterogeneidade na escala de campo de um depósito aluvionar na Bacia do Capibaribe-PE, realizando modelagem bidimensional dos processos de transferência de água e do transporte de contaminantes de um depósito de sedimentos aluvionar altamente heterogêneo do semiárido brasileiro. Reunindo informação como a geometria da zona não saturada oriunda da aplicação de uma técnica geofísica de prospecção e parâmetros hidrodinâmicos e hidrodispersivos dos materiais que compõem as grandes estruturas do depósito. A heterogeneidade estrutural do depósito aluvionar influencia na distribuição espacial do armazenamento de água e na distribuição espacial do transporte de contaminante em condições não saturadas. O contraste de propriedades hidráulicas propiciou o surgimento de fluxos preferencias na interface entre a estrutura arenosa e os bolsões de cascalho. O contraste de propriedades hidrodispersivos demonstrou que a camada superficial possui maior capacidade de retenção da Sulfadiazina (SDZ). O meio homogêneo negligencia os efeitos dos fluxos preferenciais, bem como, de regiões de acúmulo de água e de retenção do poluente.

Palavras-chave: Modelagem Bidimensional. Hydrus. Heterogeneidade.

6.1 INTRODUÇÃO

A zona não saturada do solo desempenha uma posição central nas trocas e interações entre a atmosfera e as águas subterrâneas (Aquíferos), influenciando diretamente nos processos de transferência de água e transporte de contaminantes (BIEN et al., 2013; MIN et al., 2017). Por apresentarem a zona não saturada fortemente heterogênea, a previsão dos fluxos de água e o destino de contaminantes em depósitos de sedimentos aluvionares é uma tarefa árdua (FRASE e DAVIS, 1998). Uma vez que a heterogeneidade estrutural desse tipo de formação é apontada como causadora da não linearidade dos processos de fluxo na zona não saturada. (SLIMENE et al., 2015; GOUTALAND et al., 2013 COUTINHO et al., 2015).

Depósito de sedimentos aluvionares são formações geológicas bastante comum do semiárido brasileiro. Normalmente se estabelecem nos cursos de rios temporários, formando um aquífero intensamente explorados pela população do semiárido brasileiro, principalmente nas épocas secas do ano. Essa região sofre historicamente com a problemática da escassez hídrica. Assim os aquíferos funcionam como mananciais abastecendo a população para abastecimento doméstico, agricultura e atividades industriais. A investigação dos processos de fluxos na zona não saturada desses depósitos contribuem para uma boa gestão dos recursos hídricos subterrâneos, evitando erros de estimativas como da recarga dos aquíferos e da distribuição espacial de contaminantes.

A investigação da zona não saturada de depósitos aluvionares, requer um levantamento de uma série de informações como a geometria, variabilidade espacial e a granulometria dos elementos estruturais da heterogeneidade desses depósitos (COUTINHO, 2015). Nesse contexto, Mele et al. (2012) destacam que nas últimas décadas com a evolução multidisciplinar de técnicas de estratigrafia, sedimentologia e geofísica estão permitindo uma caracterização de alta resolução da heterogeneidade de depósitos aluvionares. Informações detalhadas sobre essas formações são necessárias para previsões precisas de fluxos, possibilitando mapear e quantificar a disseminação de contaminantes na zona não saturada dessas estruturas. (KLINGBEL et al., 1999).

Entre as várias alterações que a heterogeneidade do solo pode provocar nos processos de fluxo, a formação de fluxos preferenciais (FP) vem recebendo bastante atenção. Goutaland et al. (2013) ressaltam que a heterogeneidade de sedimentos inerentes a desse tipo de formação pode privilegiar a formação de fluxos preferenciais devido ao contraste de propriedades hidrodinâmicas e também ao contraste de propriedades

hidrodispersivas. A evolução dos fluxos preferenciais depende da heterogeneidade da textura (CANNAVO et al., 2010) e da heterogeneidade estrutural (KUNG, 1990). ALFNES et al. (2004) ressaltam que os fluxos preferenciais podem ser resultados de barreiras hidráulicas, barreiras capilares e anisotropia entre as camadas.

Os fluxos preferenciais são apontados por vários autores como responsável por dificultar a previsão do transporte de contaminantes (BIEN et al., 2014). Nesse sentido os fluxos preferenciais são atualmente incluídos em modelos que preveem o transporte de água, contaminantes e partículas no solo (SIMUNEK et al., 2003). Muitas vezes os fluxos preferenciais podem acelerar a travessia dos contaminantes pela zona não saturada (SLIMENE et al., 2015). A compreensão dos impactos da heterogeneidade causa no transporte de contaminantes é fundamental para compreender a sustentabilidade hídrica da água armazenada nos aluviões.

As ferramentas de simulação numéricas fornecem auxílio para as investigações dos processos de transferência de água e transporte de contaminantes nos depósitos aluviais. A utilização de modelos é fundamental para a previsão dos processos de transferência e transporte das variáveis de fluxo na zona não saturada e na zona saturada. Dentre as ferramentas de simulação numérica o software Hydrus tem sido um dos códigos computacionais mais utilizados em aplicações envolvendo o movimento de água e de soluto no solo (SIMUNEK et al., 2008).

Goutaland et al. (2008) realizaram uma caracterização hidrodinâmica detalhada dos diferentes materiais que compõe as estruturas da zona não saturada visando modelar fluxos e em particular, destacar os fluxos preferenciais. Coutinho et al. (2015) realizaram uma modelagem do fluxo de água para vários cenários, considerando uma geometria homogênea, até o caso mais heterogêneo com uma descrição completa da geometria de um depósito de sedimentos fluvioglacial, os resultados mostraram que a heterogeneidade afeta os fluxos não saturados. Le Bien et al. (2015) utilizaram modelagem numérica 3D para melhorar a compreensão dos mecanismos responsáveis por fluxos preferenciais em um meio heterogêneo, analisando os efeitos da velocidade da água na transferência de solutos e o efeito a interface entre materiais em declive. Encontraram que a variação da velocidade da água e o aumento do declive da interface pode gerar fluxos preferenciais.

Predelus et al. (2015) analisaram o efeito combinado da barreira capilar e camadas em declive dos processos de transferência de água e no transporte de brometo e nanopartículas com auxílio de uma modelagem 3D observando acúmulo de água na interface dos dois materiais e desvio do fluxo. Slimene et al. (2015) realizaram uma

modelagem da formação dos fluxos preferenciais e correlatos na transferência de soluto durante a fase de infiltração em um depósito glaciofluvial fortemente heterogêneo. A modelagem numérica permitiu apontar a existência de caminhos de FP associados à heterogeneidade sedimentar.

Nesse contexto o objetivo desse trabalho foi avaliar os impactos da heterogeneidade do depósito na escala de campo, realizando modelagem bidimensional dos processos de transferência de água e do transporte de contaminantes de um depósito de sedimentos aluvionar altamente heterogêneo do semiárido brasileiro. Reunindo informação como a geometria da zona não saturada oriunda da aplicação de uma técnica geofísica de prospecção e parâmetros hidrodinâmicos e hidrodispersivos dos materiais que compõem as grandes estruturas do depósito.

6.2 MATERIAL E MÉTODOS

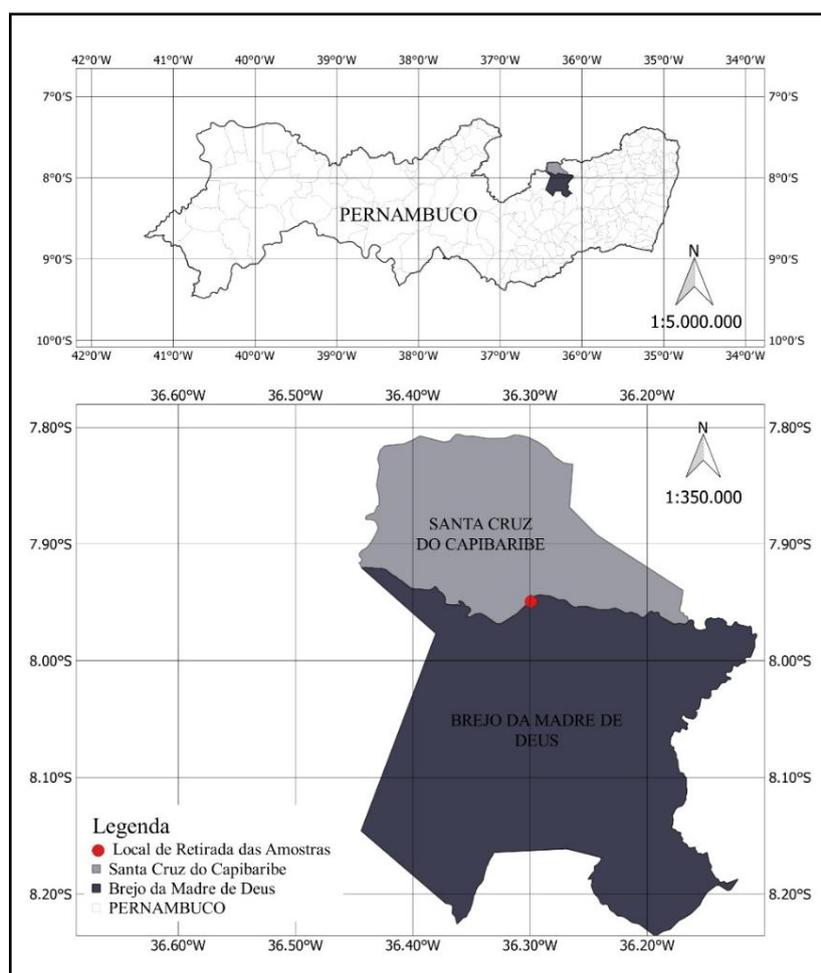
6.2.1 Área de Estudo

O local de estudo é na calha secundária do Rio Capibaribe, mais precisamente no Sítio Poço da Lama na divisa do município de Brejo da Madre de Deus com o município de Santa Cruz do Capibaribe, localização geográfica de $7^{\circ}56'57.6''S - 36^{\circ}17'57.2''W$. Situada na zona rural do município de Brejo da Madre de Deus, a cerca de 10 km do centro da cidade de Santa Cruz do Capibaribe (Figura 1). Brejo da Madre de Deus está localizado na mesorregião agreste e na microrregião do Vale do Ipojuca. O município encontra-se inserido nos domínios da bacia hidrográfica do rio Capibaribe.

A bacia do Capibaribe pode ser dividida em três macrozonas: Alto, Médio e Baixo Capibaribe (SOUZA, 2011). O alto do Capibaribe, apresenta 79 km de extensão, abrangendo quatro municípios Poção, Jataúba, Brejo da Madre de Deus e Santa Cruz do Capibaribe todas situadas no agreste pernambucano e inseridos da região denominada polígono da seca (PAIVA et al., 2014).

Geologicamente a área de estudo projeto situa-se sobre a Província da Borborema, de características rochosa cristalina, com características hidrogeológica do domínio fissural (CPRM, 2005). A macrorregião do alto do Capibaribe apresenta precipitação média de 600 mm/ano. A evapotranspiração potencial em média de 1900 mm/ano. As condições climáticas e a cobertura vegetal nativa são de Caatinga (BRAGA et al., 2015)

Figura 1 - Localização da Área de Estudo



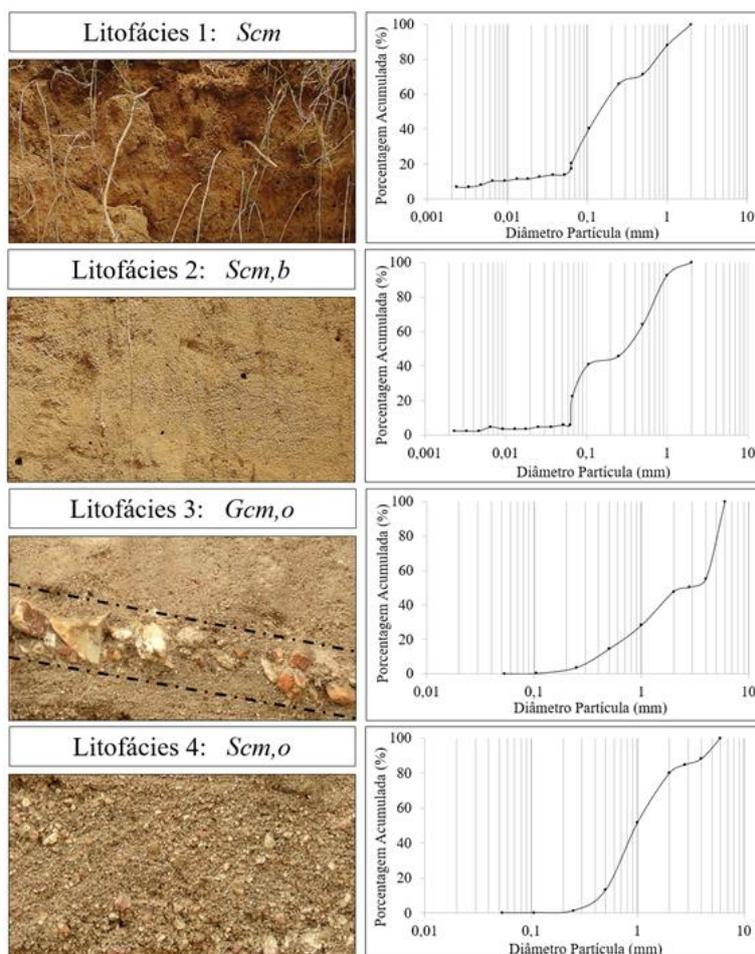
O Autor (2019)

6.2.2 Representação da zona não saturada do depósito aluvionar

Para a realização da modelagem dos processos de fluxo na zona não saturada do depósito, uma descrição da zona não saturada foi necessária, visando representar as heterogeneidades estruturais do depósito.

Para isso uma trincheira foi escavada no leito seco do rio, permitindo a visualização da organização do depósito. A caracterização sedimentológica ocorreu de acordo com a metodologia desenvolvida por Miall (1985). A parede da trincheira (12 x 2 metros) está estruturada por 4 unidades principais. As unidades são formadas de quatro litofácies: Litofácies (i) - Areia com matéria orgânica (*Scm*); Litofácies (ii) - Areia grossa bimodal (*Scm,b*); Litofácies (iii) - Cascalho (*Gcm,o*); Litofácies (iv) - Areia grossa e cascalho de diâmetros inferiores (*Scm,o*). Todas as litofácies são descritas em termos da distribuição do tamanho das partículas e estrutura.

Figura 2 - Litofácies do perfil do depósito e suas respectivas curvas granulométricas



O Autor (2019)

Após a caracterização sedimentológica da parede da trincheira uma ferramenta geofísica foi utilizada para ampliar a escala de observação da arquitetura do depósito. A técnica GPR foi aplicada em uma área não escavada de aproximadamente 1600 m². Essa técnica é baseada na geração, transmissão, propagação e reflexão de pulsos eletromagnéticos de alta frequência.

As medidas com o GPR foram realizadas utilizando o sistema *GSSI SIR 3000* (*Geophysical Survey Inc.*). Operando com uma antena blindada de 200 MHz em modo monoestático que forneceu uma boa relação entre profundidade e resolução. O processamento dos dados foi realizado com o software *Radan 7* (*GSSI*).

Dados do GPR foram comparados com a descrição da parede da trincheira, atestando a capacidade do equipamento em detectar estruturas sedimentares na escala das litofácies. As aquisições ocorreram no sentido longitudinal de um grid de aquisição de 40

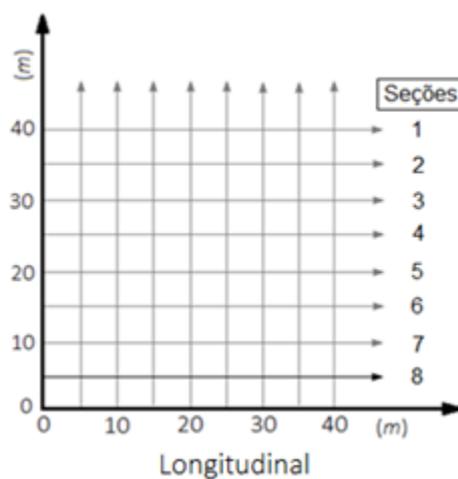
x 40 m, os perfis foram coletados em um padrão de 5 m com a antena de 200 MHz (Figura 3). Ao todo as aquisições ocorreram em 8 seções longitudinais. Os fluxos foram modelados considerando a oitava seção do grid de aquisição de imagens do GPR (Figura 4).

Figura 3 - Registro da aquisição com o Radar de Penetração do Solo (GPR) com a antena de 200 MHz



O Autor (2019)

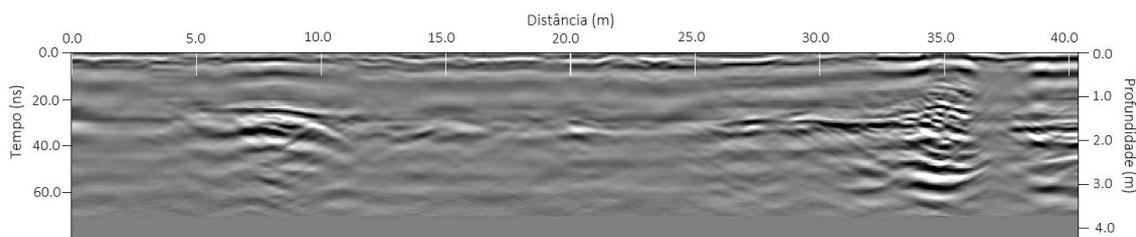
Figura 4 - Grid de aquisição de imagens estabelecido para as aquisições com o Radar de Penetração do Solo (GPR)



O Autor (2019)

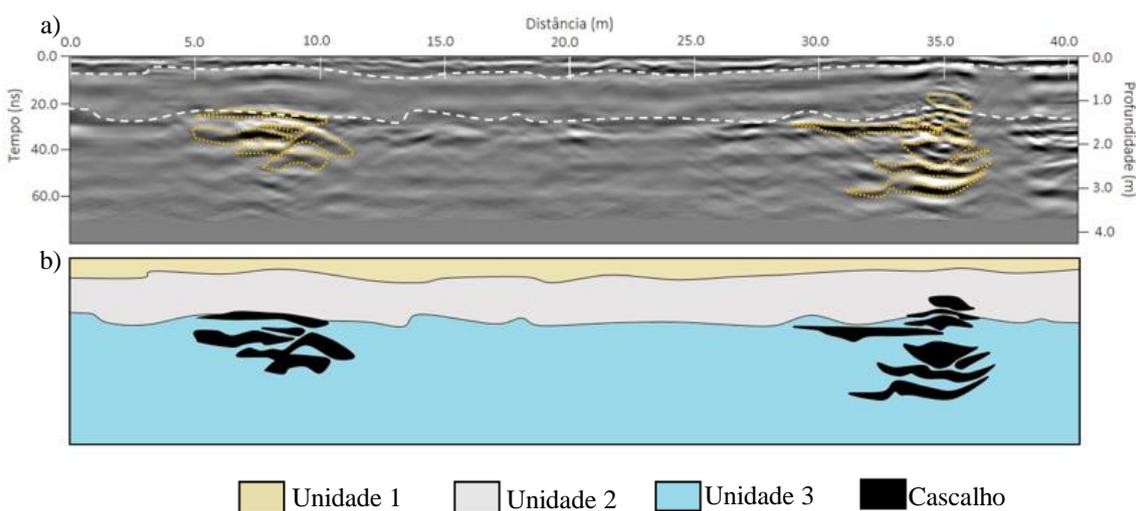
O radargrama referente a aquisição da oitava seção (Figura 5) foi interpretado e foram precisos o suficiente para descrever a arquitetura do depósito em detalhe, isto é, possível identificar as litofácies e as suas posições relativas (Figura 6).

Figura 5 - Radargrama da seção 08 do grid de aquisições



O Autor (2019)

Figura 6 - a) Interpretação do radargrama destacando as posições relativas das unidades estruturais; b) Representação gráfica da seção



O Autor (2019)

A unidade 1 é a mais homogênea das três unidades, composta predominantemente pela litofácies *Smc*, é o material mais fino do perfil, sua espessura varia na ordem de centímetros e a espessura média é 40 cm. A unidade 2 é formada essencialmente pela litofácies *Scm,b*, e apresenta bolsões em menor quantidade de *Gcm,o*. Está posicionada imediatamente abaixo da primeira unidade. A unidade litológica ou estratigráfica 3 apresentou maior quantidade de litofácies do tipo *Gcm,o*.

6.2.3 Propriedades Hidráulicas e Hidrodispersivas das litofácies

Parâmetros hidrodinâmicos foram determinados por ensaios de infiltração utilizando o método BEST, para as litofácies *Scm*; *Scm, b*; *Scm,o*. Para o Cascalho *Gcm,o* as curvas de condutividade e de retenção foram construídas a partir da distribuição granulométrica pelo método de Arya e Paris (1981). As curvas obtidas foram ajustadas

para o modelo de van Genuchten-Mualem (1980) utilizando o RETC por Perônico (2018). Os parâmetros hidráulicos das litofácies podem ser visualizadas na Tabela (1).

Os parâmetros hidrodispersivos foram determinados por experimentos em laboratório utilizando colunas (Tabela 2). Os materiais foram acondicionados em colunas de laboratório e submetidos a injeção de Sulfadiazina (SDZ) a uma concentração de 30 mg.L⁻¹.

Tabela 1 - Parâmetros hidráulicos das litofácies

	θ_r (m ³ .m ⁻³)	θ_s (m ³ .m ⁻³)	α	n	K_s (m.dia ⁻¹)
<i>Scm</i>	0,00413	0,483	6,515	1,327	21,60
<i>Scm,b</i>	0,00985	0,534	4,41	1,437	26,76
<i>Gcm,o</i>	0,02000	0,360	111,6	2,700	864*
<i>Scm,o</i>	0,00400	0,470	2,41	1,682	26,51

*Valor da condutividade hidráulica para o *Gcm,o* foi utilizado o mesmo de Goutaland et al. (2008).

Tabela 2 - Propriedades hidrodispersivas das litofácies referentes ao transporte de Sulfadiazina (SDZ).

	D (cm ² .h ⁻¹)	R	β	ω	K_d (cm ³ .kg ⁻¹)
* <i>Scm</i>	4,333	2,036	1,037	0,995	0,220
* <i>Scm,b</i>	0,624	1,619	2,270	0,903	0,135
<i>Gcm,o</i>	2,03	1,71	0,77	0,69	0,09
<i>Scm,o</i>	2,49	2,02	0,80	0,07	0,22

* Parâmetros hidrodispersivos determinados por Rabelo (2018).

6.2.4 Modelagem Numérica

A modelagem foi realizada usando o programa HYDRUS 2D. Este código é um modelo de elementos finitos para simular o movimento de água, calor e solutos em meios não saturados e saturados. O programa resolve numericamente a equação de Richards baseada na lei de Darcy-Buckingham e na conservação de massa e equações de convecção-dispersão baseadas na lei de Fick para o transporte de soluto. Modelos adicionais também foram implementados para os casos de formação de fluxos preferenciais.

Para essa seção o fluxo de água foi modelado considerando a equação de Richards (Equação 6.1) e utilizando o Hydrus-2D.

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(K(\theta) \frac{\partial \psi_m}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(K(\theta) \left(\frac{\partial \psi_m}{\partial z} + 1 \right) \right) \quad (6.1)$$

na qual θ é a umidade volumétrica, ψ_m é o potencial matricial, x e z são coordenadas espaciais, t é o tempo e $K(\theta)$ é a condutividade hidráulica. Foi assumido a hipótese de isotropia para todas as litofácies. As curvas de retenção da água no solo (Equação 6.2) e de condutividade (Equação 6.3) foram determinadas pelas relações de van Genuchten-Mualem.

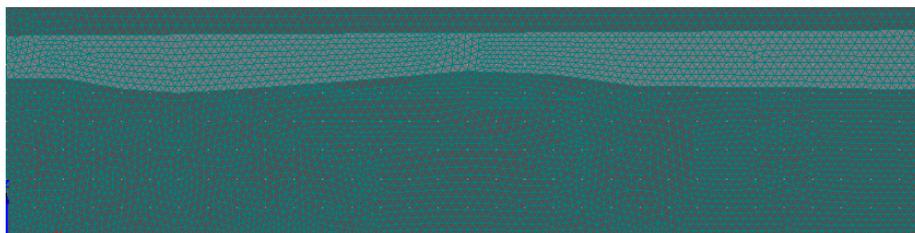
$$\theta(h) = \theta_r + (\theta_s - \theta_r)(1 + |\alpha h|^n)^{-m} \quad (6.2)$$

$$K(h) = K_s K_r(h) = K_s S_e^l + (1 - (1 - S_e^{\frac{1}{m}})^m)^2 \quad (6.3)$$

na qual θ_r e θ_s são as umidades volumétricas do solo residual e saturada, respectivamente; K_s e K_r são as condutividades hidráulicas saturada e relativa, hg é o potencial matricial; n é a hipótese de distribuição de poros; 1 é o parâmetro de conectividade de poros; m é o parâmetro de forma igual a $1-1/n$.

Foram construídos no software HYDRUS 2-D duas seções bidimensionais, uma homogênea e outra heterogênea, ambas com 40 metros de comprimento e 4 metros de profundidade. O meio homogêneo foi construído assumindo a hipótese de um meio com as propriedades hidráulicas e hidrodispersiva do *Scm,b*. A condição de contorno superior para a simulação da transferência de água nas duas seções foi de fluxo constante com valor de 10 cm/ dia durante 30 dias. A condição de contorno inferior para as duas seções foi de drenagem livre. As condições de contorno laterais foram de fluxo zero. A condição inicial utilizada foi de -600 cmH₂O. As seções foram discretizadas em elementos finitos (Figura 7), o que resultou numa malha contendo 12900 nós, 1643 elementos unidimensionais e 25789 elementos bidimensionais triangulares. A espessura da aresta do triângulo bem como dos elementos unidimensionais é de 15 centímetros.

Figura 7 - Discretização de parte da seção



A modelagem dos processos de transferência de solutos utilizou o modelo de CDE- 2 Sítios, esse conceito de dois sítios de sorção que foi implementado no HYDRUS para permitir a consideração de reações de sorção de não equilíbrio.

Quando o soluto interage com a matriz sólida do solo, essa interação pode se dar de forma instantânea ou não, e é representada pelo parâmetro (f), que representa a fração de sítios de sorção para a qual o equilíbrio é instantâneo com a fase móvel líquida e $(1 - f)$ que representa a fração de sítios de sorção para a qual o equilíbrio só ocorre ao longo do tempo (cinética de sorção).

No modelo CDE-2 Sítios de Sorção, a interação solo-solução conceitualmente ocorre em dois tipos de sítios de sorção S_1 e S_2 sendo:

$$S_1 = fK_D C \quad (6.4)$$

$$S_2 = (1 - f)K_D C \quad (6.5)$$

$$S = S_1 + S_2 = K_D C \quad (6.6)$$

sendo, C a concentração do soluto na solução [$M.L^{-3}$], S é a fração adsorvida; S_1 é a fração sorvida pelos sítios em equilíbrio (no domínio de sorção instantânea) [$M.M^{-1}$]; S_2 é a fração sorvida pelos sítios cinéticos de sorção e f é a fração de sítios de sorção para a qual o equilíbrio é instantâneo.

Supondo que o equilíbrio seja instantâneo, tem-se:

$$\frac{\partial S_1}{\partial t} = fK_D \frac{\partial C}{\partial t} \quad (6.7)$$

Introduzindo uma cinética de primeira ordem reversível para o sítio de sorção S_2 :

$$\frac{\partial S_2}{\partial t} = \alpha[(1 - f)K_D C - S_2] \quad (6.8)$$

sendo: α [T^{-1}] o coeficiente de transferência de massa entre os dois sítios.

Admitindo regime hidrodinâmico estacionário em meio homogêneo, e supondo que o soluto pode se transformar ou degradar, a equação de conservação de massa incluindo os termos S_1 e S_2) é dada por:

$$\rho_d \frac{\partial S_1}{\partial t} + \rho_d \frac{\partial S_2}{\partial t} + \theta \frac{\partial C}{\partial t} = \theta D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \theta v \frac{\partial C}{\partial x} + \sum_{j=1} \Phi_j \quad (6.9)$$

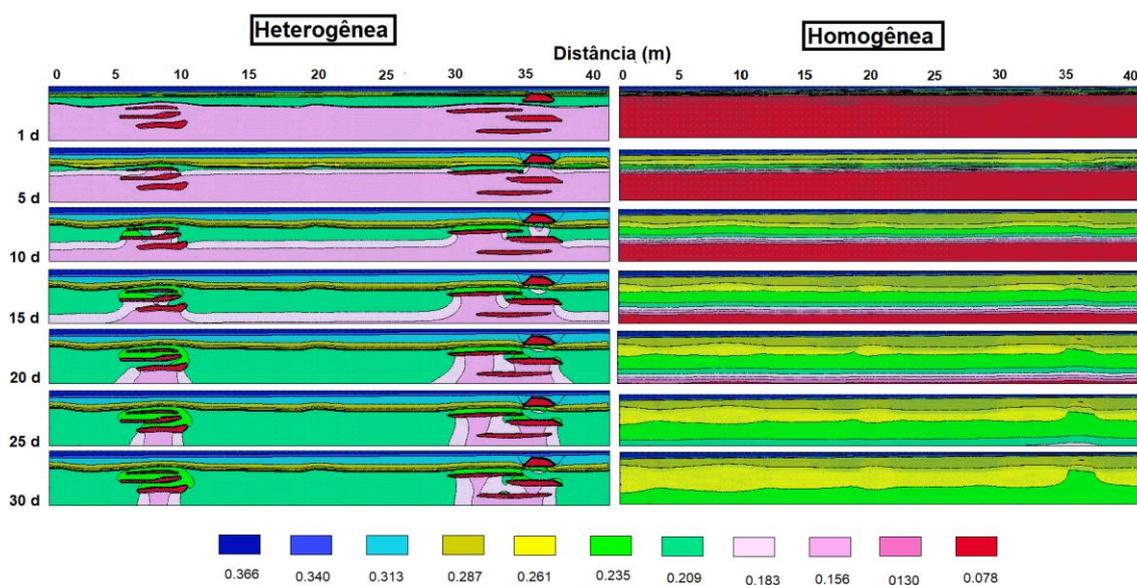
Substituindo a equação (6.7) na equação (6.9), o modelo CDE-2 Sítios de Sorção é representado por:

$$\left(1 + \frac{f \rho_d k_D}{\theta}\right) \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\rho_d}{\theta} \frac{\partial S_2}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} + \sum_{j=1} \Phi_j \quad (6.10)$$

6.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura (8) são apresentadas as cartas de umidade e as para tempos correspondentes a 1, 5, 10, 15, 20, 25 e 30 dias para o meio heterogêneo e para um meio homogêneo hipotético.

Figura 8 - Evolução no tempo da umidade volumétrica, calculado com o HYDRUS



O Autor (2019)

Analisando a Figura (8) observa-se que o avanço de umidade no meio homogêneo ocorre de maneira uniforme. A frente de umedecimento se propaga de modo suave através de isolinhas paralelas e horizontais. Nota-se um progressivo aumento da umidade nas camadas mais profundas.

Analisando a simulação na seção heterogênea (Figura 8), é possível facilmente identificar que o avanço da frente de umedecimento é perturbado pela presença das

heterogeneidades. Nota-se a ocorrência de frentes de umedecimento com descontinuidades e uma maior variabilidade espacial na distribuição da umidade no solo. Os bolsões de cascalho ($G_{cm,o}$) atuam como camada de impedimento ao avanço da umidade. Pode se destacar regiões de baixa umidade abaixo da camada de $G_{cm,o}$. Além disso, observa-se o acúmulo da umidade acima dos bolsões de cascalho ($G_{cm,o}$), ocasionado a presença de pequenos lençóis freáticos suspensos.

Destacando também que a modelagem da seção homogênea se distanciou bastante da seção heterogênea. Seção homogênea a modelagem revelou um efeito pistão.

Slimene et al. (2015) e Coutinho et al. (2015) comparando seções homogêneas e heterogêneas com modelagem bidimensional, também encontraram o efeito pistão, ou seja, progressivo aumento de umidade no perfil nas seções homogêneas se diferenciando bastante das modelagens para o meio heterogêneo.

Embora o $G_{cm,o}$ possua elevada condutividade hidráulica na saturação, em condições de umidade baixas, a condutividade hidráulica não é suficiente para promover um fluxo de água que atravesse a camada. Nesse sentido conteúdo de água permanece baixo no cascalho devido a sua menor capacidades de retenção de água, resultando em uma drástica queda na condutividade hidráulica e acarretando em desvios na interfaces do cascalho om $Sc_{m,o}$ e $Sc_{m,b}$ que são predominantes. Esse fato demonstra que o contraste de propriedades hidráulicas influência nos fluxos locais quando da ocorrência de heterogeneidades em condições não saturadas.

A literatura reporta esse fenômeno como fluxo preferencial, mais precisamente um fluxo preferencial do tipo barreira capilar (MIYAZAKI, 1988; WALTER et al., 2000).

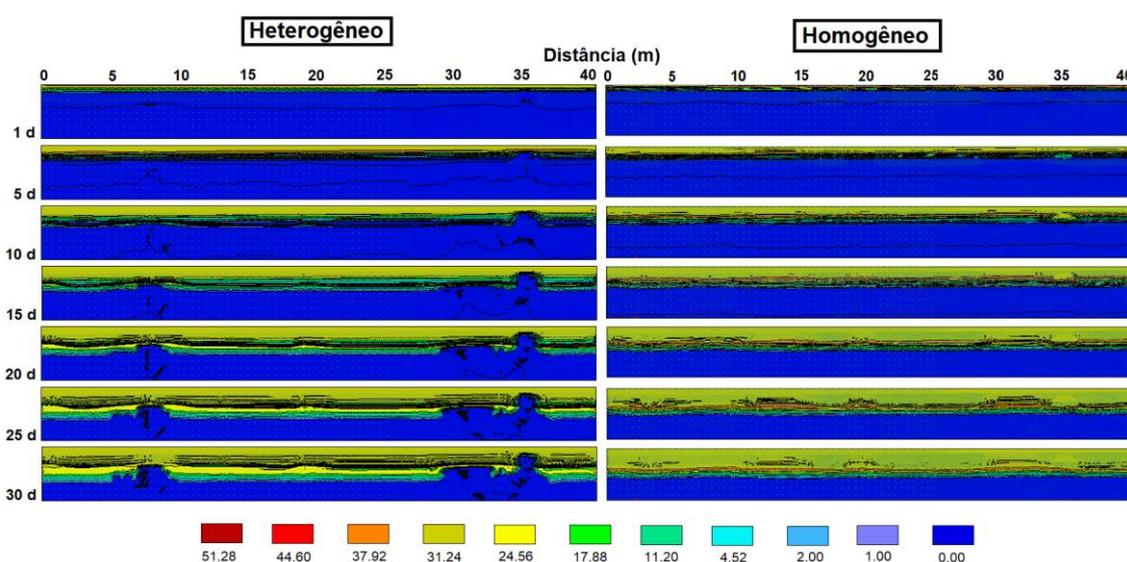
A barreira capilar é um fenômeno que ocorre quando existe uma interface entre material de textura fina (Areia) e grossa (Cascalho), onde o potencial matricial na interface textural é tão baixo que a água fica retida na textura fina sem invadir o material mais grosseiro (ALFNES et al., 2004; WALTER et al., 2000). Esses resultados estão de acordo com os observados por Goutaland et al. (2013), Coutinho et al. (2015), Slimene et al. (2015) e Bien et al. (2015).

Goutaland et al. (2013) demonstraram a presença de fluxos preferenciais associado a heterogeneidade sedimentar destacando que as litofácies $S_{,x}$ e $G_{c,o}$ são as fontes da barreira capilar, levando ao desvio lateral do fluxo mais conhecido. Coutinho et al. (2015) observaram que inclusões de areia modificaram o sentido de fluxo forçando a água a atravessar as vias entre as lentes de areia, efeito da barreira capilar.

Na Figura (9) são apresentadas as cartas de concentração da Sulfadiazina para tempos correspondentes a 1, 5, 10, 15, 20, 25 e 30 dias para o meio heterogêneo e para um meio homogêneo hipotético.

Analisando a Figura (9) nota-se uma propagação da pluma de contaminação com um comportamento análogo ao avanço da frente de umedecimento, sendo a água o vetor de transporte da contaminação. O transporte do contaminante ocorre com um processo similar ao efeito pistão e ao longo de uma mesma horizontal, uma mesma concentração é encontrada.

Figura 9 - Distribuição da concentração da Sulfadiazina calculada pelo HYDRUS



O Autor (2019)

Já no meio heterogêneo, o transporte de contaminante ocorre de modo não uniforme (Figura 9). Nota-se uma maior retenção do contaminante na camada superficial e os bolsões de cascalho atuando localmente no impedimento do avanço da pluma de contaminação.

A adoção do meio homogêneo superestima a velocidade de propagação da pluma de contaminação. Ao contrário, o meio heterogêneo ou meio mais próximo da realidade promove um retardo no transporte do contaminante, induzindo a formação de zonas de retenção. Bien et al. (2013) ressaltam que uma das consequências do efeito da barreira capilar foi o desvio dos fluxos de água e soluto na interface entre os dois materiais e resultando em aumento do tempo de residência do soluto em comparação a um caso homogêneo. Predelús et al. (2013) demonstraram que o efeito da barreira capilar é o

acúmulo de água na interface de dois materiais contrastantes, retendo a maior parte das nanopartículas na interface dos materiais. Winiarski et al. (2013) ressaltam que os contrastes de parâmetros hidráulicos entre lentes de areia e litofácies bimodais desencadearam efeitos de barreira capilar, afetando fortemente o fluxo do soluto reativo e não-reativo, elevando a capacidade de transferência ao longo de caminhos preferenciais e alta retenção em outras zonas adjacentes.

6.4 CONCLUSÕES

A heterogeneidade estrutural do depósito aluvionar influencia na distribuição espacial do armazenamento de água e na distribuição espacial do transporte de contaminante em condições não saturadas. O contraste de propriedades hidráulicas propiciou o surgimento de fluxos preferenciais na interface entre a estrutura arenosa e os bolsões de cascalho. O contraste de propriedades hidrodispersivos demonstrou que a camada superficial possui maior capacidade de retenção da sulfadiazina.

O meio homogêneo negligencia os efeitos dos fluxos preferenciais, bem como, de regiões de acúmulo de água e de retenção do poluente.

REFERÊNCIAS

_____. (1984). NBR 7181: Solo: Análise Granulométrica. Rio de Janeiro, 1984.4p.

_____. (1986). NBR 6457: Solo: Amostras de solo: preparação para ensaios de compactação e ensaios de caracterização. Rio de Janeiro.

ABDOU H. M.; FLURY M. Simulation of water flow and solute transport in free-drainage lysimeters and field soils with heterogeneous structures. **European Journal of Soil Science**. v. 55(2), p.229-241, 2004.

ALFNES E.; KINZELBACH W.; AAGAARD P. Investigation of hydrogeologic process in a dipping layer structure: 1.The flow barrier effect. **Journal of Contaminant Hydrology**. v. 69, p.157-172, 2004.

ALLAIRE S.E.; ROULIER S.; CESSNA, A.J. Quantifying preferential flow in soils: A review of different techniques. **Journal of Hydrology**. v.378, p.179-204, 2009.

ANDERSON M.P. Hydrogeologic facies models to delineate large-scale spatial trends in glacial and glaciofluvial sediments. **Geological Society of America Bulletin**. v.101, p.501-511, 1989.

ANNAN A.P. Eletromagnetic Principles of Ground Penetrating Radar. CHAPTER 1 in: **Ground Penetration Radar Theory and Applications**. First edition 2009. ISBN: 978-0-444-53348-7. Editor Harry M. Jol, 2009.

ARYA, L. M.; PARIS, J. F. A physicoempirical model to predict the soil moisture characteristic from particle-size distribution and bulk density data. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v. 45, p. 1023–1030, 1981.

ASPRION U.; AIGNER T. GPR Methods for hydrogeological studies. *In*: Y. Rubin and S.S Hubbard (ed). Hydrogeophysics. **Water science and Technologie**, Springer, New Work, p.185–213, 1997.

AUST M.O.; GODLINSKI F.; TRAVIS G.R.; HAO X.; MCALLISTER T.A.; LEINWEBER P.; THIELE-BRUHN S. Distribution of sulfamethazine, chlortetracycline and tylosin in manure and soil of Canadian feedlots after subtherapeutic use in cattle. **Environment Pollution**. v.156(3), p.1243-1251, 2008.

BANO M.; MARQUIS G.; NIVIÈRE B.; MAURIN J.C.; CUSHING M. Investigating alluvial and tectonic features with ground-penetrating radar and analyzing diffractions patterns. **Journal Applied Geophysics**. v.43, p.33-41. 2000.

BAYER P.; HUGGENBERGER P.; RENARD P.; COMUNIAN A. Three-dimensional high resolution fluvio-glacial aquifer analog: Part 1: Field study. **Journal of Hydrology**. v.405, p.1-9, 2011.

BERTOLLA L.; PORSANI J.L; SOLDOVIERI F; CATAPANO I. GPR-4D monitoring a controlled LNAPL spill in a masonry tank at USP, Brazil. **Journal of Applied Geophysics**, v.103, p.237–244, 2014.

BIEN L.B.; PRÉDÉLUS D.; LASSABATERE L.; WINIARSKI T.; ANGULO-JARAMILLO R. Combined Effect of Infiltration, Capillary Barrier and sloping Layered soil on flow and Solute Transfer in a Heterogeneous Lysimeter. **Open Journal of Modern Hydrology**, v.3, p. 138-153. 2013.

BITEMAN, S.; HYNDMAN, D.W.; PHANIKUMAR, M.S.; WEISSMANN, G.S. Integration of sedimentologic and hydrogeologic properties for improved transport simulations. In: Bridge, J., Hyndman, D.W. (Eds.), *Aquifer Characterization*. SEPM Special Publication, n°80. SEPM Society for Sedimentary Geology, Tulsa, Oklahoma, pp. 3–13, 2004.

BOXALL A. B. Contamination from agricultural use of growth promoters and medicines. **Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences: Encyclopedia of the Anthropocene**. v.5, p.257-262, 2018.

BOY-ROURA, M.; MAS-PLA, J.; PETROVIC, M.; GROS, M.; SOLER, D.; BRUSI, D.; MENCIO, A. Towards the understanding of antibiotic occurrence and transport in

groundwater: Findings from the Baix Fluvià aluvial aquifer (NE Catalonia, Spain). **Science of the Total Environment**. v.612, p.1387-1406, 2018.

BRAGA, R. A. P. **Gestão e educação socioambiental na Bacia do Capibaribe**. 1º ed. Recife Ed. Clã, 144p.: il. ISBN 978-85-61428-08-2, 2015.

BRIDGE, J.S. AND LUNT, I.A. **Depositional Models of Braided Rivers**. In: Sambrook-Smith, G.H., Best, J.L., Bristow, C.S. and Petts, G.E., Eds., **Braided Rivers: Process, Deposits, Ecology and Management**, Blackwell Publishing, Oxford, 11-49. 2006.

BRITO, G.L.M., COUTINHO, A.P.; CABRAL J.J.S.P.; NETO, S.M.S.; ANTONINO A.C.D.; CIRILO J.A.; BRAGA R.A.P.; FILHO S.L.S. Characterization of the Capibaribe River Dry Bed with Ground Penetration Radar (GPR). **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v.23, e1, 2018.

BROOKS, R. H.; COREY, A. T. Hydraulic properties of porous media. **Hydrology Paper**, v. 3, p.27, 1964.

BURDINE N.T. Relative permeability calculations from pore-size distribution data. **American Institute Mining and Metallurgy Engineering**, v. 198, p.71–77, 1953.

CANNAVO P.; VIDAL-BEAUDET L., BÉCHET B.; LASSABATERE L.; CHARPENTIER S. Spatial distribution of sediments and transfer properties in soils in a stormwater infiltration basin. **Journal of Soils and Sediments**. v.10. p.1499-1509, 2010.

CARRIÈRE S. D.; CHLIKAKIS K.; SÉNÉCHAL G.; DANQUIGNY C.; EMBLANCH C. Combining Electrical Resistivity Tomography and Ground Penetration Radar to study geological structuring of karst Unsaturated Zone, **Journal of Applied Geophysics**, v.94, p.31-42, 2013.

CARVALHO I. T.; SANTOS L. Antibiotics in the aquatic environments: A review of the European scenario. **Environment International**. v.94, p.736-757, 2016.

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

CIRILO J.A.; MONTENEGRO S.M.G.L.; CAMPOS J.N.B. A questão da água no semiárido brasileiro. In: Bicudo, C.E. de M; Tundisi, J.G.; Scheuenstuhl, M.C.B.. (Org.). *Águas do Brasil análises estratégicas*. 1ed. São Paulo: Instituto de Botânica, v. 1, p. 81-91, 2010.

CLOTHIER B.F.; GREEN S.R.; DEURER M. Preferential flow and transport in soil: progress and prognosis. **European Journal of soil science**, v. 59 (1), p. 2-13, 2008.

COATS K.H.; SMITH B.D. Dead-end pore volume and dispersion in porous media. **Society of Petroleum Engineering. Journal**, v. 3, p. 49-52, 1964.

COELHO V. H. R.; MONTENEGRO S.; ALMEIDA C. N.; SILVA B. B.; OLIVEIRA M. L.; GUSMÃO V. C.; FREITAS E. S.; MONTENEGRO A. A. Alluvial groundwater recharge estimation in semi-arid environment using remotely sensed data. **Journal of Hydrology**. v.548., p.1-15. 2017.

COUTINHO A.P.; LASSABATERE L. WINIARSKI T.; CABRAL J.S.P.; ANTONINO A.C.D.; ÂNGULO-JARAMILLO, R. Vadose zone heterogeneity effect on unsaturated water flow modeling at meso-scale. **Journal of Water Resource and Protection**, v.7, p. 353-368. 2015.

COUTINHO A. P. **A importância da heterogeneidade estrutural da zona não saturada para a modelagem dos processos de transferência de água na meso-escala**. 168 p. Tese (Doutorado em Recursos Hídricos). Universidade Federal de Pernambuco, Recife. 2016.

CPRM - Serviço Geológico do Brasil (2005). Projeto cadastro de fontes de abastecimento por água subterrânea Estado de Pernambuco. Relatórios dos municípios de Poção, Jataúba, Brejo da Madre de Deus e Santa Cruz do Capibaribe.

DARCY, H. Les fontaines publiques de la ville de Dijon, Dalmont, Paris, 1856.

DEANS, H. A. A mathematical model for dispersion in the direction flow in porous media. **Soc. Petrol. Eng.**, v. 3, n. 1, p. 49-52, 1963.

DORETTO K. M. **Desenvolvimento de métodos visando a quantificação de sulfonamidas em medicamentos de uso veterinário e estudos de sorção/dessorção em solos**. 205 p. Tese (Doutorado em Ciências). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012.

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

EATON, T.T. On the importance of geological heterogeneity for flow simulation. **Sedimentary Geology**, v. 184, p.187-201. 2006.

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

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - Embrapa. Embrapa Informação Tecnológica. Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes. Embrapa Informação Tecnológica. 627p. 2.ed. Brasília, DF. 2009.

EVANGELISTA L.; SILVA, F.; D'ONOFRIO, A.; DI FIORE, V.; SILVESTRI, F.; DI SANTOLO, A. S.; CAVUOTO G.; PUNZO, M.; TARALLO, D. Application of ERT and GPR geophysical testing to the subsoil characterization of cultural heritage sites in Napoli (Italy), **Measurement**, v.104, p.326-335, 2017.

FERNÁNDEZ, Z. H.; SANTOS JÚNIOR, J. A.; AMARAL, R. S.; ALVAREZ, J. R. E.; SILVA, E. B.; FRANÇA, E. J.; MENEZES, R. S. C; FARIAS, E. E. G. F.; SANTOS, J. M. N. EDXRF as an alternative method for multielement analysis of tropical soils and sediments. **Environmental Monit Assess**, v.189(9), p.447. 2017.

FETTER, C. W. Contaminant hydrogeology. New York :Macmillian Publish Company, 458 f., 1993.

FIGUEROA-DIVA R.A.; VASUDEVAN D.; MACKAY A.A. Trends in soil sorption coefficients within common antimicrobial families. **Chemosphere**, v.79, p.786–93, 2010.
FORTE E.; PIPAN M. Review of multi-offse GPR applications: Data acquisition, processing and analysis, **Singal Processing**, v.132, p.210-220, 2017.

FRASER G.S.; DAVIS J.M., Hydrogeologic models of sedimentary aquifers. SEPM Concepts in Hydrogeology and Environmental Geology. Lavoisier, Tulsa, Oklahoma. 1998.

FU T.; TIAN L.; WU Y.; WEN Y.; LI D.; DUAN J. Quantitative analysis of ground penetration radar data in the Um Us Sandland. **Aeolian Research**. v.32, p.218-227, 2018.

GACITÚA, G.; TAMSTORF, M. P.; KRISTIANSEN, S. M.; URIBE, J. A.. Estimations of moisture content in the active layer in an Arcticeco system by using ground-penetrating radar profiling. **Journal of Applied Geophysics**, v. 79, p. 100–106, 2012.

GALLOWAY, W. E.; HOBDAV, D. K. **Terrigenous Clastic Depositional Systems. Applications to Fossil Fuel and Groundwater Resources**, 2nd ed. xvi + 489 pp. Berlin, Heidelberg, London, Paris, New York, Tokyo, Hong Kong: Springer-Verlag. Price DM 128.00, Ös 934.00, SFr 113.00 (hard covers). ISBN 3 540 60232 1. 1996.

GONDIM, M. V. S. **Estudo das tranferências e transformções do antibiótico sulfametoxazol em solos no context tropical e temperado**. 133 p. Tese (Doutorado em Recursos Hídracos) Unifersidade Federal de Pernambuco, Recife, 2014.

GOUTALAND, D. et al. Hydrostratigraphic characterization of glaciofluvial deposits underlying an infiltration basin using ground penetrating radar. **Vadose Zone Journal**, v. 7, p. 194-207, 2008.

GOUTALAND, D.; WINIARSKI, T.; DUBE J. S.; BIÈVRE, M. On the use of geophysical methods to characterize heterogeneities of quaternary alluvial deposits. Application to stormwater infiltration. 6ème **conférence internationale Novatech**, Jun 2007, Lyon, France. p.851-858, 2007.

GRACIOSA, M.C. P; MENDIONDO, E.M; CHAUDHRY, F.H.. Simulação Hidráulica de Trincheiras de Infiltração de Águas Pluviais. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**. v.13(2), p.89-99, 2008.

GSSI-GEOPHYSICAL SURVEY SYSTEMS, INC.(2009). **RADAN 6.6 User's Manual**. New Hampshire, United States.

GU, Z., SHI, C., YANG, H., YAO, H. Analysis of dynamic sedimentary environments in alluvial fans of some tributaries of the upper Yellow River of China based on ground penetration radar (GPR) and sediment cores. **Quaternary International**, 2018.

GUETING, N., KLOTZSCHE, A., KRUK, J., VANDERBORGHT, J., VEREECKEN, H., ENGLERT, A. Images and characterization of facies heterogeneity in an alluvial aquifer using GPR full-waveform inversion and cone penetration tests. **Journal of Hydrology**. v.524, p.680-695, 2015.

HEILIG, A.; STEENHUIS, T.S.; WALTER, M.T.; HERBERT, S.J. Funneled flow mechanisms in layered soil: field investigations. **Journal of Hydrology**, v.279, p. 210-223, 2003.

HEINZ, J.; AIGNER, T. Hierarchical dynamic stratigraphy in various Quaternary glaciofluvial gravel deposits, Rhine glacier area (SW Germany): implications for hydrostratigraphy. **International Journal of Earth Sciences**, v.92, p.923-938, 2003.

HILLEL, D. **Environmental soil physics**. San Diego, California, USA.:Academic Press, 771p, 1998.

HODGKINSON, J., COX, M.E. MCLOUGHLIN, S., HUFTILE, G.J. Lithological heterogeneity in a back barrier sand island.: implications for modelling hydrogeological frameworks. **Sedimentary Geology**. v.203, p.64-86, 2008.

HOHENBRINK, T. L., LISCHIED, G. Does textural heterogeneity matter? Quantifying transformation of hydrological signals in solis. **Journal of Hydrology**. v.523, p.725-738, 2015.

HUGGENBERGER, P.; MEIER, E.; PUGIN, A. Ground-probing radar as a tool for heterogeneity estimation in gravel deposits: advances in data-processing and facies analysis. **Journal of Applied Geophysics**. v.31, p.171-184. 1994.

HU, X.; ZHOU, Q.; LOU, Y. Occurrence and source analysis of typical veterinary in manure, saol, vegetables and groundwater from organic vegetable bases, northern China. **Environmental Pollution**. v.158, p.2992-2998, 2010.

JECHALKE S., HEUER H., SIEMENS J., AMELUNG W., SMALLA K. Fate and effects of veterinary antibiotics in soil. **Trends in Microbiology**, v. 22(9), p.536-545, 2014.

JOL, H. M. Ground Penetrating Radar: Theory and Applications, **Elsevier**, p. 534, 2009.
KHONE J. M., KOHNE, S., SIMUNEK, J. A review of model applications for structured soils: a) Water flow and tracer transport. **Journal of Contaminant Hydrology**. v.104, p.4-35, 2009.

KLINGBEIL, R.; KLEINEIDAM, S.; ASPRION, U.; AIGNER, T.; TEUTSCH, G. Relating lithofacies to hydrofacies: outcrop-based hydrogeological characterisation of Quaternary gravel deposits. **Sedimentary Geology**. v.129, p.299–310, 1999.

KOLPIN, D. W., FURLONG, E. T., MEYER, M. T., THURMAN, E. M., ZAUGG, S. D., BARBER, L. B., BUSTON, H. T. Pharmaceuticals, hormones and other waste water contaminants in US streams 1999-2000. A national reconnaissance. **Environmental Science and Technology**, v.36, n.6, p.1202-1211, 2002.

KOTZERKE, A., SHARMA, S., SCHAUSS, K., HEUER, H., THIELE-BRUHN, S., SMALLA, K., SCHLOTTER, M. Alterations in soil microbial activity and N-

transformation process due to sulfadiazine loads in pig-manure. **Environmental Pollution**, v.153, p.315-322, 2008.

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

KUNG, K.J.S. Preferential flow in a sandy Vadose Zone: 1. Field Observation. **Geoderma**, v. 46, p.51-58, 1990.

KUMMERER, K. **Introduction: pharmaceuticals in the environment**. Pharmaceutical in the environment: source, fate, effects and risk. Berlin: Springer-Verlag, p.1-7, 2008.

KUTILEK, M.; NIELSEN, D.R. **Soil Hydrology**. Catena Verlag, Cremlingen, Germany, 1994.

LI, B.; WANG L.; KASEKE K. F.; VOGT R.; SEELY M. K. The Impact of fog on soil moisture dynamics in the Namib Desert. **Advances in Water Resources**. v. 13. p. 23-29. 2018.

LIN, H. Linking principles of soil formation and flow regimes. **Journal of hydrology**, v. 393, p. 3-19. 2010.

LIU J., SUN S., WU P., WANG Y. Inter-country virtual water flows of the Hetao irrigation district. China: a new perspective for water scarcity. **Journal Arid Environment**. v.119, p.31-40. 2015(A).

LIU Y., WANG H., LI X., LI J. Heavy Metal Contamination of Agricultural Soils in Taiyuan, China. **Pedosphere**. v.25(6), p.901-909, 2015(B).

MAPANDA, F., MANGWAYANA, E.N., NYAMANGARA, J. AND GILLER, K.E. The effect of long term irrigation using waste water on heavy metal contents of soil under vegetables in Harare, Zimbabwe. **Agriculture, Ecosystems and Environment**. v.107, p.151-165, 2005.

MARTINS, J.M.F.; MERMOUD, A. Sorption and biodegradation of four nitroaromatic herbicides in mono and multi-solute saturated/unsaturated soil batch systems. **Journal of Contaminant Hydrology**. v. 33, p. 187-210, 1998.

MAURY, S., BALAJI, S. Application of resistivity and GPR techniques for the characterization of the coastal litho-stratigraphy and aquifer vulnerability due to seawater intrusion, Estuarine, **Coastal and Shelf Science**, v.165, p.104-106, 2015.

MELE, M., BERSEZIO, R., GIUDICI, M. Hydrogeophysical imaging of alluvial aquifers: electrostratigraphic units in the quaternary Po alluvial plain (Italy). **International Journal Earth Science** . v.101, p.2005-2025, 2012.

MENEZES R. S. C., SAMPAIO E. V. S. B., GIONGO V. PÉREZ-MARIN A. M. Biogeochemical cycling in terrestrial ecosystem of the Caatinga Biome. **Brazilian Journal of Biology**. V.72. n.3. p.643-653. 2012.

MIALL, A. D. Architectural-element analysis: a new method of facies analysis applied to fluvial deposits. **Earth Sci. Rev.**, v. 22, p. 261–308, 1985.

MILFONT, M. L. B.; ANTONINO, A. C. D.; MARTINS, J. M. F.; NETTO, A. M., CORREA, M. M. Caracterização hidrodispersiva de dois solos do vale do rio São Francisco. **Revista brasileira de ciências agrárias**, v. 1, p.81-87, 2006

MILFONT, M, L, S. **Transporte e sorção do agroquímico paclobutrazol em solos irrigados cultivados com manga**. 127 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Energéticas e Nucleares), Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2006.

MIN, L.; SHEN, Y.; PEI, H.; JING, B. Characterising deep vadose zone water movement and solute transport under typical irrigated cropland in the North China Plain. **Hydrological Process**, v.31(7), p.1498-1509, 2017.

MIYAZAKI, T. Water Flow in Unsaturated Soil in Layered Slopes. **Journal of Hydrology**, v.102, p.201-214, 1988.

MONTENEGRO A. A. A., RAGAB R. Hydrological response of a Brazilian semiradi catchment to diferente land use and climate change scenarios: modeling study. **Hydrological Processes**. v.24, p. 2705-2723, 2010.

MUALEM, Y. A new model for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated porous media. **Water Resources Research**, v.12, p.513-522. 1976.

NEAL, A. Ground penetrating radar and its use in sedimentology: principles, problems and progress. **Earth Science Reviews**, v. 66, p. 261–330, 2004.

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

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

PAVLOVIC A. M., GLAVAC A., GLUHAK M., RUNJE M. Sorption of albendazole in sediments and solis: Isotherm and Kinetics. **Chemosphere**. v.193, p.635-644, 2018.

PEREIRA, L. A.; JARDIM, I. C. S. F.; FOSTIER, A. H.; RATH, S. Ocorrência, comportamento e impactos ambientais provocados pela presença de antimicrobianos veterinários em solo. **Química Nova**, v. 35, n. 1, p. 159-169, 2012.

PRÉDÉLUS, D. COUTINHO, A. P., LASSABATERE, L., BIEN, L., WINIARSKI, T., ANGULO-JARAMILLO, R. Combined effect of capillary barrier and layered slope on water, solute and nanoparticle transfer in an unsaturated soil at lysimeter scale. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 181, p. 69–81, 2015.

RABELO A. E. C. G. C. **Retenção e Mobilidade da Sulfadiazina em um Aluvionar do Alto do Capibaribe**. 76 p. Dissertação (Tecnologias Energéticas e Nucleares), Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2018.

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

REYNOLDS, J. **An introduction to Applied and Environmental Geophysics**. Wiley. 2° edição. p. 710, 1997.

ROCHA R., SOARES R. R. Water scarcity and birth outcomes in the Brazilian semiarid. **Journal of Development Economics**. v. 112, p.72-91, 2015.

SAMBUELLI, L., BAVA, S. Case study: A GPR survey on a morainic lake in northern Italy for bathymetry, water volume and sediment characterization. **Journal of Applied Geophysics**. v.81, p.48-56, 2012.

SANTOS S. M., FARIAS M. M. M. W. E. C. Potential for rainwater harvesting in a dry climate: Assessments in a semiarid region in northeast Brazil. **Journal of Cleaner Production**. v.164, p.1007-1015, 2017.

SARMAH A. K., MEYER M. T., BOXALL A. B. A. A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (Vas) in the environment. **Chemosphere**. v.65, p.725-759, 2006.

SCHOLER, M. IRVING J.; LOOMS M.C.; NIELSEN L.; HOLLIGER K. Examining the infiltration content of time-lapse crosshole GPR data collected under different infiltration conditions to estimate unsaturated soil hydraulic properties. **Advances in water resources**, v. 54, p. 38-56, 2013.

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

SHEN G., ZHANG Y., HU S., ZHANG H., YUAN Z., ZHANG W. Adsorption and degradation of sulfadiazine and sulfamethoxazole in a agricultural soil system under anaerobic condition: Kinetics and environmental risks. **Chemosphere**. v.194, p.266-274, 2018.

SINDAN, Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para a Saúde Animal Compêndio de Produtos Veterinários. 2015. Disponível em: < <http://www.cpvs.com.br/cpvs/> >.

SIDOLI, P., LASSABATERE, L., ANGULO-JARAMILO, R., BARAN, N. Experimental and modelling of the unsaturated transport of S-matolachlor and its metabolites in glaciofluvial vadose zone solids. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 190, p.1-14, 2016.

SILVA JÚNIOR, E. D. **Interação da Sulfadiazina em Solo Urbano na Cidade do Recife-PE**. 61 p. Dissertação (Tecnologias e Energéticas e Nucleares). Universidade Federal de Pernambuco. Recife, 2016.

SILVA P. F., LIMA J. R. S., ANTONINO A. C. D., SOUZA R., SOUZA E. S., SILVA J. R. I., ALVES E. M. Seasonal patterns of carbono dioxide, water and energy fluxes over the Caatinga and grassland in the semi-arid region Brazil. **Journal of Arid Environments**. v.147, p.71-82, 2017.

SLOWIK, M. Influence of measurement conditions on depth range and resolution of GPR images: The example of lowland valley alluvial fill (the Odra River, Poland). **Journal of Applied Geophysics**, v. 85, p. 1–14. 2012.

SIMUNEK, J. JARVIS N.J.; van GENUCHTEN M.T.; GARDENAS A. Review and comparison of models for describing non-equilibrium and preferential flow and transport in the vadose zone. **Journal of Hydrology**, v. 272, p. 14-35, 2003.

SIMUNEK, J., VAN GENUCHTEN, M.TH., SEJNA, M. Development and applications of the HYDRUS and STANMOD software packages and related codes. **Vadose zone Journal**, v.7, v.2, p.587-600, 2008.

SLIMENE, E. B.; LASSABATERE L.; WINIARSKI T.; GOURDON R. Modeling Water Infiltration and Solute Transfer in a Heterogeneous Vadose Zone as a Function of Entering Flow Rates. **Journal of Water Resource and Protection**, v. 7, p. 1017-1028, 2015.

SOUZA, W.L.S. **Produção de sedimentos da bacia hidrográfica do rio Capibaribe para zona costeira da região metropolitana do Recife**. 2011. 124 p. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) – Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, 2011.

SRINIVASAN, P.; SARMAH, S. K.; MANLEY-HARRIS, M., Sorption of selected veterinary antibiotics onto dairy farming soils of contrasting nature, **Science of the Total Environment** 472, p. 695–703, 2014

STEELMAN, C. M.; ENDREAS, A. L. Assessing vertical soil moisture dynamics using multi-frequency GPR common-mid point soundings. **Journal of Hydrology**, v. 436-437, p.51-66. 2012.

STEELMAN, C. M., KLAZINGA, D. R., CAHILL, A. G., ENDRES, A. L., PARKER, B. L. Monitoring the evolution and migration of a methane gas plume in an unconfined sandy aquifer using time-lapse GPR e ER. **Journal of Contaminant Hydrology**, v.205, p.12-24, 2017.

STORMONT, J.C. The effect of constant anisotropy on capillary barrier performance. **Water Resour. Res.** 31(3), 783– 785. 1995.

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

THIELE-BRUHN S. J. Pharmaceutical antibiotics compounds in soil – a review. **Plant Nutrition Soil Science**. v.166, p.145-167, 2003.

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

USDA – UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE. Soil Survey Manual. Natural Resources Conservation Service, edição revisada, 1993.

USMAN M., LIEDL R., KAVOUSI A. Estimation of distributed seasonal net recharge by modern satellite data in irrigated agricultural regions of Pakistan. **Environment Earth Science.**, v.74., p.1463-1486., 2015.

van GENUCHTEN, M.T.H. A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. **Soil Science Society of American Journal**, v.44, p.892-898, 1980.

VIEIRA, P. A., RATH, S., FOSTIER, A. H. Sorption of Sulfachloropyridazine in Brazilian Soils. **Journal Brazilian Chemistry Society**. v.29(1), p.158-167, 2017.

VOGEL, H-J.; ROTH, K. Moving through scales of flow and transport in soil. **Journal of Hydrology**, v. 272, p. 95-106, 2003.

WALKER, D., JOVANOVIĆ, N., BUGAN, R., GOWING, J. Alluvial aquifer characterisation and resource assessment of the Molotosi sand river, Limpopo, South Africa. **Journal of Hydrology: Regional Studies**. V.19, p.177-192, 2018.

WALTER, M.T.; KIM, J. S.; STEENHUIS, T.S.; PARLANGE, J.Y.; HEILIG, A.; BADDROCK, R.D.; SELKER, J.S.; BOLL, J. Funneled flow mechanisms in a sloping layered soil: laboratory investigation. **Water Resour. Res.** 36 (4), 841– 849. 2000.

WANG, T., CHEN, C., TONG, L., CHANG, P., CHEN, Y., DONG, T., LIU, H., LIN, C., YANG, K., HO, C., CHENG, S. Applying FDEM, ERT and GPR at a site with soil contamination: A case study. **Journal of Applied Geophysics**. v.121, p.21-30, 2015.

WASSENAAR, T.M. Use of antimicrobial agents in veterinary medicine and implications for human health. **Crit Rev Microbiol**. v.31, p.155–169, 2005.

WINIARSKI, T.; LASSABATERE, L.; ANGULO-JARAMILLO, R.; GOUTALAND, D. Characterization of the heterogeneous flow and pollutant transfer in the unsaturated zone in the fluvio-glacial deposit. **Procedia Environmental Sciences**, v. 19, p. 955-964. 2013.

WOOD, B. The role of scaling laws in upscaling. **Advances in Water Resources**, v. 32, p. 723-736. 2009.

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

YALCINER, C.C. Investigation of the subsurface geometry of fissure-ridge travertine with GPR, Pamukkale, western Turkey. **J. Geophys. Eng.** v.10, p.1-10. 2013.

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

YANG, J., HE, M., WU, T., HAO, A., ZHANG, S., CHEN, Y., ZHOU, S., ZHEN, L., WANG, R., YUAN, Z., DENG, L. Sulfadiazine oxidation by permanganate: Kinetics, mechanistic investigation and toxicity evaluation, **Chemical Engineering Journal**, v.349, p.56-65, 2018.

ZHANG, J., LIN, H., DOOLITTLE, J. Soil layering and preferential flow impacts on seasonal changes of GPR signals in two contrasting soils, **Geoderma**, v.213, p.560-569, 2014.

ZHANG Y., HU S., ZHANG H., SHEN G., YUAN Z., ZHANG, W. Degradation kinetics and mechanism of sulfadiazine and sulfamethoxazole in an agricultural soil system with manure application. **Science of the Environment**. v.607-608, p.1348-1356, 2017.

ZHANG, L., LIAO, Q., SHAO, S., ZHANG, N., SHEN, Q., LIU, C. Heavy metal Pollution, Fractionation, and Potential Ecological Risks in Sediments from Lake Chaohu (Eastern China) and the Surrounding Rivers. **Int. J. Environ. Public. Health**, v.12(11), p.14115-14131, 2015.

ZHOU L.L., YANG B., XUE N. D., LI F. S., SEIP H. M., CONG X., YAN Y. Z., LIU B. HAN B. L., LI H. Y. Ecological risks and potential sources of heavy metals in agricultural soils from Huanghuai Plain, China. **Environment Science Pollutant Resources**. v.21, p.1360-1369, 2014.