



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENERGIA NUCLEAR
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIAS ENERGÉTICAS E
NUCLEARES PROTEN/UFPE-CRCN-NE/CNEN

MARCO AURELIO CALIXTO RIBEIRO DE HOLANDA

CAMADA REATIVA PERMEÁVEL NA PREVENÇÃO DA CONTAMINAÇÃO DE
ÁGUAS SUPERFICIAIS E SUBTERRÂNEAS EM ÁREAS URBANAS

Recife

2024

MARCO AURELIO CALIXTO RIBEIRO DE HOLANDA

**Camada Reativa Permeável Na Prevenção Da Contaminação De Águas Superficiais E
Subterrâneas Em Áreas Urbanas**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares da Universidade Federal de Pernambuco como requisito parcial para obtenção do título de doutor em Tecnologias Energéticas e Nucleares. Área de concentração: Transferência de Massa e Energia no Sistema Solo-Planta-Atmosfera.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Celso Dantas Antonino

Coorientador: Prof. Dr. Willames de Albuquerque Soares

Recife

2024

Catálogo de Publicação na Fonte.
UFPE - Biblioteca Central

Holanda, Marco Aurelio Calixto Ribeiro de.

Camada Reativa Permeável na Prevenção da Contaminação de Águas Superficiais e Subterrâneas em Áreas Urbanas / Marco Aurelio Calixto Ribeiro de Holanda. - Recife, 2024.
110f.: il.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, Programa de Pós-graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares, 2024.

Orientação: Antonio Celso Dantas Antonino.

Coorientação: Willames de Albuquerque Soares.

1. Antibióticos; 2. Biochar; 3. Ensaio em Colunas; 4. Sulfonamidas. I. Antonino, Antonio Celso Dantas. II. Soares, Willames de Albuquerque. III. Título.

UFPE-Biblioteca Central

CDD 621.042

MARCO AURELIO CALIXTO RIBEIRO DE HOLANDA

CAMADA REATIVA PERMEÁVEL NA PREVENÇÃO DA CONTAMINAÇÃO DE ÁGUAS SUPERFICIAIS E SUBTERRÂNEAS EM ÁREAS URBANAS

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares da Universidade Federal de Pernambuco como requisito parcial para obtenção do título de doutor em Tecnologias Energéticas e Nucleares. Área de concentração: Transferência de Massa e Energia no Sistema Solo-Planta-Atmosfera.

Aprovado em: 16 de Julho de 2024

BANCA EXAMINADORA

Documento assinado digitalmente



ANTONIO CELSO DANTAS ANTONINO

Data: 22/07/2024 13:13:03-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Dr. Antonio Celso Dantas Antonino

Universidade Federal de Pernambuco – UFPE

Documento assinado digitalmente



MANUELLA VIRGINIA SALGUEIRO GONDIM

Data: 22/07/2024 16:48:18-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Dra. Manuella Virginia Salgueiro Gondim

Universidade Federal de Pernambuco – UFPE

Dr. Jean Manuel Fonseca Martins

Université Grenoble Alpes – UGA

Documento assinado digitalmente



MARCUS METRI CORREA

Data: 22/07/2024 15:20:20-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Dr. Marcus Metri Correa

Universidade Federal Rural de Pernambuco - UFRPE

Dr. Claude Hammecker

Institut de Recherche pour le Développement - IRD

RESUMO

Uma crise global relacionada a água não deve ser descartada, pois a capacidade de abastecimento regida pelo ciclo hidrológico não será capaz de suprir o aumento da demanda, da má gestão dos recursos hídricos e da poluição presente neles. Eventos climáticos intensos geram alagamentos em centros urbanos brasileiros promovendo a mistura das águas superficiais com as residuais e, conseqüentemente, um aporte de contaminantes nas águas superficiais. Além disso, a baixa quantidade de residências com saneamento básico e a precária condição socioeconômica dos residentes de algumas cidades brasileiras favorecem o escoamento de esgoto a céu aberto em ruas e sarjetas. Visando mitigar a contaminação dessas águas, a adição do biochar no solo tem sido utilizada com o intuito de aumentar a retenção de contaminantes como fármacos, microplásticos, contaminantes orgânicos, metais pesados e outros. Sendo assim, objetiva-se analisar o impacto das Camadas Filtrantes nos mecanismos de transferência de antibióticos do grupo das sulfonamidas presentes em águas superficiais urbanas, com e sem a aplicação de biochar. Para a análise da dinâmica da água do solo, foi utilizado o traçador na forma do sal, KBr. Como contaminantes foram utilizados os antibióticos Sulfadiazina (SDZ) e Sulfametoxazol (SMX) na sua forma pura, ou padrão analítico. Como camada reativa permeável foi utilizado o biochar produzido a partir da casca do café. Ensaios de sorção foram realizados em batelada, utilizando a proporção camada filtrante: solução de 1:10. Já para o transporte dos solutos, foi utilizado um sistema de bombas peristálticas e colunas cromatográficas de vidro e para determinação das concentrações do KBr, das soluções efluentes de cada coluna, foi utilizado um leitor de íons. Para a determinação da massa da solução deslocada através das colunas, foram utilizados capilares flexíveis de teflon, com 2,0 mm de diâmetro interno, e balanças digitais. As colunas de biochar e areia foram montadas em triplicata, de modo que a camada de biochar estivesse no centro da coluna. Além destas, também serão montadas colunas contendo apenas a areia, sem a adição do biochar. Já para a análise dos efluentes contendo os contaminantes, o SDZ e o SMX, foi utilizada a cromatografia líquida de alta eficiência. Com isso, mostrou-se que o biochar foi capaz de adsorver mais da metade da concentração inicial dos contaminantes (53% do SDZ e 59,7% do SMX) presentes nas soluções do batch enquanto que para os ensaios do transporte dos contaminantes, nas colunas, estes valores foram inferiores, 41% no caso do SDZ e 26,3% no caso do SMX. A discrepância entre os resultados dos ensaios de batch e de colunas estão relacionados às características dos dois ensaios, uma vez que no batch a camada filtrante não possui uma estrutura física bem definida, e todos os sítios ativos estão em contato com a solução dos contaminantes e o tempo de contato

entre o adsorvente e o adsorvato são maiores. Nas colunas, a estrutura física, organizacional, da camada filtrante permite que alguns poros não estejam hidraulicamente conectados, e conseqüentemente, nem todos os sítios ativos tiveram contato com os contaminantes. Deste modo, nota-se que o biochar oriundo da casca do café foi capaz de reduzir a carga de poluentes das águas superficiais, minimizando os impactos ambientais causados pela produção, uso e descarte de contaminantes emergentes como os antibióticos, os quais tem sido amplamente encontrados em corpos hídricos urbanos.

Palavras-chave: antibióticos, biochar, ensaios em colunas, sulfonamidas.

ABSTRACT

A global water crisis cannot be ruled out, as the supply capacity governed by the hydrological cycle will not be able to meet the increased demand, increased management of water resources, and the police presence in them. Intense weather events generate flooding in Brazilian urban centers, promoting the mixing of surface water with wastewater and, consequently, the transport of contaminants in surface water. In addition, the low number of homes with basic sanitation and the precarious socioeconomic conditions of residents in some Brazilian cities favor the open flow of sewage in streets and gutters. Aiming to mitigate the contamination of these waters, the addition of biochar has not only been used to increase the retention of contaminants such as pharmaceuticals, microplastics, organic contaminants, heavy metals, and others. Therefore, the objective is to analyze the impact of filter layers on the transfer mechanisms of antibiotics from the sulfonamide group present in surface urban waters, with and without the application of biochar. For the analysis of soil water dynamics, the tracer in the form of salt, KBr, was used. The antibiotics Sulfadiazine (SDZ) and Sulfamethoxazole (SMX) in their pure form, or analytical standard, were used as contaminants. Biochar produced from coffee bean husks was used as a permeable reactive layer. Sorption tests were performed in batches, using a filter layer:solution ratio of 1:10. For the transport of solutes, a system of peristaltic pumps and glass chromatographic columns was used, and to determine the concentrations of KBr in the effluent solutions of each column, an ion reader was used. To determine the mass of the solution displaced through the columns, flexible Teflon capillaries with an internal diameter of 2.0 mm and digital scales were used. The biochar and sand columns were assembled in triplicate with a layer of biochar in the center, which was facing the sand. In addition, columns containing only sand, without the addition of biochar, were also assembled. High-performance liquid chromatography was used to analyze the effluents containing the contaminants SDZ and SMX. This showed that biochar was able to adsorb more than half of the contaminants (53% of SDZ and 59.7% of SMX) present in the batch solutions, while for the contaminant transport tests in the columns, these values were lower, 41% in the case of SDZ and 26.3% in the case of SMX. The discrepancy between the results of the batch and column tests is related to the characteristics of the two tests, since in the batch test the filter layer does not have a well-defined physical structure, and all active sites are in contact with the contaminant solution and the contact time between the adsorbent and the adsorbate is longer. In the columns, the physical and organizational structure of the filter layer allows some pores to not be hydraulically

connected and, consequently, not all active sites had contact with the contaminants. Thus, it is noted that the biochar from coffee husks was able to reduce the pollutant load of surface water, minimizing the environmental impacts caused by the production, use and disposal of emerging contaminants such as antibiotics, which are widely found in urban water bodies.

Keywords: antibiotics, biochar, column assays, sulfonamides.

AGRADECIMENTOS

Não chegamos a lugar algum sozinhos. Muitos contribuíram para que eu conseguisse chegar até aqui, seja por ajudar em uma necessidade passageira, ou por amizades que perdurarão. Então, fica aqui minha gratidão:

Primeiramente a Deus por me suportar nos momentos difíceis. Aos meus pais, Dr. Marco Aurélio Carneiro de Holanda e Dra. Mônica Calixto Ribeiro de Holanda pelo apoio incondicional; a minha namorada Larissa Barbosa Rodrigues da Silva pelo apoio, sugestões e críticas; e a minha irmã Dra. Gabriela Calixto que, à sua maneira, perguntando: “e aí, beleza?”, e me convidando para comer pastéis, aliviaram meus momentos de tensão, ajudando-me nos momentos mais difíceis desta caminhada.

A minha prima, Mariana Holanda Rusu que, mesmo longe, não deixou de compartilhar comigo os momentos de preocupação e de alegria. À Universidade Federal de Pernambuco (UFPE) e ao programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares (PROTEN) que me abriu as portas e me acolheu, juntamente ao meu orientador, Dr. Antonio Celso Dantas Antonino.

À prof. Dra. Manuella Virginia Salgueiro Gondim e ao prof. Dr. Edevaldo Miguel Alves por todos os ensinamentos e risadas nestes três anos e meio de doutorado. À minha “irmã de orientação” Msc. Glauce Maria, pelo tempo juntos nos laboratórios, compartilhando experiências e descobertas.

Por fim, aos professores do doutorado, por todo conhecimento transmitido durante as disciplinas cursadas e ao prof. Dr. Willames de Albuquerque Soares, que acreditou em meu potencial logo no início de minha jornada acadêmica, desde os meus primeiros períodos da graduação, quando tive o privilégio de ter sido seu orientando, ainda como aluno de iniciação científica, e agora como seu coorientando neste doutorado. Obrigado!

EPÍGRAFE

*“Não é em terra que se fazem os marinheiros,
mas no oceano, encarando a tempestade.”*

Machado de Assis

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Principais caminhos de intrusão dos antibióticos no meio ambiente.....	21
Figura 2	Principais antibióticos das classes das sulfonamidas.....	25
Figura 3	Distribuição da velocidade do fluxo nos poros do solo.....	29
Figura 4	Mecanismo operacional utilizado na realização das análises com o cromatógrafo líquido de.....	45
Figura 5	Colunas contendo apenas biochar da casca do café (BC ₁) para lavagem por meio da injeção da solução de CaCl ₂ a 1g.L ⁻¹ com o auxílio de bomba peristáltica na vazão de 0,1 ml.min ⁻¹	49
Figura 6	Esquema de montagem das colunas de cinco centímetros de altura contendo: (a) apenas areia quartzosa ou (b) areia quartzosa e biochar da casca do café lavado (BC ₂) intercalados em camadas.....	51
Figura 7	Espectro FTIR (transmitância em %; número de onda em cm ⁻¹) da amostra BC ₁ : biochar de casca de café moído apenas.....	56
Figura 8	Espectros de FTIR (transmitância em %; número de onda em cm ⁻¹) das amostras de biochar de casca de café BC ₁ e BC ₂ . A linha escura é o mesmo espectro na Figura 7 (BC ₁) e a linha vermelha corresponde ao BC ₂	58
Figura 9	Valores observados, e simulados com o modelo de Pseudo-primeira ordem (PFOM) e com o modelo de Pseudo-segunda ordem (PSOM) para a cinética de sorção do SDZ (10 ⁻⁴ M) no biochar da casca do café moído e lavado (BC ₂).....	61
Figura 10	Valores observados, e simulados com o modelo de Pseudo-primeira ordem (PFOM) e com o modelo de Pseudo-segunda ordem (PSOM) para a cinética de sorção do SMX (10 ⁻⁴ M) no biochar da casca do café moído e lavado (BC ₂).....	64
Figura 11	Isotermas de sorção do SDZ no biochar moído e lavado, oriundo da casca do café (BC ₂), ajustadas pelos modelos A) Linear, B) Freundlich e C) Langmuir.....	65
Figura 12	Isotermas de sorção do SMX no biochar moído e lavado, oriundo da casca do café (BC ₂), ajustadas pelos modelos A) Linear, B) Freundlich e C) Langmuir.....	68
Figura 13	Perfis de eluição das injeções realizadas com as soluções de KBr e do SDZ nas colunas de 5 cm de comprimento, contendo apenas areia quartzosa.....	70
Figura 14	Curvas de eluição do KBr e das duas injeções do SDZ nas colunas contendo o biochar moído e lavado, produzido a partir da casca do café (BC ₂).....	71
Figura 15	Curvas de eluição das médias dos valores observados e ajustados do KBr para as colunas contendo areia e biochar moído e lavado, produzido a partir das casca do café (BC ₂).....	73
Figura 16	Curvas de eluição, observadas e simuladas com os modelos CDE, CDE-MIM e CDE-Two Sites, das duas injeções do SDZ nas colunas contendo o biochar moído e lavado, produzido a partir das cascas do café (BC ₂)....	74
Figura 17	Perfil de eluição do SMX em colunas contendo apenas areia quartzosa, com destaque em vermelho para o ponto V/V ₀ = 1 e C/C ₀ = 0,5.....	77
Figura 18	Perfis de eluição dos valores observados do KBr e do SMX para as colunas contendo areia quartzosa e biochar da casca do café moído e	

	lavado (BC ₂), com destaque em vermelho para o ponto $V/V_0 = 1$ e $C/C_0 = 0,5$	78
Figura 19	Perfil e curva de eluição dos valores observados e ajustados pelo modelo CDE para o KBr injetado nas colunas areia quartzosa e biochar da casca do café moído e lavado (BC ₂), com destaque em vermelho para o ponto $V/V_0 = 1$ e $C/C_0 = 0,5$	80
Figura 20	Curvas de eluição do SMX da injeção nas colunas contendo a areia quartzosa e o biochar da casca do café moído e lavado (BC ₂), obtidas a partir das simulações realizadas com os modelos CDE, CDE-MIM e CDE-Two Sites.....	81

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Propriedade físicas e químicas do biochar da casca do café obtidas por Lima et al. (2018).	48
Tabela 2	Parâmetros cinéticos de Pseudo-primeira ordem e Pseudo-segunda ordem para adsorção do SDZ pelo biochar da casca do café moído e lavado (BC ₂).	62
Tabela 3	Parâmetros cinéticos de Pseudo-primeira ordem e Pseudo-segunda ordem para adsorção do SMX pelo biochar da casca do café moído e lavado (BC ₂).	64
Tabela 4	Parâmetros dos modelos de ajuste da isoterma de sorção do SDZ em presença do biochar da casca do café moído e lavado (BC ₂).....	66
Tabela 5	Parâmetros dos modelos de ajuste da isoterma de sorção do SMX (Linear, Langmuir e Freundlich) em presença do biochar da casca do café moído e lavado (BC ₂).....	68
Tabela 6	Parâmetros ajustados pelos modelos CDE, CDE - Two Sites e DCE – MIM para os modelos de ajuste das curvas de eluição, das duas passagens, do SDZ nas colunas contendo a areia quartzosa e o biochar da casca do café moído e lavado (BC ₂).....	75
Tabela 7	Parâmetros ajustados pelos modelos CDE, CDE - Two Sites e DCE – MIM para os modelos de ajuste das curvas de eluição da injeção do SMX nas colunas contendo areia quartzosa e biochar da casca do café moído e lavado (BC ₂).....	82

LISTA DE SÍMBOLOS

c	Concentração de soluto	[ML ⁻³]
C	Concentração de soluto injetado na coluna	[ML ⁻³]
c_{im}	Concentração de soluto na região imóvel	[ML ⁻³]
c_m	Concentração de soluto na região móvel	[ML ⁻³]
C_0	Concentração inicial do contaminante	[ML ⁻³]
C_e	Concentração do contaminante em equilíbrio	[ML ⁻³]
c_1	Concentração dos sítios em equilíbrio	[-]
c_2	Concentração dos sítios em condição de não-equilíbrio	[-]
D_0	Coefficiente de difusão	[L ² T ⁻¹]
D_{im}	Coefficiente de difusão-dispersão da região imóvel	[L ² T ⁻¹]
D_h	Coefficiente de dispersão	[L ² T ⁻¹]
D_m	Coefficiente de difusão-dispersão da região móvel	[L ² T ⁻¹]
D_s	Coefficiente de difusão do solo	[L ² T ⁻¹]
f	Quantidade de sítios em equilíbrio	[-]
F_d	Fator de diluição	[-]
H	Potencial total	[L]
J	Fluxo total	[MTL ⁻²]
J_c	Fluxo convectivo de solutos	[MTL ⁻²]
J_d	Fluxo difusivo-dispersivo	[LT ⁻¹]
$K(\theta)$	Condutividade hidráulica não saturada	[LT ⁻¹]
K_d	Coefficiente de partição solo-solução	[L ³ M ⁻¹]
P	Número de Peclet	[-]
q	Densidade do fluxo da água	[LT ⁻¹]
R	Fator de retardo	[-]
S	Fração do soluto adsorvida pela matriz do solo	[MM ⁻¹]
t	Tempo	[T]
T	Tempo adimensional	[-]
\underline{v}	Velocidade média dos solutos	[MT ⁻¹]
\underline{v}_m	Velocidade média da água nos poros da fração móvel	[MT ⁻¹]
z	Profundidade do solo	[L]
α	Taxa de cinética de primeira ordem	[-]
β	Fração dos sítios de sorção em equilíbrio instantâneo com a solução do solo	[-]
θ	Umidade volumétrica	[L ³ L ⁻³]
θ_{im}	Conteúdo de água na região imóvel	[L ³ L ⁻³]
θ_m	Conteúdo de água na região móvel	[L ³ L ⁻³]
λ	Dispersividade	[L]
ξ	Tortuosidade do solo	[-]
ρ_d	Densidade do solo	[ML ⁻³]

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	16
1.2	Objetivos.....	19
1.2.1	Objetivo Geral.....	19
1.2.2	Objetivos específicos.....	19
2	REVISÃO DE LITERATURA.....	20
2.1	Contaminação das águas em centros urbanos.....	20
2.2	Antibióticos.....	24
2.3	Transferência de soluto nos solos.....	26
2.3.1	<i>Convecção.....</i>	<i>27</i>
2.3.2	<i>Difusão molecular.....</i>	<i>27</i>
2.3.3	<i>Dispersão hidrodinâmica.....</i>	<i>28</i>
2.3.4	<i>Modelo de convecção-dispersão - CDE.....</i>	<i>30</i>
2.3.5	<i>Modelo CDE de duas regiões de água móvel e imóvel – (CDE-MIM).....</i>	<i>32</i>
2.3.6	<i>Modelo CDE de dois sítios de sorção (CDE – Two Sites).....</i>	<i>32</i>
2.4	BRPs na purificação das águas urbanas.....	35
2.5	Biochar.....	36
2.6	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência.....	44
3	MATERIAL E MÉTODOS.....	46
3.1	Contaminantes e traçador.....	46
3.2	Biochar utilizado.....	47
3.3	Transporte dos contaminantes nos solos.....	49
3.4	Modelagem da do transporte dos contaminantes.....	52
3.5	Cinética e isoterma de sorção.....	53
3.6	Modelagem da cinética e isoterma de sorção.....	54
3.7	Quantificação dos antibióticos nos efluentes.....	55
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	56
4.1	Características do biochar.....	56
4.2	Cinética sorção.....	60
4.3	Isoterma de sorção.....	65
4.4	Transporte do SDZ em colunas.....	69

5	CONCLUSÕES.....	84
	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	86
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	88

1 INTRODUÇÃO

A Organização Mundial de Saúde tem alertado para o surgimento de bactérias resistentes aos antibióticos, devido ao abuso dessas substâncias que alteram a biota humana por meio dos genes resistentes a antibióticos e podem se tornar uma das maiores ameaças à saúde pública no século XXI. Segundo Rodriguez-Mozaz et al. (2015) os antibióticos têm sido amplamente prescritos desde 1930, como uso das sulfonamidas, cujos resíduos têm sido lançados ou carregados pelas águas residuais urbanas devido ao uso excessivo e ao descarte inadequado daqueles que não foram utilizados.

Até 2050 é esperado que 70% da população mundial esteja vivendo em centros urbanos e que, até o fim do século, 8,5 bilhões de pessoas estejam morando nas cidades (Organisation for Economic Co-operation and Development, 2013). Contudo, esse aumento migratório da população do campo para as cidades tem gerado um crescimento desordenado dos centros urbanos, trazendo consigo um aumento da quantidade de solo impermeabilizado (Holanda; Soares, 2019). Shuster et al. (2005) e Obropta e Monaco (2018) afirmam que essa expansão, também acarreta no aumento do volume do escoamento superficial e da velocidade do fluxo das águas residuais e, conseqüentemente, deixando as bacias urbanas mais vulneráveis, no que diz respeito, principalmente a contaminação do solo por causa do carreamento de substâncias depositadas sobre as calçadas e rodovias.

Além disso, os baixos percentuais de residências com acesso ao saneamento básico trazem consigo uma grande problemática em dias de precipitações intensas, onde os alagamentos, muito comuns em centros urbanos, causam a mistura das águas residuais contaminadas, provenientes dos esgotos a céu aberto, com as águas pluviais. Além disso, na Região metropolitana do Recife, por exemplo, essa mistura também ocorre devido às ligações clandestinas que existem entre os condutos de drenagem urbana e as tubulações que carregam

as águas residuais, elevando os níveis de contaminação presentes nas águas superficiais urbanas (Oliveira et al., 2021).

Segundo o Sistema Nacional de Informações Sobre Saneamento (2019), 56,04% da população da cidade de Recife não têm acesso ao serviço de coleta do esgotamento sanitário. Em outras cidades da RMR esse percentual chega a superar os 80%, como ocorre com a cidade de Jaboatão dos Guararapes.

Outra importante fonte de intrusão de antibióticos nas águas residuais urbanas são os hospitais, uma vez que aproximadamente 50% da dosagem de antibióticos, administrada em seres humanos, não é metabolizada e chegam ao solo por meio das águas residuais e superficiais (Redke et al., 2009; Nazari et al., 2016; OECD, 2019; Juella et al., 2021).

Contudo, Wang et al. (2017) mostraram que antibióticos como a cefalexina não são removidos completamente pelas estações de tratamento de esgoto. Watkinson, Murby e Costanzo (2007), ao estudarem os efluentes das estações de tratamento de esgoto na Austrália também mostraram que a ciprofloxacina, o sulfametoxazol, trimetoprina e outros também foram encontrados em concentrações alarmantes ($\mu\text{g L}^{-1}$).

Outra forma de intrusão de contaminantes em centros urbanos está ligada às excretas de animais de estimação, os quais urinam e defecam em parques, calçadas e praças, sem que seus donos se responsabilizem pela coleta e descarte adequado dessas excretas. E mesmo que o fizessem, não há como realizar a coleta da urina dos animais, por exemplo, a qual também contém os antibióticos associados a ela, os quais, por sua vez, são carregados pelas águas pluviais até atingirem o solo.

Diversos fármacos como ibuprofeno, paracetamol, sulfametoxazol, sulfadiazina clorofenicol, diclofenaco e outros chegam ao solo e ao aquífero freático (Ahmed; Hameed, 2018), de modo que as sulfonamidas, uma das maiores classes de antibióticos que possuem alto grau de ionização e mobilidade em água e no solo (Vithanage et al., 2015). Os representantes

dessa classe são comumente utilizados no tratamento de infecções dos sistemas urinário, intestinal, respiratório e gástrico (Boxall et al., 2004; Dong et al., 2021). Segundo Kim et al. (2011) e Ok et al. (2011), os antibióticos têm sido encontrados na água e no solo em concentrações relativamente elevadas em diversos locais do mundo.

Os riscos ambientais acarretados pela contaminação das águas da chuva por antibióticos, ou seja, contaminantes emergentes (Zhang et al., 2016), estão atrelados, principalmente, ao fato de serem bioativos, com atividades específicas em humanos ou animais. Além disso, esses fármacos tendem, por concepção, a serem persistentes, mantendo suas propriedades ativas por mais tempo para manutenção de sua eficácia terapêutica (Gondim, 2014). Deste modo, um dos grandes riscos da presença de antibióticos no freático é a ingestão desnecessária, que pode acarretar em uma resistência por parte dos seres humanos e animais, dificultando tratamentos futuros (Ma et al., 2022).

Sendo assim, com tantos problemas atrelados a presença de antibióticos no meio ambiente, surge a motivação para o uso de materiais reativos utilizados na remoção de contaminantes, como o biochar que é oriundo da pirólise da matéria orgânica, deve-se às alterações geradas por sua inserção no solo, como a melhoria da capacidade de retenção de água, na adsorção de substâncias nocivas. Neste caso, o biochar vem sendo utilizado, por alguns pesquisadores (Vithanage et al., 2015; Al-Wabel et al., 2021; Jiang et al., 2023) na remoção de antibióticos do solo, de modo que os resultados mostraram uma redução nas concentrações de sulfametazina, sulfametoxazol, sulfadiazina, ciprofloxacina e outros.

Diante do exposto observa-se a necessidade de avaliar os problemas causados pelo uso excessivo e descarte inadequado de antibióticos de uso humano e veterinário em águas superficiais presentes em centros urbanos.

1.2 Objetivos

1.2.1 *Objetivo Geral*

Analisar o efeito das Camadas Filtrantes Permeáveis nos mecanismos de transferência de antibióticos do grupo das sulfonamidas (Sulfametoxazol, SMX, e Sulfadiazina, SZD), em águas superficiais urbanas, com a aplicação de biochar.

1.2.2 *Objetivos específicos*

- Avaliar a capacidade do biochar, como camada filtrante, na remoção de antibióticos de águas urbanas superficiais;
- Avaliar as interações biochar-antibióticos na remoção destes contaminantes presentes em águas superficiais urbanas;
- Analisar os mecanismos de transporte de Antibióticos por meio de ensaios de eluição em colunas de solo;
- Compreender o transporte e a interação dos antibióticos no solo por meio de modelagem matemática para descrever os principais fenômenos físicos e químicos.

2 REVISÃO DE LITERATURA

4.3 Contaminação das águas em centros urbanos

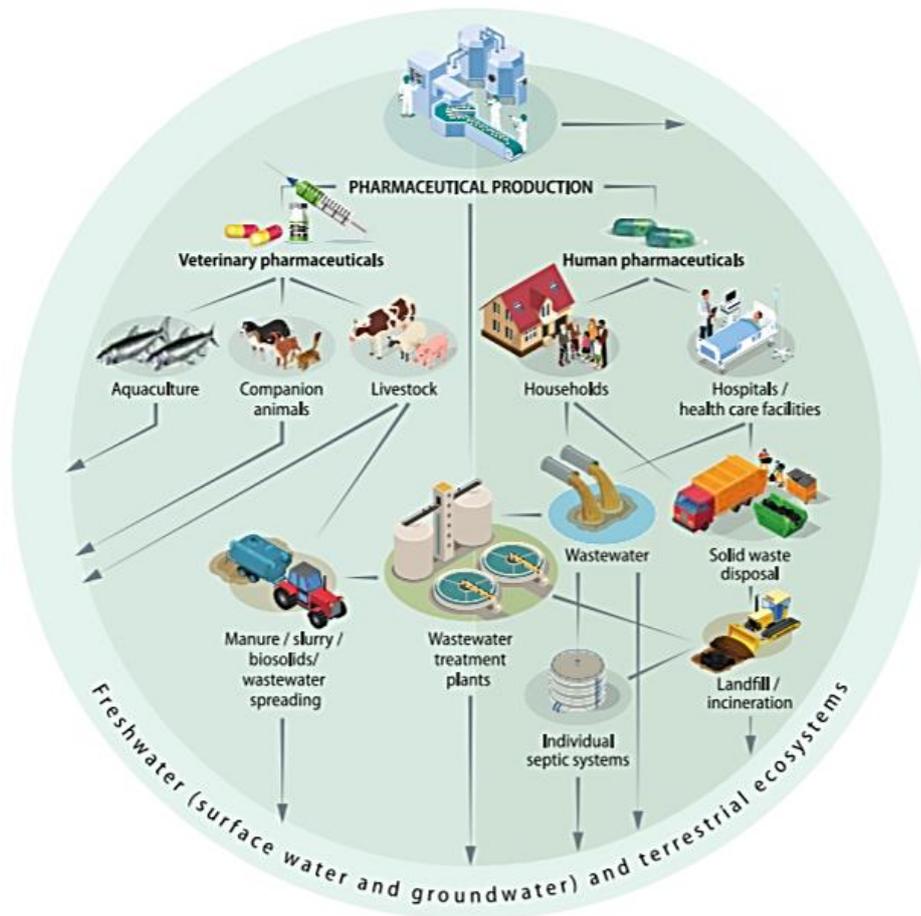
Majoritariamente, a carga de poluentes presentes nas águas residuais de origem pluvial advém do acúmulo destes sobre as superfícies impermeabilizadas dos centros urbanos e o restante é decorrente do carreamento dos contaminantes presentes na atmosfera (Assis, 2020). A depender da localidade em que a água está escoando, há uma variação nas quantidades e no tipo destes contaminantes, de modo que próximo a rodovias movimentadas a quantidade de metais pesados, sólidos totais suspensos, nitrogênio total e fósforo total presentes nessas águas costuma ser maior que em vias com pouco movimento, assim como no primeiro “flush” tende a ser maior que no segundo (Leong et al., 2017; Schwammberger; Walker; Lucke, 2017). Já em vias urbanas, que cortam grandes polos residenciais, é comum se encontrar contaminantes orgânicos, como os fármacos que são introduzidos por meio das excretas dos animais de estimação e dos seres humanos.

Além dessas, há uma outra via de intrusão de poluentes em águas pluviais e subterrâneas, como é o caso da mistura que ocorre entre os condutos que carregam o esgoto, ainda não tratado, com as águas pluviais, e no caso da falta de saneamento básico, propiciando o escoamento a céu aberto de águas residuais, cinzas e negras, e sua infiltração no solo, atingindo os lençóis freáticos (Sistema Nacional de Informações Sobre Saneamento, 2019; Araújo Júnior; Azevedo, 2021; Oliveira et al., 2021).

Nesta última via citada, há a intrusão de diversos contaminantes orgânicos, como por exemplo os fármacos, mais especificamente os antibióticos, os quais são diretamente despejados nas águas residuais domiciliares, hospitalares e industriais por meio das excretas

dos seres humanos e do tratamento insuficiente que é realizado nas Estações de Tratamento de Esgoto (ETE), ou diretamente por meio das excretas dos animais (Figura 1) (OECD, 2019).

Figura 1. Principais caminhos de intrusão dos antibióticos no meio ambiente.



Fonte: OECD, 2019.

Rodríguez-Mozaz et al. (2015) estudaram os níveis de poluição de águas residuais urbanas domiciliares, tendo encontrado diversos tipos de antibióticos, como a Ciprofloxacina, Azitromicina, Sulfametoxazol, entre outros. Além disso, estes autores também mostraram que nem todos os antibióticos foram consideravelmente removidos após o tratamento das águas residuais. Mostrando assim a dificuldade que existe em serem biodegradados (Zhang et al., 2016).

Além deste autores, Ma et al. (2022) também analisaram as concentrações de antibióticos em águas urbanas, encontrando altos valores de Clorotetraciclina (acima de 80 ng.L⁻¹), Tetraciclina (acima de 70 ng.L⁻¹), Azitromicina e Eritromicina (acima de 60 ng.L⁻¹), Sulfametoxazol (acima de 25 ng.L⁻¹), Sulfadiazina (aproximadamente 15 ng.L⁻¹), entre outros. Eles ainda mostraram que os maiores valores obtidos foram na estação chuvosa, pois o carreamento destes poluentes é maior, refletindo assim numa maior interação entre as águas pluviais e as águas residuais.

Lyu et al. (2020) apontaram que antibióticos das classes das Sulfonamidas, Tetraciclina e Quinolonas são os mais encontrados em águas superficiais, de modo que suas presenças estão atribuídas não só às atividades de cultura, como agricultura e aquicultura, mas também às águas residuais de origem doméstica.

Neste caso, a presença de antibióticos de uso humano e veterinário, como o sulfametoxazol e a sulfadiazina em águas urbanas superficiais, subsuperficiais e em efluentes de estações de tratamento de esgoto e de distribuição água foram identificadas (Hirsch et al., 1999; Lindsey et al., 2001; Dong et al., 2019). Estes autores encontraram valores destes contaminantes, da ordem de 10⁻⁹ ou 10⁻⁶ g.L⁻¹, mas nem por isso deve-se descartar sua contribuição na contaminação das águas urbanas e os riscos atrelados (Kümmerer et al., 2009). Segundo a OECD (2019) os fármacos são concebidos para apresentarem uma resposta metabólica já a baixas dosagens.

Huang et al. (2007) estudaram a caracterização das águas pluviais que escoam superficialmente em uma bacia hidrográfica de Macau (Yalianfang, com 60% do solo impermeabilizado), cidade que possui uma infraestrutura separada de coleta, de modo que há uma para água da chuva e outra para o esgoto. A área de captação de Yalianfang é composta, majoritariamente, por empreendimentos residenciais e comerciais (34,8%) e por parques com solo não impermeabilizado.

Estes autores mostraram que ao comparar os valores de sete indicadores de poluição com os padrões preestabelecidos pela State Environmental Protection Administration (SEPA-China), dois deles se apresentaram em níveis muito maiores, o nitrogênio total e a demanda química de oxigênio, de modo que as médias dos valores encontrados nas amostras são 8,5 e 201,4 mg.L⁻¹, enquanto que os valores limites são ≤ 2 e ≤ 40 mg.L⁻¹, respectivamente.

Huang et al. (2007) associaram a presença da área não impermeabilizada com os altos níveis de nitrogênio e aos altos valores de sólidos totais em suspensão, devido ao carreamento do solo. Outro fator importante que foi observado é que os maiores teores de poluentes contidos nas amostras foram observados no último evento chuvoso (ocorrido em 14/11/2005), cujo evento foi precedido pelo maior tempo de estiagem e que teve o segundo maior aporte (11,4 mm), corroborando com o que foi observado por Yaziz et al. (1989). Além disso, os picos dos valores de nitrogênio total e dos sólidos totais em suspensão foram observados no início do fluxo do escoamento superficial, comprovando que o primeiro “flush” realmente carrega uma carga maior de poluentes (Deletic, 1998).

Apesar de muito difundido pelo mundo e em outras localidades do Brasil, o estudo das águas urbanas, a respeito da sua contaminação e purificação, principalmente no que diz respeito a águas de origem pluvial, tem sido pouco desenvolvido em Recife e na sua região metropolitana. Contudo, segundo Assis (2020) e Cabral, Santos e Gama (2010) os principais tipos de contaminantes das águas de origem pluvial são os compostos orgânicos e metais pesados. Estes poluentes tendem a se originarem, por exemplo, a partir da utilização de pesticidas e fertilizantes, da incineração de resíduos urbanos, da combustão de carvão e óleos, do desgaste de componentes da frota veicular, como pneus e pastilhas de freio, e outros (Tavares; Carvalho, 1992).

Sendo assim, alguns autores como Veras et al. (2019), por exemplo, analisaram a presença de fármacos no Rio Beberibe (Recife). Estes pesquisadores mostraram que a destinação

inadequada de efluentes domésticos, os quais costumam se misturar com a água da chuva, tem sido uma porta de entrada de substâncias como paracetamol e o diclofenaco nos corpos hídricos, e que este último possui concentrações muito maiores que as do paracetamol, chegando a quase $0,2 \text{ mg.L}^{-1}$.

Já visando analisar a eficiência de aditivos biológicos no tratamento de águas residuais que escoam superficialmente na cidade do Recife, Silva et al. (2009) mostraram que os principais contaminantes eram componentes orgânicos. Carvalho Filho (2019) também constatou a presença de fármacos em corpos hídricos urbanos, encontrando paracetamol, diclofenaco, dipirona e ibuprofeno, com concentrações máximas acima de 10 mg.L^{-1} .

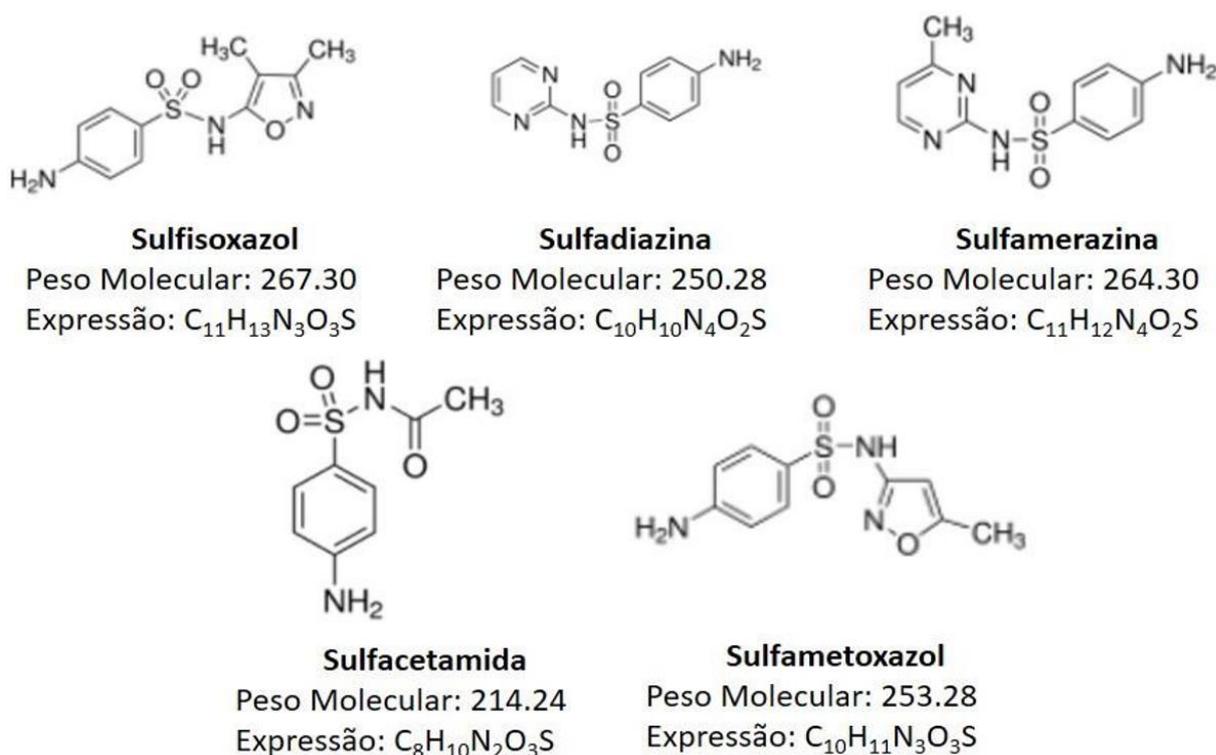
4.4 Antibióticos

Antibióticos são compostos quimioterápicos produzidos natural ou artificialmente com o intuito de tratar doenças infecciosas produzidas por fungos, bactérias e protozoários, em seres humanos e animais (Kümmerer et al., 2009; Zhang et al., 2009; Rodriguez-Mozaz et al., 2015). Além disso, também podem ser utilizados como promotores de crescimento na produção animal, e podem ser agrupados mediante sua estrutura química ou seus mecanismos de ação (Kümmerer et al., 2009; Liu et al., 2018).

As duas formas de introdução dos antibióticos no meio são os naturais, por meio da produção bacteriana, como produto do seu metabolismo, ou antrópicas por meio das emissões das estações de tratamento de água e esgoto e do escoamento superficial nos centros urbanos (Larsson et al., 2007; Rodriguez-Mozaz et al., 2015; Tamhankar; Stalsby Lundborg, 2019). As classes mais comuns de antibióticos são as tetraciclínas, os aminoglicosídeos, as sulfonamidas, os glicopeptídeos, as quinolonas e os β -lactâmicos, que incluem as penicilinas, as cefalosporinas e os carbapenêmicos.

As sulfonamidas são antibióticos produzidos artificialmente que possuem um grupamento do tipo X-SO₂NH₂ (Figura 2) e são utilizados, principalmente, no tratamento de infecções bacterianas e causadas por outros microrganismos. As sulfonamidas também são utilizadas como inibidores antivirais da protease do Vírus da Imunodeficiência Humana (HIV), em medicamentos utilizados no tratamento da caspa, do Alzheimer e como agentes anticancerígenos (Gulçin; Taslimi, 2018).

Figura 2. Principais antibióticos das classes das sulfonamidas



Fonte: Adaptado de Sigma-Aldrich.

Segundo Guo et al. (2014) a excreção das sulfonamidas não metabolizadas nas fezes e urina de seres humanos e animais é uma das principais fontes de introdução desses antibióticos para o ecossistema aquático. Essa introdução se dá por meio do escoamento da água da chuva, carreando as excretas de animais de estimação, por exemplo, ou pelas águas residuais urbanas

e pelos efluentes das estações de tratamento de esgoto, uma vez que os condutos urbanos que transportam essas águas da chuva e do esgoto podem ser únicos ou individualizados (Oliveira et al., 2021).

Devido a essa vasta aplicabilidade, a sua alta eficiência e aos baixos custos de produção, as sulfonamidas são uns dos grupos de antibióticos mais utilizados no mundo (Zheng et al., 2013) e, por isso, alguns como o sulfamotoxazol é uns dos antibióticos mais encontrados no solo e na água (Luo et al., 2011; He et al., 2019; Lyu et al., 2020).

4.5 Transferência de soluto nos solos

Após uma precipitação, durante o processo de irrigação, chuvas ou despejo de efluentes, a água que chega ao solo tende a dissolver solutos, os quais incluem minerais e matéria orgânica em decomposição, além de contaminantes como metais pesados (Rech et al., 2019), pesticidas (Kafilzadeh et al., 2012), antibióticos (Lyu et al., 2020), entre outros. A concentração dos solutos no solo pode variar de nano e microgramas por litro ou por quilograma, no caso de antibióticos (Gondim, 2014), ou em escalas maiores, acima de alguns microgramas por litro (Hilel, 1998).

A medida que se move através do perfil, a água carrega uma carga de poluentes em seu fluxo convectivo, onde uma parte destes é retida por meio da sorção, a qual depende de uma série de processos físico-químicos interligados e inerentes a interação com a fração sólida do solo, como o pH, a concentração e composição da solução do solo, transformações biológicas causadas pela fauna e flora e pela temperatura (Prevedelo, 1996).

Além de se moverem com a água do solo, os solutos também se movimentam dentro dela, por conta da diferença de concentração. Há três processos que controlam o transporte dos solutos no solo: a convecção e a advecção, a difusão molecular e a dispersão hidrodinâmica.

Deste modo, uma melhor compreensão entre as interações que ocorrem com o solo e a água acrescida dos solutos é importante para a gestão ambiental, uma vez que isto pode afetar a qualidade do solo e dos corpos hídricos subsuperficiais (Hillel, 1998).

2.2.1 Convecção

O transporte convectivo da água no solo, também conhecido como fluxo darciano (Hillel, 1998), depende das características hidrodinâmicas do meio e tem a ele atrelado o fluxo de solutos, J_c , o qual depende da sua concentração c . Este fluxo é descrito pela Equação 1:

$$J_c = qc \quad \text{onde} \quad \vec{q} = -\left(k(\theta) \frac{\partial H}{\partial z}\right) \quad (1)$$

em que c representa a concentração do soluto, H é o potencial total, z a profundidade do solo, $K(\theta)$ a condutividade hidráulica não saturada, q a densidade do fluxo da água.

Ou o fluxo dos solutos pode ser expresso em função da sua velocidade média aparente, \bar{v} , a qual é tomada como a distância percorrida em linha reta no solo por unidade de tempo, Equação 2.

$$J_c = c\bar{v}\theta \quad (2)$$

2.3.2 Difusão molecular

Os solutos contidos na solução do solo apresentam-se distribuídos de maneira não-uniforme, fazendo com que exista um gradiente de concentração (Hillel, 1998). Este gradiente é responsável pela difusão dos solutos, de modo que eles migrem de onde há uma maior para

onde há uma menor concentração. A taxa de difusão é regida pela primeira lei de Fick para o gradiente de concentração c :

$$J_d = -D_0 \frac{\partial c}{\partial z} \quad (3)$$

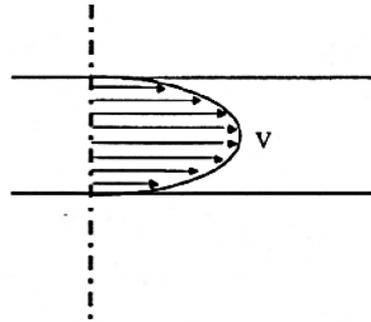
em que $\frac{\partial c}{\partial z}$ representa o gradiente de concentração do soluto, D_0 , o coeficiente de difusão para um determinado soluto na água e J_d é a taxa de difusão. Este coeficiente, D_0 , tende a ser maior que o do solo, D_s , quando se trata da difusão na fase líquida, uma vez que a solução do solo ocupa, no máximo, um volume igual a porosidade. Além disso, o real caminho pelo qual a solução do solo se difunde não pode ser estimado, com precisão, em linha reta (Hillel, 1998). Por isso, a tortuosidade, ξ , a qual apresenta valores menores ou iguais a um e depende de θ , é um parâmetro significativo no processo de difusão dos solutos, Equação 4.

$$D_s = D_0 \theta \xi \quad (4)$$

2.3.3 *Dispersão hidrodinâmica*

Este terceiro processo de transporte baseia-se na não uniformidade da velocidade do fluxo microscópico, uma vez que em poros maiores a solução do solo se move mais rápido do que em poros mais estreitos. Além disso, sabe-se também que a velocidade tende a ser maior no centro do poro do que em suas paredes, fazendo com que parte da solução do solo vá ficando para trás, seguindo a lei de Newton da viscosidade (Figura 3).

Figura 3. Distribuição da velocidade do fluxo nos poros do solo



Fonte: Adaptado de Libardi (2005).

Deste modo, este processo de transporte dos solutos é diferente do difusivo, mas por se tratar da mistura e de um eventual equilíbrio de concentrações entre as porções da solução do solo, seu efeito é análogo ao da difusão molecular (Hillel, 1998). Matematicamente a dispersão hidrodinâmica também é similar a difusão molecular (Equação 3), de modo que no lugar de D_s é utilizado o coeficiente de dispersão (D_h), o qual possui uma dependência linear da velocidade média do fluxo:

$$D_h = \lambda \bar{v} \quad (5)$$

em que λ representa a dispersividade.

Por conta da similaridade entre os efeitos dos processos dispersivos e difusivos da água do solo, é comum assumi-los como complementares e em um único termo, o coeficiente de difusão-dispersão (D), o qual é uma função da umidade e da velocidade média, Equação 6.

$$D(\theta, \bar{v}) = D_s(\theta)D_h(\bar{v}) \quad (6)$$

2.3.4 Modelo de convecção-dispersão - CDE

Apesar de haver diversas formas de transporte de solutos no solo, as três, supracitadas, ocorrem concomitantemente, de modo que o fluxo total, J , pode ser representado pela soma dos fluxos convectivos (J_c) e difusivo-dispersivo (J_d), Equação 7:

$$J = J_c + J_d \quad (7)$$

substituindo as Equações 2 e 3 na Equação 7 obtém-se:

$$J = \bar{v}\theta c - D_0 \frac{\partial c}{\partial z} \text{ ou } J = \bar{v}\theta c - D(\theta, \bar{v}) \frac{\partial c}{\partial z} \quad (8)$$

Contudo, a Equação 8 representa apenas o fluxo no estado estacionário e limitada à solutos que não possuem qualquer tipo de interação química ou biológica com a matriz do solo (Hillel, 1998). Para analisar o estado transiente, deve-se considerar que as concentrações, e logicamente, o fluxo variam com o tempo, segundo o princípio da continuidade, que para o transporte dos solutos no solo pode ser descrito por:

$$\frac{\partial(\theta c)}{\partial t} = - \frac{\partial J}{\partial z} \quad (9)$$

combinando as Equações 8 e 9, temos:

$$\frac{\partial(\theta c)}{\partial t} = - \frac{\partial(\bar{v}\theta c - D(\theta, \bar{v}) \frac{\partial c}{\partial z})}{\partial z} \quad (10)$$

Para um fluxo constante da solução do solo, θ , \bar{v} e D podem ser tratados como constantes, reduzindo a Equação 11 a:

$$\theta \frac{\partial c}{\partial t} = -\bar{v} \frac{\partial \theta c}{\partial z} + \theta D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \text{ ou } \frac{\partial c}{\partial t} = -\bar{v} \frac{\partial c}{\partial z} + \frac{D}{\theta} \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \quad (11)$$

Caso o soluto em questão venha a interagir química ou biologicamente, a expressão do modelo CDE (Equação 12) pode ser reescrita como:

$$\theta \frac{\partial (c + \rho_d S)}{\partial t} = -\bar{v} \frac{\partial \theta c}{\partial z} + \theta D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \quad (12)$$

em que ρ_d representa a densidade do solo e S é a fração do soluto adsorvida pela matriz do solo.

A relação entre as concentrações dos solutos na matriz e na solução do solo pode ser observada por meio de isotermas, as quais podem ser de diversos tipos, incluindo a de adsorção linear, a qual está apresentada na Equação 13, em que representa o coeficiente de partição matriz - solução do solo (Selim et al., 1990).

$$S = K_d c \quad (13)$$

em que K_d representa o coeficiente de partição solo-solução (Milfont et al., 2006).

Se se considerar que o regime da transferência da solução do solo é permanente e substituindo a Equação 13 na Equação 12, tem-se:

$$R \frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - \bar{v} \frac{\partial c}{\partial z} \quad (14)$$

de modo que R representa o fator de retardo dado por:

$$R = 1 + \frac{\rho_d K_d}{\theta} \quad (15)$$

2.3.5 Modelo CDE de duas regiões de água móvel e imóvel – (CDE-MIM)

O modelo CDE-MIM é um pouco mais complexo por considerar que uma das razões para o transporte anômalo são os caminhos preferenciais da solução do solo dentro dos poros, de modo que por menor que seja este tipo de transporte, a sua contribuição é significativa para o fluxo dos solutos, fazendo com que uma parte deles migre para regiões estagnadas (Li et al., 2020). As regiões estagnadas podem reter, trocar e estocar água, possuindo um conteúdo de água imóvel, θ_{im} , e as não estagnadas ou móveis, possuem um conteúdo de água móvel, θ_m , logo o conteúdo total da água no solo é dado por:

$$\theta = \theta_m + \theta_{im} \quad (16)$$

Já as concentrações dos solutos presentes em ambas as regiões, móveis e imóveis (c_m e c_{im} , respectivamente), nada mais são que relações entre as quantidades de solutos e o volume de água em cada uma das respectivas regiões, de modo que a concentração total é dada por:

$$c \cdot \theta = c_m \cdot \theta_m + c_{im} \cdot \theta_{im} \quad (17)$$

Substituindo a Equação 17 na Equação 11, tem-se:

$$\theta_m \frac{\partial c_m}{\partial t} + \theta_{im} \frac{\partial c_{im}}{\partial t} = -\bar{v}_m \theta_m \frac{\partial c_m}{\partial z} + \theta_m D_m \frac{\partial^2 c_m}{\partial z^2} + \theta_{im} D_{im} \frac{\partial^2 c_{im}}{\partial z^2} \quad (18)$$

em que \bar{v}_m representa a velocidade média da água nos poros da região móvel e D_m e D_{im} são os coeficientes de difusão-dispersão das regiões móveis e imóveis, respectivamente.

Segundo as abordagens de Coats e Smith (1964) e Brusseau (1993), a transferência por meio da difusão molecular, que ocorre primordialmente na região imóvel, é muito pequena quando comparada a dispersão hidrodinâmica, logo D_{im} pode ser considerada desprezível. Com isso, a Equação 18 pode ser simplificada para:

$$\theta_m \frac{\partial c_m}{\partial t} + \theta_{im} \frac{\partial c_{im}}{\partial t} = -\bar{v}_m \theta_m \frac{\partial c_m}{\partial z} + \theta_m D_m \frac{\partial^2 c_m}{\partial z^2} \quad (19)$$

A taxa de troca dos solutos entre as regiões móveis e imóveis pode ser descrita por uma relação de primeira ordem, a qual é expressa pela Equação 20,

$$\theta_{im} \frac{\partial c_{im}}{\partial t} = \alpha(c_m c_{im}) \quad (20)$$

de modo que α representa o coeficiente de troca de massa entre as duas regiões, móvel e imóvel (Jaynes et al., 1995).

2.3.6 Modelo CDE de dois sítios de sorção (CDE – Two Sites)

Este modelo considera a ausência de equilíbrio químico e que a sorção em alguns sítios é instantânea, enquanto outros são regidos por uma cinética de primeira ordem (Cameron;

Klute, 1977). Deste modo, a combinação entre as parcelas de equilíbrio e da cinética descrevem o modelo de transporte químico, dado pela expressão:

$$\beta R \frac{\partial c_1}{\partial T} + (1 - \beta)R \frac{\partial c_2}{\partial T} + \mu_1 c_1 = \frac{1}{P_e} \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - \frac{\partial c_1}{\partial z} \quad (21)$$

em que β representa a fração dos sítios de sorção que possuem um equilíbrio instantâneo com a solução do solo e $(1 - \beta)$ representa as frações em que o equilíbrio só ocorre ao longo do tempo, ou seja, da cinética. β pode ser expresso pela Equação 22. c_1 e c_2 representam as concentrações nos sítios onde há e não há equilíbrio, t é o tempo, z a coordenada espacial que representa a profundidade, μ_1 é a constante de degradação e P_e o número de Peclet. Já o T é o tempo adimensional ($T = vt \cdot L^{-1}$), o qual é equivalente ao número dos volumes de poros que passam por uma coluna de comprimento L .

$$\beta = \frac{\theta + \rho_d f K_D}{\theta + \rho_d K_D} \quad (22)$$

em que f representa a quantidade de sítios em equilíbrio e ρ_d é a densidade do solo.

O segundo termo da Equação 21, $(1 - \beta)R \frac{\partial c_2}{\partial t}$, pode ser reescrito, segundo a Equação 23, levando em consideração o número de Damköhler (ω), o qual representa o coeficiente de transferência de massa, Equação 24.

$$(1 - \beta)R \frac{\partial c_2}{\partial t} = \omega(c_1 - c_2) \quad (23)$$

$$\omega = \frac{\alpha(1-\beta)RL}{v} \quad (24)$$

em que α é a taxa de cinética de primeira ordem para os sítios onde não há equilíbrio e L representa o comprimento da coluna.

2.4 BRPs na purificação das águas urbanas

As Barreiras Reativas Permeáveis (BRPs), também denominadas de camadas filtrantes, são estruturas permeáveis pelas quais as águas subterrâneas passam e sofrem a ação de purificação. Neste caso, no interior da barreira reativa há um material, a camada reativa, que realiza a remoção dos contaminantes (Thakur et al., 2020). Contudo, o tipo e as características físico-químicas da camada reativa dependem da natureza do contaminante presente nas águas subterrâneas (Ahmed; Hameed, 2018). Os principais designs das BRPs são: “Funnel and gates systems” que direcionam o fluxo das águas subterrâneas para uma pequena área permeável e reativa e os “Continuous trench”, são caracterizados por conterem uma barreira horizontalmente instalada em meio ao fluxo, em que toda a sua extensão é permeável e possui um material reativo em seu interior (Thakur et al., 2020).

Muitos desses designs dessas BRPs levam em consideração, primordialmente, o substrato e sua granulometria, pois a dimensão dos poros não se deve levar em consideração só a carga hidráulica, mas também os problemas que possam vir a ser causados pelo preenchimento indevido destes vazios (Stefanakis; Akrotos; Tshihrintzis, 2014; Thakur et al., 2020).

As camadas reativas, constituintes das BRPs, vêm sendo frequentemente estudadas na remoção de diversos tipos de contaminantes, como o uso de esterco bovino, areia quartzosa coberta com hidroxiapatita e íons valência zero na remoção de metais pesados (Trois; Cibati, 2015; Zhang et al., 2018; Torregrosa et al., 2019); restos de matéria orgânica seca, carvão ativado, biochar e zeólitas na remoção de fármacos (Calisto et al., 2017; Lin et al., 2017; Sun

et al., 2017; Juela et al., 2021); e o biochar, as zeólitas e os íons de ferro valência zero na remoção de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) (Song et al., 2019; Li et al., 2020; Ekanayake et al., 2021).

Dentro das grandes classes de poluentes supracitadas há diversos representantes, como o Cu, Ni, Fe, Mn, Pb, Cr e o Zn, no caso dos metais pesados (Rech et al., 2019); o naftaleno, fluoranteno, antraceno, pireno, entre outros, no caso dos HPAs (Martínez-Toledo, et al., 2022); e paracetamol, sulfametoxazol, sulfadiazina, ibuprofeno, amoxicilina, entre outros (Ahmed; Hameed, 2018; Liu et al., 2018), são exemplos de integrantes da classe dos fármacos ou contaminantes emergentes. Contudo, para a remoção de cada um desses, deve ser escolhido um tipo específico de material reativo. Tal escolha deve considerar não só a sua reatividade para com o contaminante, mas também o custo e a disponibilidade, a performance hidráulica e a compatibilidade ambiental dele (Naidu; Birke, 2015).

Sendo assim, a escolha pelo uso do bagaço da cana e dos sabugos de milho na remediação da água contaminada com sulfametoxazol, realizada por Juela et al. (2021) por exemplo, não apenas pela capacidade reativa, mas também por todos os demais fatores. Outros autores como Gong et al. (2022) utilizaram o biochar, produzido com algas azuis lacustres, na remoção da sulfadiazina, minimizando assim os custos atrelados a aquisição e produção da camada reativa (Gomes et al., 2022).

2.5 Biochar

O Biochar é um material poroso gerado a partir da queima da matéria orgânica, em condições anaeróbicas ou com baixas quantidades oxigênio (Beesley; Marmioli, 2011; Cheng et al., 2019) e que transforma boa parte do carbono orgânico em forma estável, com anéis aromáticos agrupados, o qual acredita-se permanecer no solo por centenas de anos (Bourke et

al., 2007; Atkinson; Fitzgerald; Hipps, 2010). As temperaturas utilizadas na pirólise podem variar de 200 a 1000 °C e queimas realizadas acima dos 500 °C geram matérias orgânicas pirolíticas com uma estrutura de carbono altamente aromática e mais estável, com uma grande área superficial específica e altos teores de carbono (a depender do tipo de matéria orgânica), variando entre 0,5 e 450 m².g⁻¹, conferindo a ela uma alta porosidade e uma alta capacidade de sorção, principalmente de compostos pouco solúveis em água (Khan, et al., 2013; Conte et al., 2015; Hansen et al., 2015; Brassard et al., 2016; Pandit et al., 2018).

Alguns trabalhos como os de Son et al. (2018), de Teutscherova et al. (2018) e de Wang et al. (2019), mostraram que quanto maior for a temperatura utilizada no processo de pirólise, menor será a quantidade de biochar produzido e maior deve ser o seu pH e a quantidade de grupos aromáticos presentes em sua composição.

Além disso, matérias-primas diferentes (palha de arroz, caroço de algodão, madeira de cerejeira e de carvalho, estrume, lodo das estações de tratamento de esgoto, entre outros) originam materiais com diferentes composições físico-químicas, e, por isso, podem apresentar diferentes aplicações e alterações no solo ao qual será introduzido (Uchimiya et al., 2011; Khan, et al., 2013; Li et al., 2017; Cheng et al., 2019).

A adição do biochar no solo tem sido realizada com o intuito de aumentar a retenção de fármacos, microplásticos, contaminantes orgânicos e mitigar os problemas acarretados pelas mudanças climáticas (Beesley e Marmiroli, 2011; Siipola et al., 2020; Gomes et al., 2022). Além disso, ele também pode ser utilizado no melhoramento da fertilidade do solo devido ao bioacúmulo de nutrientes e aumentar a capacidade de retenção de água (Keith et al., 2011; Khan et al., 2013, Lima et al., 2018). Ademais, o seu uso tende a gerar menos impactos negativos, sobre o meio ambiente, do que o carvão ativado, além de ser economicamente mais viável, quando se trata da produção (Alhashimi e Aktas, 2017; Liu et al., 2017), demonstrando a vasta aplicabilidade que o biochar pode ter como camada reativa.

Além das finalidades já destacadas e comprovadas, o biochar também pode ser utilizado na purificação das águas residuais, por meio da remoção de poluentes como metais pesados e compostos orgânicos, como fármacos e hidrocarbonetos, os quais são contaminantes potenciais das águas e dos solos urbanos (Xie et al., 2021).

Veiga et al. (2020) também testaram o uso do biochar na redução de contaminantes presentes na água utilizando ensaios de fluxo contínuo com um pigmento (Violeta de Genciana). Esses autores propuseram o uso de uma única matéria prima (capim elefante), que foi utilizada para gerar os compostos pirolíticos utilizando três diferentes temperaturas (350, 600 e 900 °C), as quais foram obtidas a partir de uma taxa de 5 °C.min⁻¹, e de dois tempos de duração da pirólise (30 e 120 min). Nesse caso, foram produzidos seis compostos a partir da combinação das variações do tempo e da temperatura de queima, os quais foram chamados de EG350-30, EG350-120, EG600-30, EG600-120, EG900-30, EG900-120 (XXYYYY-ZZ, em que XX representa a sigla da matéria orgânica, capim elefante, YYY a temperatura da pirólise e ZZ o tempo de queima).

Os ensaios de fluxo contínuo foram realizados em colunas de vidro com 15 mm de diâmetro e 90 mm de comprimento, contendo 20 mL de substrato e Violeta de Genciana a uma concentração de 40 mg.L⁻¹. Como resultados, Veiga et al. (2020) mostraram que o aumento da temperatura e o tempo de exposição da matéria orgânica, durante a produção do biochar podem acarretar aumento do pKa, fazendo com que mais fenóis estejam presentes na sua composição, enquanto que as altas temperaturas, atreladas a baixos tempos de pirólise, podem acarretar em compostos pirolíticos com mais ésteres.

Além disso, estes aumentos de temperatura e a duração da pirólise também refletem em um biochar com poros maiores (com maior volume) e em uma área superficial específica maior. Deste modo, Veiga et al. (2020) demonstraram que a remoção do contaminante, o corante Violeta de Genciana, foi maior para os compostos produzidos a temperaturas mais elevadas e com

durações maiores, chegando a 96,5% no caso do EG900-120. Isso pode ter acontecido por causa da maior área superficial específica e do volume dos poros, que também são maiores.

Entretanto, o biochar EG350-30 ainda obteve uma boa remoção, chegando a 82%. Outro fator que pode ter contribuído para estes maiores percentuais de remoção, no caso dos biochars feitos a 600 e 900 °C, são as grandes quantidades de estruturas aromáticas presentes nestes compostos, justamente por conta dos compostos fenólicos e ésteres presentes, bem como também foi observado por Wang et al. (2018). Com isso, Veiga et al. (2020) concluíram que estes compostos produzidos em altas temperaturas possuem um grande potencial para a remoção de contaminantes da água.

Xie et al. (2021) incorporaram o biochar em técnicas compensatórias de drenagem urbana para que as águas residuais pudessem ser tratadas. Neste caso, esses autores propuseram a adição do composto, oriundo da pirólise, no concreto utilizado na produção de pavimento permeável. Estes pesquisadores prepararam sete diferentes tipos de concreto, contendo diferentes concentrações de biochar (0, 5, 10, 15, 20, 25, 30 kg.m⁻³) e o grupo controle (se a adição do biochar), e também prepararam a água residual utilizada, neste caso contendo glucose, cloreto de amônio e fosfato monopotássico. Com estes diferentes tipos de concretos, foram produzidos sete blocos de 150 x 150 x 150, os quais foram alocados, por 28 dias, em aquários contendo a água residual que foi preparada.

Xie et al. (2021) demonstraram que no segundo dia de ensaio, o quantitativo de nitrogênio e fósforos totais (NT e PT, respectivamente), presentes da água residual, já era menor que no grupo controle, e que após 20 dias as diferenças entre as concentrações de NT e PT presente nos aquários chegaram a 57,6 e 57,2%, no caso dos concretos porosos compostos por 15 e 20 kg m⁻³ de biochar, respectivamente. Ao analisarem os teores da demanda química de oxigênio (DQO), parâmetro importante na aferição do grau de eutrofização da água, eles também observaram que após 20 dias, a água, onde o bloco composto por 20 kg.m⁻³ de biochar foi

submergido, continha apenas 13,2% da DQO inicial, enquanto que o grupo controle ainda apresentava 75,7%. O pH da água também apresentou um aumento em todos os casos, e para o concreto poroso composto por 5 kg.m⁻³ de biochar, esse salto foi máximo, chegando a quase 1,4.

Segundo Piai et al. (2020), essas reduções podem ter sido causadas pelos microrganismos que estão presentes nas cavidades do concreto poroso. Logo, quando maior for a porosidade e a área superficial específica disponível, maior será a capacidade que o biochar tem de absorver os poluentes e purificar as águas residuais (Alhashimi e Aktas, 2017).

Xie et al. (2021) concluíram que independente da concentração de biochar adicionado (5, 10, 15, 20, 25, 30 kg.m⁻³) as reduções das concentrações de NT, PT e COD foram suficientes para incentivar o seu uso na fabricação de concreto poso, o qual deve ser utilizado na construção de pavimentos permeáveis. Porém, os concretos contendo 15 e 20 kg.m⁻³ de biochar foram os apresentaram os melhores desempenhos.

A associação do biochar com outros elementos tem sido o foco de muitos estudos, principalmente na formação de compostos capazes de remover poluentes orgânicos, fármacos, pesticidas, entre outros, presentes na água. Deste modo, Guo et al. (2021) estudaram o uso do biochar para a redução dos poluentes orgânicos e metais pesados como zinco e cobre, os quais estão presentes em águas salobras (estuarinas) e subsuperficiais. Nesse estudo, o biochar foi produzido a partir da madeira de pinheiros mortos, os quais foram incrementados com algas de água doce, as quais consomem nitrogênio e fósforo para produção de energia e também são capazes de absorver metais (Rossi et al., 2020).

Para isso, Guo et al. (2021) misturaram o biochar com uma solução concentrada de algas (*Chlorella pyrenoidosa*) e em seguida adicionaram alginato de sódio. Essa solução foi injetada em uma outra, a qual continha cloreto de sódio (CaCl₂). Após 24 h sob temperaturas médias de 4 °C, o biochar contendo as algas foi separado do CaCl₂ por meio de uma filtragem. Diversas

proporções destes componentes foram testadas para se obter uma composição ótima, a qual continha: 10 mL de uma solução concentrada de algas (9×10^8 células.mL⁻¹), 0,3 g de biochar, 40 g.L⁻¹ de alginato de sódio e 20 g.L⁻¹ de CaCl₂.

Para analisar a eficiência da absorção dos poluentes, Guo et al. (2021) realizaram ensaios com quatro grupos distintos de amostras: um contendo apenas alginato de sódio e CaCl₂ (Grupo 1- branco), outro (Grupo 2) contendo alginato de sódio, CaCl₂ e algas, um terceiro grupo (Grupo 3) contendo os mesmos componentes do grupo 2, porém a alga foi substituída por biochar, e um quarto (Grupo 4) que contém os mesmos compostos do Grupo 3 mais as algas. Como resultados, os autores mostraram que o Grupo 4, composto por alga e biochar, foi o que apresentou as melhores capacidades de absorção de poluentes como: zinco (74,4%), cobre (81%) e nitrogênio (43%) e fósforos totais (73,8%). Entretanto, O desempenho dos Grupos 2 e 3, que possuem apenas o biochar ou apenas as algas, não apresentaram diferenças significativas para a redução dos valores destes quatro parâmetros supracitados (Guo et al., 2021).

Além disso, também foi comprovado que o aumento do pH auxilia na remoção desses contaminantes da água e que quanto maior for a salinidade e a concentração de poluentes, menor é a capacidade de remoção por parte do biochar, juntamente com as algas. Sendo assim, Guo et al. (2021) concluíram que essa junção, de biochar com algas de água doce, pode ser utilizada na remoção de poluentes orgânicos e metálicos de corpos hídricos estuarinos, porém sua eficácia estará atrelada a condições físicas da água, como o pH e a salinidade inicial.

Assim como Guo et al. (2021), Matos et al. (2017) também realizaram a adição de elementos ao biochar, como o Fe₃O₄, gerando compostos magnetizados, utilizados na remoção de pesticidas, tiaclopride e thiamethoxam, da água. Para isso, estes autores realizaram a queima da casca das acácias (*Acacia mearnsii*), sem tanino, e o pó da biomassa contendo tanino para a produção de dois tipos de biochar: os ativados e os magnetizados, respectivamente.

No caso do biochar ativado (BA), Matos et al. (2017) realizaram, inicialmente, a pirolise a 900 °C. A este material, foi adicionado um reagente ativador, o cloreto de zinco (ZnCl_2), na proporção de 1:2 g.g^{-1} , e em seguida este composto foi mais uma vez queimado, a temperaturas de até 600 °C. Para a produção do biochar magnetizado (BM), eles misturaram o pó da biomassa contendo tanino em uma solução aquosa contendo 80 mmol L^{-1} de FeCl_3 e 40 mM de FeCl_2 . Então, uma outra solução, de NaOH a 5 M, foi adicionada a essa para que o pH fosse elevado para 10 e houvesse a formação de um precipitado, o qual foi extraído por centrifugação e então queimado em temperaturas de até 400 °C.

Os biochars ativado e magnetizado foram adsorvidos nas amostras da água no reservatório Marcela, localizado em Sergipe, e de água ultrapura contendo os dois pesticidas, para que suas capacidades de retenção fossem constatadas. Com isso, Matos et al. (2017) mostraram que no caso do BA, as taxas de remoção são de 99 e 99,7%, e que para o BM, as taxas chegam a 42,2 e 72,4% para o tiaclopride e thiamethoxam, respectivamente. Além disso, também foi observado que a área superficial específica de BM, 1719 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$, foi maior a de BA, 1259 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$.

Sendo assim, os biochars podem ser utilizados para a remoção de contaminantes oriundos da atividade agrícola, como os pesticidas. Além disso, tanto para a água ultrapura quanto para a água no reservatório Marcela, os desempenhos quanto a absorção dos pesticidas pelos biochars são semelhantes.

Entretanto, a área superficial específica, que em BM é maior que em BA, não é um fator essencial para a predição da capacidade de absorção dos contaminantes, e que neste caso, as ligações π da estrutura química de BA podem ter influenciado diretamente nisso, indo de encontro com o que foi observado por Guo et al. (2021).

Outros contaminantes figurados em muitos trabalhos por terem uma alta persistência, serem de fácil acumulação e que estão presentes nas águas urbanas são os fármacos (Zhang et

al., 2016; Ahmed; Hameed, 2018). Esses, considerados como contaminantes emergentes, estão presentes, em diversas ocasiões, em grandes concentrações, o que ocorre por possuírem diversas rotas de acesso ao solo, bem como mostrado na Figura 1.

Há diversos métodos que podem ser utilizados para a remoção de antibióticos, como o uso de membranas de separação, floculação, precipitação, entre outros. Entretanto, essas técnicas possuem a limitação dos altos custos, quando se trata de largas escalas, e baixa efetividade, diferentemente do biochar, que tem como premissa o barateamento do processo de remoção dos contaminantes (Yin et al., 2021).

Sendo assim, Zheng et al. (2013) testaram o uso do biochar produzido a diferentes temperaturas (300, 400, 500 e 600 °C), na remoção do sulfametoxazol encontrado na água e, conseqüentemente, no solo. Para isso, os autores realizaram ensaios em batch, utilizando frascos escuros, os quais foram agitados por 72 h. Desse modo, os autores mostraram que independente da temperatura de produção, o biochar pode ser usado na remediação da contaminação da água por sulfonamidas. Porém, aquele produzido a 600 °C foi o que melhor desempenhou essa função.

Já Gong et al. (2022) propuseram realizar a remoção da sulfadiazina utilizando o biochar feito a partir de algas azuis do lago Taihu (leste da China) e ativado com hidróxido de potássio. Para isso, os autores prepararam uma tela metálica, recoberta com esse biochar e a colocaram em contato com a solução contendo o antibiótico. Essa tela foi feita para atuar como um eletrodo, o qual recebeu uma corrente elétrica. Com isso obtiveram taxas de remoção de 96,50% no primeiro ciclo e de 96,99% no quarto ciclo de introdução da solução contendo a sulfadiazina, mostrando que o biochar se apresentou confiável mesmo após alguns usos. Além disso, mostraram que para as soluções contendo as menores concentrações do antibiótico em questão (12,5 µg.mL⁻¹) o biochar apresentou uma taxa de remoção acima de 99%.

Zungu et al. (2022) produziram o biochar a partir dos grãos do café e o utilizaram na remoção de poluentes emergentes da água, como o ácido salicílico, o diclofenaco e a cafeína, que são fármacos utilizados mundialmente. Durante a produção do biochar, os autores submeteram a matéria prima à 800 °C por uma hora e meia (90 minutos) e o material produzido foi peneirado em uma malha de 150 µm. Como características físico-químicas, o biochar era composto, aproximadamente, por 84% de carbono e 3,6% de nitrogênio e tinha uma área superficial específica de 232 m².g⁻¹.

Como resultados, Zungu et al. (2022) demonstraram que doses de apenas 40,47; 38,52; 75,46 mg.g⁻¹ de biochar foi necessária para remover 10 mg de ácido salicílico, diclofenaco e cafeína, respectivamente. Sendo assim, os autores concluíram que o uso de um biochar com alto teor de carbono, grande área superficial específica e cargas negativas residuais foi capaz de realizar a remoção de fármacos das águas.

2.6 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

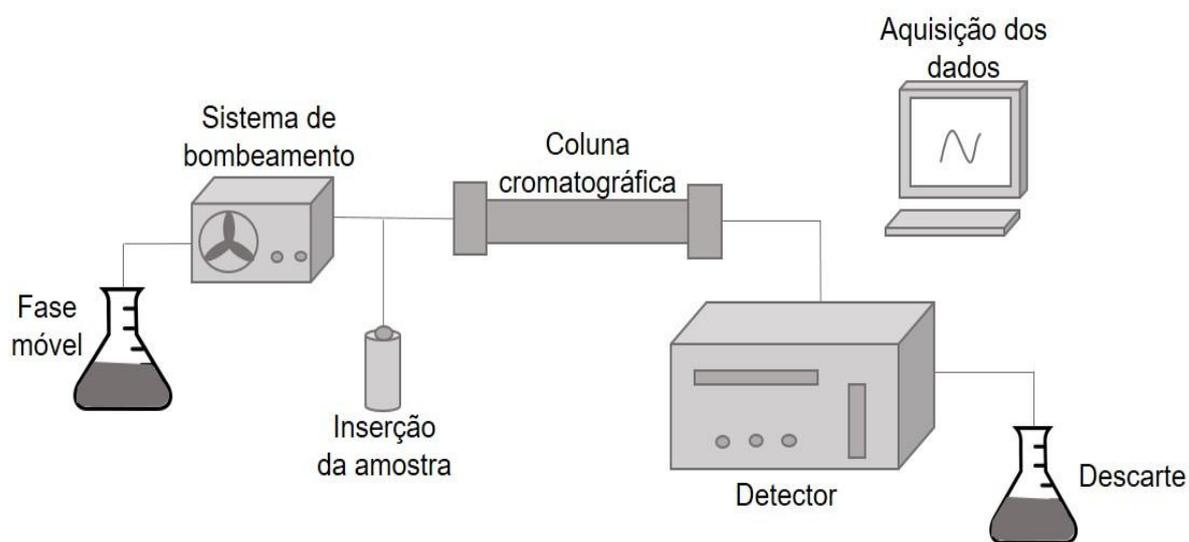
A cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) também conhecida como high-performance liquid chromatography (HPLC) é uma técnica comumente utilizada na separação individual de componentes presentes em solução, ou seja, para fins quantitativos, e para a determinação da concentração de cada um desses componentes (Quantitativamente) com alto grau de resolução (Joshi, 2002; Miller, 2009).

Para isso, são utilizadas duas fases, uma móvel e outra imóvel, ou estacionária. A fase estacionária é composta por um material sólido e poroso, na forma de pequenas partículas ou de uma fina película líquida em um suporte sólido, enquanto que a fase móvel costuma ser um líquido ou gás. Entretanto, quando a fase móvel é gasosa, a cromatografia é dita gasosa (GC) e

a principal diferença entre ela e a CLAE é que, no caso de amostras que possuem compostos voláteis, o ideal é utilizar a GC (Meyer, 2010).

O aparato operacional utilizado na CLAE costuma ser composto, basicamente, por um recipiente contendo a fase móvel, um sistema para bombeamento da fase móvel, a coluna cromatográfica, sistema de inserção da amostra, um sistema de detecção dos componentes isolados, seja por ultra violeta (UV), ou por fluorescência, ou por espectrofotometria de massas, entre outros, um recipiente para descarte e um sistema para registro das informações (Figura 4) (Meyer, 2010).

Figura 4. Mecanismo operacional utilizado na realização das análises com o cromatógrafo líquido de alta eficiência.



Fonte: o autor.

A duração da análise das amostras depende do tipo de contaminante presente e da composição da fase móvel que está sendo utilizada para carrear a amostra para dentro da coluna cromatográfica, assim como o tipo de material utilizado no interior desta coluna (fase

estacionária). A fase estacionária pode ser constituída de diferentes materiais, incluindo a sílica, polímeros e alumina (Ghanjaoui et al., 2020). A fase móvel líquida geralmente contém uma combinação miscível de água ultra pura e líquidos orgânicos como o metanol e a acetonitrila (Reuhs; Rounds, 2009).

A CLAE tem sido muito utilizada por diversos autores na detecção e quantificação de contaminantes como fármacos e hidrocarbonetos, entre outros (Sulfadiazina, Sulfametoxazol, Naftaleno, Antraceno, Pireno, Paclobutrazol) em soluções líquidas para análise da qualidade da água, contaminação do solo e outros (Buakham; Srijaranai; Grudpan, 2007; Silva, 2016; Barros et al., 2018).

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Contaminantes e traçador

O traçador é um soluto com características importantes na análise do transporte de contaminantes no solo, como: não pode ser adsorvido, não deve estar naturalmente presente no solo estudado e deve ser conservativo, ou seja, não deve ser degradado. Dentre os traçadores comumente utilizados tem-se: o nitrato, o trítio, o deutério e o brometo (Br^-), o qual é o mais indicado para este estudo, pois satisfaz as principais premissas supracitadas (Zehe e Fluhler, 2001). Sendo assim, o brometo foi utilizado neste trabalho na forma do sal, KBr.

Já para os contaminantes foram escolhidos dois antibióticos de uso humano e animal, a Sulfadiazina (SDZ) e o Sulfametoxazol (SMX). A SDZ é utilizada no tratamento de infecções gonocócicas, estafilocócicas, estreptocócicas e meningocócicas, e tem uma dose diária recomendada, para adultos, de 4 g por dia. Seu uso deve ser feito com cuidado por apresentar

um risco à 0073 mulheres grávidas, risco de necrose hepática, de nefrites, eritemas, dermatites, pancreatite, convulsões, hipotireoidismo e outros problemas (Sulfadiazina, 2019).

A fórmula da SDZ é $C_{10}H_{10}N_4O_2S$, seu peso molecular é de $250,28 \text{ g.mol}^{-1}$, o aspecto é de pó branco sem odor, possui um ponto de fusão de $253 \text{ }^\circ\text{C}$ ou 526 K , de densidade $1,4703 \text{ g cm}^{-3}$ e solúvel em água a $37 \text{ }^\circ\text{C}$ ou 310 K , e possui um pK_{a1} de 2,0 e um pK_{a2} de 6,5. Segundo as Organizações das Nações Unidas (ONU), a SDZ é uma substância que apresenta risco para o meio ambiente.

O SMX é utilizado no tratamento de infecções causadas por microrganismos, bem como: bronquites, sinusites, otites, cistites, uretrites, cancroides, prostatites, infecções genitais, febre tifoide, cólera, diarreias causadas pela *Escherichia coli* enterotoxigênica, furúnculos, abscessos, brucelose, entre outras. Seu uso deve ser feito sob prescrição médica, pois é contraindicado para pacientes com insuficiência renal, pessoas com sensibilidades à sulfonamidas e por crianças prematuras e recém-nascidas de até um mês e meio de vida (Sulfametoxazol, 2019).

A molécula do SMX possui peso de $253,28 \text{ g.mol}^{-1}$ e sua fórmula molecular é $C_{10}H_{11}N_3O_3S$. Assim como a SDZ, o SMX possui o aspecto de um pó branco, mas com ponto de fusão entre 166 e $169 \text{ }^\circ\text{C}$ ou entre 439 e 442 K , possui um pK_{a1} de 1,8 e um pK_{a2} de 6,0. O descarte adequado desta substância deve ser feito em locais indicados, onde suas embalagens, com ou sem resíduos serão incinerados, ao invés de despejados no ambiente.

Para este trabalho, os dois antibióticos, SDZ e SMX, foram adquiridos da Sigma-Aldrich® (São Paulo, Brasil) e serão utilizados na sua forma pura, ou padrão analítico.

3.2 Biochar utilizado

O Agreste do estado pernambucano possui uma pequena produção de café (aproximadamente 1700 toneladas em 2010), quando comparado às outras regiões cafeeicultoras

do país. Das cidades produtoras do Estado, Garanhuns é um dos principais expoentes com quase 18% da produtividade do Estado (SEBRAE, 2011). Sendo assim, o rejeito da indústria cafeeira é abundante e de fácil acesso.

Para a realização dos ensaios laboratoriais, o biochar que será utilizado foi produzido a partir das cascas do café de uma agroindústria de Garanhuns. Esta matéria prima foi submetida a 530 °C durante 10-12 h em baixas quantidades de oxigênio. O material produzido foi então analisado e as características físico-químicas foram então aferidas, Tabela 1:

Tabela 1. Propriedade físicas e químicas do biochar da casca do café obtidas por Lima et al. (2018).

Material	pH	ASS m ² .g ⁻¹	C %	N	CTC	K	Mg cmol.kg ⁻¹	Na
Biochar da casca do café	10,31	244	67,11	2,05	22,54	22,17	0,12	0,06

ASS: área superficial específica; CTC: capacidade de troca catiônica.

Assim como o solo, o biochar também passou por um processo de lavagem. Para isso, uma pequena quantidade foi colocada em um erlenmeyer contendo água destilada e a solução ficou em repouso por 24 h para aferição da condutividade elétrica. Em seguida, colunas foram montadas contendo apenas o biochar e conectadas à bomba peristáltica, onde uma solução de uma solução de CaCl₂ foi injetada a um fluxo baixo (menor velocidade que a bomba permite selecionar) (Figura 5). A solução de CaCl₂ utilizada continha a mesma condutividade elétrica do biochar e o fluxo foi mantido até que o efluente da coluna ficasse transparente.

Ademais, o biochar antes e depois da lavagem (BC₁ e BC₂, respectivamente) também foi caracterizado quanto aos seus grupos funcionais superficiais, com a espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), modelo VERTEX 70 (Bruker), realizando

16 escaneamentos, com resolução de 4 cm^{-1} no intervalo de $4000 - 400\text{ cm}^{-1}$ e compensação atmosférica.

Figura 5. Colunas contendo apenas biochar da casca do café (BC_1) para lavagem por meio da injeção da solução de CaCl_2 a 1 g.L^{-1} com o auxílio de bomba peristáltica na vazão de $0,1\text{ ml.min}^{-1}$.



Fonte: o autor.

3.3 Transporte dos contaminantes nos solos

Os ensaios de transporte dos solutos foram realizados seguindo o protocolo experimental descrito por Carmo et al. (2012). Para isso, o dispositivo experimental foi composto por colunas cromatográficas de vidro com 100 mm de comprimento e 26 mm de

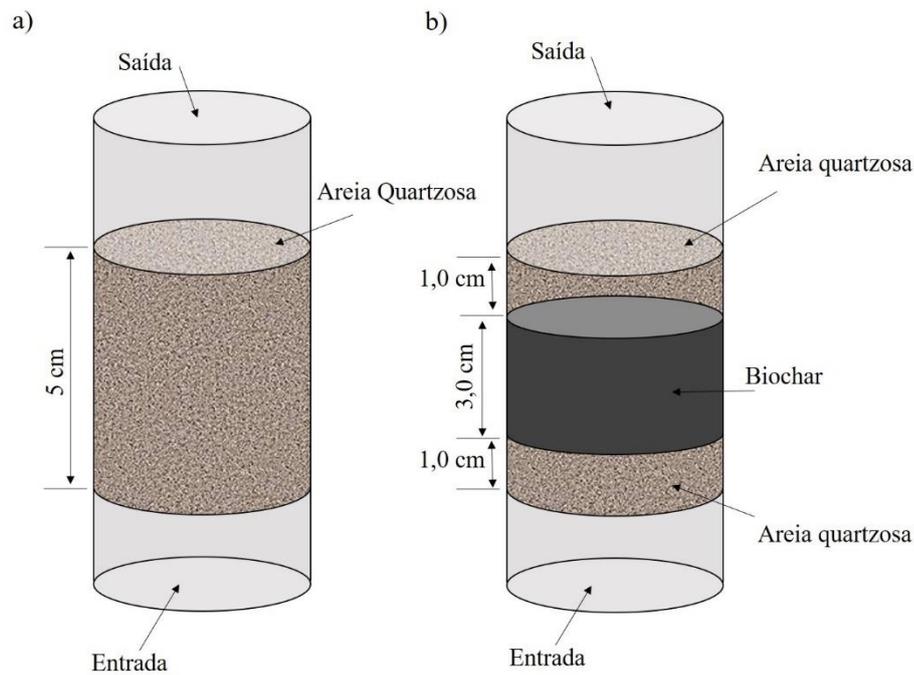
diâmetro interno, modelo XK 26/20 da Cytiva[®], uma bomba peristáltica, modelo 78001-22 da Ismatec[®], um coletor de frações Modelo CF-2 da Spectra/Chrom[®], um leitor de íons modelo Orion Star A214 da Thermo Scientific[®] para determinação das concentrações do traçador, KBr, das soluções efluentes de cada coluna, capilares de teflon flexíveis com 2,0 mm de diâmetro interno, e balanças digitais modelo BL3200H da Shimadzu[®] para determinação da massa de solução deslocadora que foi aplicada nas colunas de solo.

O acondicionamento da areia na coluna foi realizado em pequenas quantidades, as quais foram suavemente compactadas até que fosse obtida uma densidade aparente similar a de um solo arenoso da cidade de Recife ($1,537 \text{ g.cm}^{-3}$), bem como também foi feito com o biochar. Nesse caso, as colunas contendo areia e biochar foram montadas em três etapas: a primeira foi a acomodação de uma camada de areia quartzosa de granulometria de 0,5 mm (1 cm), a segunda etapa foi a compactação da camada de biochar da casca do café (3 cm) e a terceira foi a acomodação de outra camada de areia quartzosa (1 cm) (Figura 6). Além destas, também foram montadas colunas contendo apenas a areia quartzosa de 0,5 mm, sem a adição do biochar para comparativos futuros.

Para a padronização da areia utilizada, foi realizado um procedimento de lavagem, afim de garantir que não ocorresse interação entre ela e os contaminantes. Tal procedimento consistiu, inicialmente, na introdução da areia quartzosa em baldes contendo soluções de água destilada e hexametáfosfato de sódio, em uma proporção de $45,7 \text{ g.L}^{-1}$, para que descansassem por no mínimo 12 h. Após esse período, a areia foi lavada, em água corrente, sobre uma peneira de entrenós de 0,053 mm para que a fração fina (silte e argila) seja removida, juntamente com as partículas de matéria orgânica, caso presentes. Em seguida, o material lavado foi alocado em cápsulas de alumínio, as quais foram levadas à estufa por 24 h à temperatura de $105 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$. Após esta secagem, o material passou por uma bateria de peneiras com diferentes aberturas (1,180; 0,840; 0,600; 0,5; 0,300; 0,210; 0,150; 0,105 e 0,075 mm) para que se pudesse

selecionar a fração de areia que propiciasse um fluxo mais homogêneo da solução que seria aplicada nas colunas e também que não permitisse que o biochar fosse carregado.

Figura 6. Esquema de montagem das colunas de cinco centímetros de altura contendo: (a) apenas areia quartzosa ou (b) areia quartzosa e biochar da casca do café lavado (BC₂) intercalados em camadas.



Fonte: o autor.

Feita a montagem, as colunas foram saturadas no sentido ascendente com solução água e CaCl₂ com uma concentração próxima à da solução do solo (1 g.l⁻¹), a qual foi aferida com um condutivímetro, modelo DM-31 da Digimed[®], para que os coloides presentes nas amostras de biochar não sofressem alguma alteração, comprometendo a permeabilidade devido à redução das forças iônicas (Johnson et al., 1996).

O quantitativo da solução contendo o CaCl₂ utilizado para saturação das colunas, foi adotado como volume de poros (V₀). Já para a injeção da solução contendo o KBr ou o contaminante, o fluxo foi aplicado na mesma direção a que foi utilizada na saturação (ascendente). Assim como na saturação da coluna, essas soluções também foram aplicadas com

uma bomba peristáltica. O volume injetado destas soluções foi XV_0 , em que X representa um inteiro que foi definido para uma velocidade média aparente específica. A concentração inicial do biochar, utilizado na confecção das soluções foi considerada como C_0 e os efluentes destas colunas foram coletados automaticamente pelo coletor de frações.

Ao mesmo tempo em que a solução contendo o poluente permeia pelo biochar, esta tende a se difundir com velocidades variáveis através dos vazios, originando a formação de uma zona de mistura característica do estado de dispersão do soluto. Os avanços desses solutos foram acompanhados por meio da aferição da concentração das alíquotas dos efluentes, C_i , que foram coletadas nas bases das colunas. Para obtenção das curvas de eluição dos solutos (antibióticos ou traçador) foram analisadas as evoluções das concentrações relativas, C_i/C_0 , e da fração dos volumes de poros que foram coletados (V/V_0). No caso dos solutos, foram feitas soluções contendo um de cada (SDZ ou SMX) e estas foram injetadas no sistema.

3.4 Modelagem da do transporte dos contaminantes

A modelagem do transporte (das curvas de eluição) do KBr foi realizada utilizando-se o CXTFIT, dentro do STANMOD (Toride et al., 1999; Van Genuchten et al., 2012) e a do SDZ no Hydrus-1D. Apesar de haver diversas formas de transporte de solutos nos meios porosos, as três principais são: a convecção e a advecção, a difusão molecular e a dispersão hidrodinâmica. Por ocorrerem concomitantemente, alguns modelos como o de convecção-dispersão (CDE), o CDE de duas regiões de água, a móvel e a imóvel, (CDE-MIM) e o CDE de dois sítios de sorção foram criados para a realização dos ajustes das curvas de eluição e podem ser matematicamente representados pelas Equações 14, 19 e 21, respectivamente.

Para analisar a correlação entre os valores calculados pelos modelos e aqueles observados experimentalmente, foi utilizado o Erro Quadrático Médio (EQM) por meio da equação (25).

$$\text{EQM} = \frac{100}{N \cdot \bar{E}} \sum_{i=1}^N (C_i - E_i)^2 \quad (25)$$

de modo que C_i representa o transporte de soluto calculado para a i ésima amostra usando o modelo; E_i o valor obtido experimentalmente para a mesma i ésima amostra; \bar{E} é o valor médio de todos os valores experimentais de E_i ; e N é o número de amostras.

3.5 Cinética e isoterma de sorção

Além desses ensaios, foram realizados outros em batelada, como os de cinética de sorção e as isotermas de sorção. Para a cinética, foi escolhida uma concentração de cada contaminante (10^{-4} M), ou da mistura desses, e esta será introduzida em um recipiente contendo solo. A proporção entre biochar ou zeólita e solução de contaminante será de 0,25:2,5, ou seja, 0,25 gramas de biochar ou zeólita para 2,5 mL de solução. Estes recipientes foram, então, levados para uma mesa agitadora onde ficaram por diversos intervalos de tempo (0, 0,5, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 10, 12, 24, 36, 48, 60 e 72 h) (Martins; Mermoud, 1998). Em cada um deste intervalos uma alíquota de 1,5 mL foi retirada e filtrada (filtro PVDF de 0,22 μm) para que pudesse ser analisado utilizando-se a Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE), bem como descrito a seguir (Tópico 3.4: Quantificação dos antibióticos nos efluentes).

Para a realização dos ensaios da isoterma de sorção, a mesma proporção de solo e contaminantes da cinética foi utilizada. Entretanto, a concentração dos contaminantes foi alterada de recipiente para recipiente. Estas amostras foram agitadas por 48 h, em uma média

de 200 RPM, e as amostras foram filtradas e analisadas a partir da cromatografia líquida de alta eficiência. Para a obtenção das concentrações dos contaminantes, após as análises, foi utilizada a Equação 26.

$$S = (C_0 - C_e)F_d \quad (26)$$

em que S representa a concentração de contaminante que foi sorvida, C_0 e C_e representam as concentrações iniciais e em equilíbrio dos contaminantes, respectivamente, e F_d é o fator de diluição, o qual é dado pela razão entre a solo e solução ($F_d = 2,5.0,25^{-1} = 10$).

3.6 Modelagem da cinética e isoterma de sorção

Para a compreensão dos ensaios da cinética de sorção foram utilizados dois modelos, um de Pseudo-Primeira Ordem (PSOM) e um de Pseudo-Segunda Ordem (PSOM), os quais são regidos pelas Equações linearizadas 27 e 28:

$$Q_t = Q_{e1}(1 - e^{-k_1 t}) \quad (27)$$

$$Q_t = \frac{k_2^2 Q_t^2 t}{1 + k_2 Q_{e2}^2 t} \quad (28)$$

em que k_1 e k_2 representam a taxa de sorção de pseudo primeira e pseudo segunda ordem (h^{-1}), respectivamente, Q_{e1} e Q_{e2} as capacidades de sorção no equilíbrio (mg.kg^{-1}), Q_t a capacidade de sorção em um tempo qualquer (mg.kg^{-1}), t o tempo (h) (Ho, 2006).

Para a modelagem da sorção foram utilizados três modelos, o Linear, o de Freundlich e o de Langmuir, os quais são representados matematicamente pelas Equações 29-31, respectivamente:

$$Q_e = K_d C_e \quad (29)$$

$$Q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (30)$$

$$Q_e = \frac{q_m K_l C_e}{1 + K_l C_e} \quad (31)$$

em que Q_e representa a capacidade máxima de sorção (mg.kg^{-1}), n é um valor empírico e K_d , K_f e K_l são as constantes ou coeficientes de determinação dos modelos: Linear, de Freundlich e Langmuir, respectivamente.

3.7 Quantificação dos antibióticos nos efluentes

Para a determinação do quantitativo de sulfadiazina e sulfametoxazol nas alíquotas coletadas dos efluentes das colunas e dos ensaios em batelada, foi utilizada a Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE). foi o ArchHPLC da Waters, acoplado a um detector de arranjo de fotodiodos (PDA), modelo 2998, e uma coluna cromatográfica de C18-XSelect da Waters de 150 mm de comprimento por 4,6 mm de diâmetro e filme de fase estacionária de espessura de 5 μm .

Para a determinação do quantitativo de SDZ e SMX nas alíquotas coletadas dos efluentes das colunas, foi utilizada a Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC). Neste caso, o cromatógrafo utilizado foi o ArchHPLC da Waters, acoplado a um detector de arranjo de fotodiodos (PDA), modelo 2998, e uma coluna cromatográfica de C18-XSelect da Waters de 150 mm de comprimento por 4,6 mm de diâmetro e filme de fase estacionária de espessura de 5 μm . A fase móvel utilizada foi composta por ácido fórmico: metanol: água (0,5: 35: 64,5), e esta foi injetada com uma vazão de 1 ml.min^{-1} , e o detector PDA foi programado com um

comprimento de onda de 268 nm. Já no caso da quantificação do brometo (Br⁻), foi utilizado o leitor de íons Orion Star A214 da Thermo Scientific, com o eletrodo 9635BNWP.

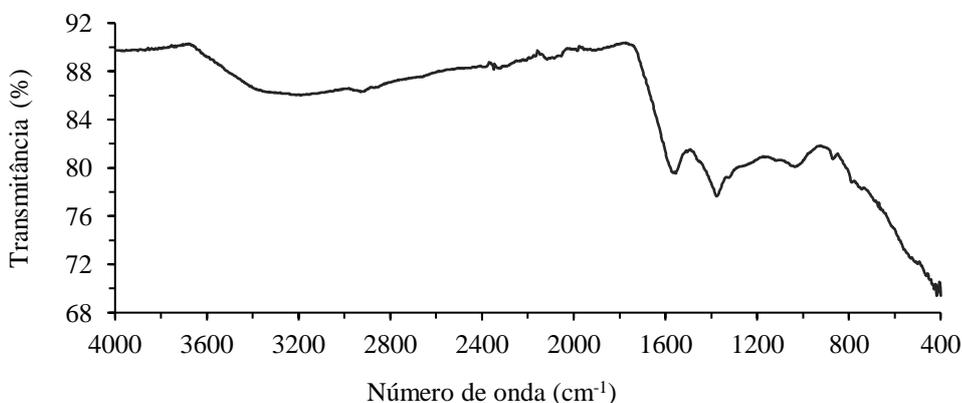
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Características do biochar

Com base nas análises físico-químicas da camada reativa, realizadas por Lima et al. (2018), constatou-se que o pH do biochar era alcalino (10,31), a área superficial específica era de 244 m².g⁻¹, as porcentagens de carbono e nitrogênio foram de 67,11 e 2,05%, respectivamente, e a capacidade de troca catiônica foi de 22,54.

No caso de FTIR, duas amostras de biochar da casca de café foram analisadas por Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR): o biochar moído (BC₁) e a mesma amostra após lavagem com solução de CaCl₂ a 1 g.l⁻¹ (BC₂). A Figura 7 apresenta o espectro FTIR de transmitância (%) vs. número de onda (cm⁻¹) da amostra BC₁, considerada como a amostra em branco para comparações futuras.

Figura 7. Espectro FTIR (transmitância em %; número de onda em cm⁻¹) da amostra BC₁: biochar de casca de café moído apenas.



Fonte: o autor

A distribuição de pico no espectro FTIR da amostra BC₁ (Figura 7) está em acordo com as principais características nos espectros FTIR da biomassa de cascas de café in natura (Cruz et al., 2013; Veiga et al., 2017) e seu biochar resultante (Giorcelli e Bartoli, 2019; Luperón et al., 2020; Suárez-Hernández et al., 2017). Os picos relevantes são atribuídos à presença de estruturas residuais de cafeína, hemicelulose, celulose e lignina após a pirólise das fibras da casca (Cruz et al., 2013; Veiga et al., 2017).

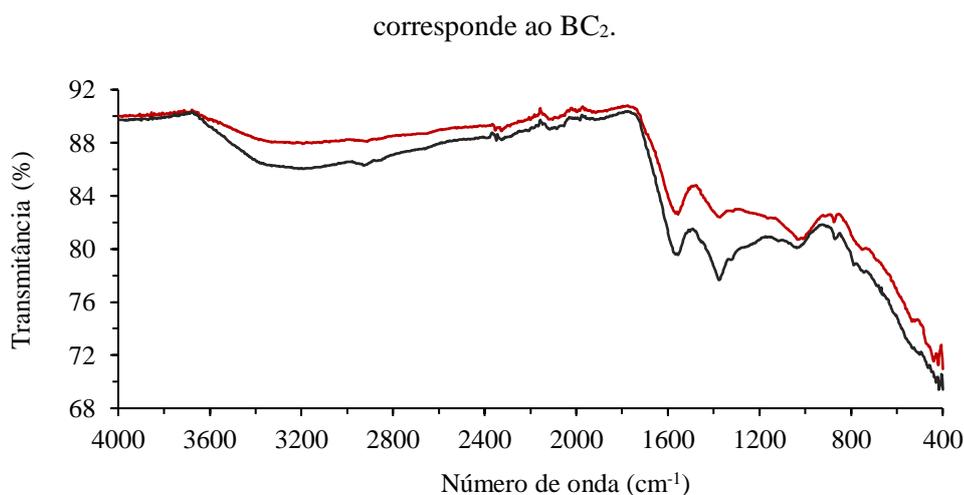
A banda larga no intervalo 3600-3200 cm⁻¹ está principalmente associada ao estiramento O-H e N-H, o que sugere a presença de umidade remanescente com ligações de hidrogênio ou grupos hidroxila de celulose, hemicelulose e lignina, juntamente com ligações N-H em configurações cíclicas (Cruz et al., 2013; Giorcelli e Bartoli, 2019; Suárez-Hernández et al., 2017; Veiga et al., 2017). Ainda dentro da região de estiramento do espectro, há um pico muito pequeno em 2926 cm⁻¹ e nenhum pico apreciável aparece em 2860-2847 cm⁻¹. Isso corresponderia aos trechos alifáticos C-H dos grupos CH₃ acoplados ao átomo N na molécula de cafeína (Reis et al., 2013), que sofrem uma ruptura quase completa durante a pirólise, produzindo ligações N-H (Luperón et al., 2020).

A variação da transmitância na faixa de 2400-1900 cm⁻¹ é geralmente atribuída a vibrações de ligação tripla, sugerindo a presença de ligações C≡N e C≡C em fragmentos pirolíticos do biochar. Movendo-se para regiões mais energéticas no espectro, a ausência de picos relevantes na faixa de 1750-1650 cm⁻¹ (alongamento axial C=O e C=N) sugere que a amostra BC₁ tem baixa quantidade de grupos carbonila e -CN incluindo anéis (Giorcelli e Bartoli, 2019; Luperón et al., 2020; Reis et al., 2013). A resolução do pico em 1560 cm⁻¹ foi melhorada usando técnicas de imagem e resolve bem em dois picos em 1566 e 1556 cm⁻¹. Eles têm transmitâncias médias e podem estar relacionados às funcionalidades aromáticas C=C e N-H no biochar da casca de café (Luperón et al., 2020).

O pico adicional observado em 1370 cm^{-1} (Figura 7) provavelmente vem do alongamento C-O alifático nos compostos derivados da hemicelulose e a pequena banda, centrada em torno de 1030 cm^{-1} , deve estar associada à flexão C-OH. Outros sinais são menos significativos no espectro e os autores apreciam que isso não deve melhorar a caracterização da amostra.

Para buscar possíveis efeitos do processo de lavagem no biochar, os espectros de FTIR antes (amostra BC₁) e depois da lavagem com solução de CaCl₂ a 1 g.l^{-1} (amostra BC₂) foram comparados (Figura 8).

Figura 8. Espectros de FTIR (transmitância em %; número de onda em cm^{-1}) das amostras de biochar de casca de café BC₁ e BC₂. A linha escura é o mesmo espectro na Figura 7 (BC₁) e a linha vermelha



Fonte: o autor

A inspeção desses espectros (Figura 8) sugere que a lavagem das amostras de biochar das cascas de café moídas tem apenas alguns efeitos nas características do espectro FTIR. A mudança mais relevante foi o aumento geral na transmitância flutuando dentro de 2-4% (ou uma diminuição da absorbância dentro de 0,005-0,03 u.a.), principalmente nas faixas de 3600-2400 cm^{-1} e 1700-1000 cm^{-1} . Além disso, as bandas largas se tornam mais fracas com a

lavagem. Isso sugere que há uma menor concentração de grupos funcionais após o processo de lavagem, o que é realmente o resultado esperado ao lavar as amostras de biochar BC₁, porque a solução pode arrastar componentes solúveis.

As diferenças entre as transmitâncias das duas curvas (Figura 8), para um determinado número de onda, sugerem que algumas funcionalidades, em particular, foram mais afetadas do que outras. Neste caso, observa-se que o pequeno pico em 2926 cm⁻¹ no espectro FTIR da amostra BC₁ (ligado aos trechos C-H alifáticos em grupos CH₃) quase desapareceu do espectro na amostra BC₂, bem como os picos em 787, 688 e 671 cm⁻¹, que são geralmente associados a arranjos aromáticos (Giorcelli e Bartoli, 2019; Luperón et al., 2020; Reis, et al., 2013). Essas descobertas permitem que os autores assumam que o processo de lavagem e secagem do biochar de cascas de café permite um processo de craqueamento térmico e hidrogenação, resultando em um biochar menos aromático e mais carbonáceo.

Além disso, o pico relacionado ao elástico da ligação C-O, que foi o mais importante na amostra BC₁ (1370 cm⁻¹), aumentou a transmitância de 78% para 84%, sugerindo que os grupos contendo oxigênio também foram reduzidos após a lavagem, provavelmente produzindo CO e CO₂, água e compostos oxigenados (Reis et al., 2013).

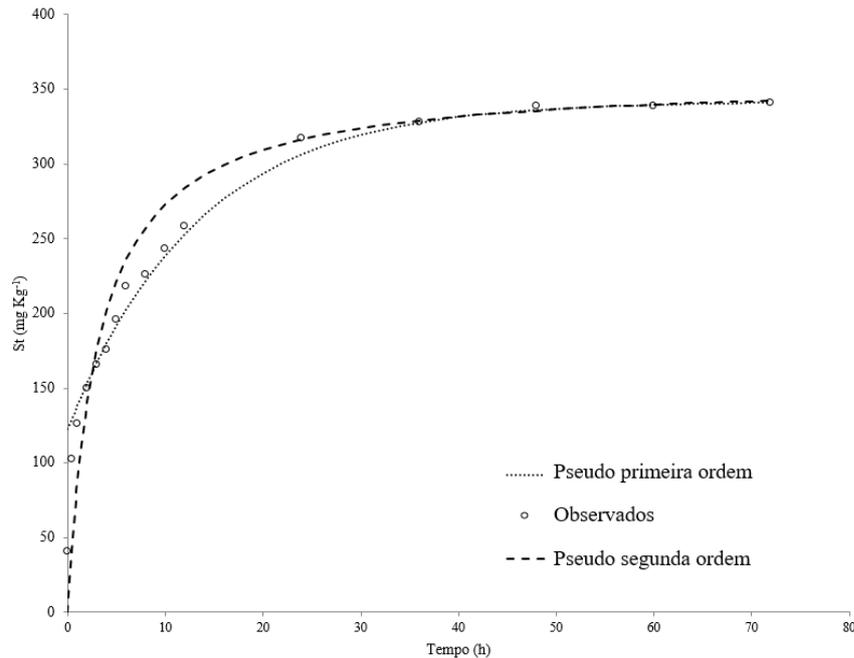
Deste modo, os espectros obtidos a partir do FTIR do biochar da casca do café indicam que apesar de prejudicada pela lavagem, a sorção não está relacionada apenas com a fisissorção, mas também com processos de quimissorção.

4.2 Cinética de sorção

Os ensaios da cinética da sorção, realizados em batch, apontam para o tempo necessário em que todos os sítios de sorção disponíveis possam ser preenchidos, ou seja, para o equilíbrio da sorção do SDZ. Neste caso, o contato entre o BC₂ e a solução contendo SDZ (10⁻⁴ M) evidenciou que as capacidades de sorção aumentaram rapidamente nos primeiros 30 min e progressivamente até o equilíbrio, que se deu com aproximadamente 24 h (Figura 9), bem como observado por He et al. (2021) ao estudarem a sorção do SDZ em presença de biochar produzido a partir dos resíduos de chás. Ren et al. (2018) afirmaram que esse aumento abrupto da sorção no início do ensaio está diretamente ligado a grande quantidade de sítios ativos disponíveis das moléculas do biochar.

A sorção do SDZ chegou a um máximo de 340,91 mg.kg⁻¹, que apresentou uma retenção de 54% deste contaminante. Yan et al. (2022) e He et al. (2021) obtiveram sorções máximas 10 vezes maiores com um biochar ativado por K₂FeO₄, aproximadamente, e 20 vezes maiores no caso do uso do biochar produzido a partir dos resíduos de chás.

Figura 9. Valores observados, e simulados com o modelo de Pseudo-primeira ordem (PFOM) e com o modelo de Pseudo-segunda ordem (PSOM) para a cinética de sorção do SDZ (10^{-4} M) no biochar da casca do café moído e lavado (BC₂).



Fonte: o autor

Como mostrado na Tabela 2, os modelos de pseudo primeira ordem (PFOM) e de pseudo segunda ordem (PSOM) permitiram bons ajustes da cinética de sorção, entretanto o PSOM proporcionou um ajuste ligeiramente melhor ($R^2 = 0,997$), quando se analisa apenas o R^2 . Além disso, o PSOM também aponta para um melhor ajuste, uma vez que os valores estimados por esse modelo, para o início da cinética se assemelham mais com os dados observados, enquanto que o PFOM inicia a estimativa, para o instante de tempo t_0 , com um valor de sorção de 122,42 mg.kg^{-1} . O que acaba destoando bastante do que foi observado experimentalmente ($S_0 = 40,23 \text{ mg.kg}^{-1}$).

Nesse caso, estas evidências corroboram com o que foi observado por Zhang et al. (2020) e He et al. (2021), ao analisarem a cinética de sorção do biochar gerado a partir dos grãos de café e resíduos de chás para remoção do SDZ, mostraram que PSOM apresentou melhores

ajustes. Isso indica que a difusão intra-partícula e a transferência de massa podem estar envolvidas no processo de sorção além daquela que ocorre nas superfícies (Annadurai et al., 2008). Ademais, o fato de termos ajustes melhores com o PSOM do que com o PFOM é um indicativo de que a quimissorção é uma etapa limitante da velocidade da reação. Logo, a capacidade de sorção é diretamente proporcional ao número de sítios ativos presentes na superfície do adsorvente (Hu et al., 2019; Rath et al., 2019; Yaneva and Koumanova, 2006).

Tabela 2. Parâmetros cinéticos de Pseudo-primeira ordem e Pseudo-segunda ordem para adsorção do SDZ pelo biochar da casca do café moído e lavado (BC₂).

Material Adsorvente	Pseudo-Primeira Ordem			Pseudo-Segunda Ordem		
	S_e (mg.kg ⁻¹)	k_1 (h ⁻¹)	R ²	S_e (mg.kg ⁻¹)	k_2 (h ⁻¹)	R ²
BC ₂	340,98	0,076	0,984	342,530	0,001	0,997

S_e : sorção ao equilíbrio; k_1 e k_2 : taxas de sorção de pseudo primeira e pseudo segunda ordem; R²: coeficiente de determinação.

No caso do SMX, os ensaios da cinética da sorção mostraram que nas primeiras horas de contato entre a camada filtrante e a solução contendo o fulfamotoxazol (10⁻⁴ M) a sorção aumentou rapidamente, de modo que de 0 – 30 min a sorção passou de 5,66 para 26,24 mg.kg⁻¹ e até às 4 h de ensaio, este valor chegou a 58,52 mg.kg⁻¹, bem como foi observado por Huang et al. (2022) ao analisarem a cinética de sorção do SMX em reatores contendo biochar. Contudo, a sorção foi desacelerando, de modo que o equilíbrio só foi atingido com um pouco mais de 36 h de decorrido o ensaio (Figura 10).

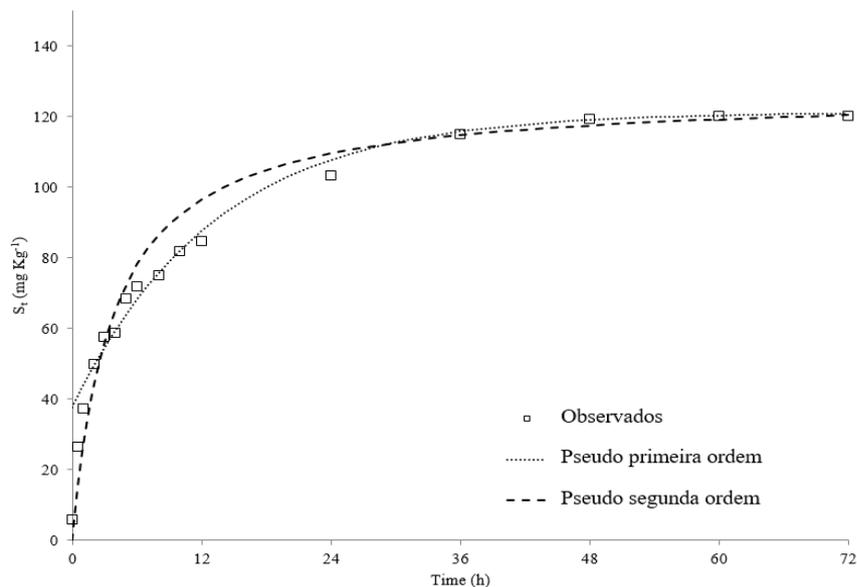
Este rápido aumento na sorção, que ocorreu nas primeiras horas do ensaio, é um reflexo da grande quantidade de sítios ativos disponíveis no biochar para ligações do tipo π - π e hidrofóbicas (Zhou et al., 2017; Ren et al., 2018). Outros autores apontam que além das ligações

π - π , as pontes de hidrogênio também integram os principais mecanismos pelos quais a adsorção das sulfonamidas ocorrem no biochar (Ahamed et al., 2017; Chen et al., 2019). Contudo, o elevado pH do biochar e das soluções contendo os solutos (SDZ e SMX) conferem a eles características aniônicas, indicando que as ligações do tipo π - π sejam o principal caminho para adsorção de ambos os compostos pelo biochar da casca do café (Peiris et al., 2017; Hu et al., 2019).

Após atingir o equilíbrio, a sorção do SMX atingiu um valor máximo de 120,2 mg.kg⁻¹, o que representa uma retenção de 59,7%, corroborando com os resultados obtidos por Cheng et al. (2023), que ao estudarem a sorção do SMX por biochar ativado com ácido fosfórico, em diferentes proporções, mostraram que a depender da quantidade de ácido utilizado e da temperatura de produção do biochar, cerca de 42 a 96% do SMX foi adsorvido.

Huang et al. (2020) ao estudarem a sorção do SMX por diferentes tipos de biochar, mostraram que a depender do tipo de matéria prima e da temperatura de pirólise, a eficiência de sorção do SMX pode ser inferior ao que foi obtido neste trabalho (59,7%), contudo, também pode ser superior, chegando a 83,3% para o biochar moído, o qual foi produzido a partir de hickory chips a 450 °C.

Figura 10. Valores observados, e simulados com o modelo de Pseudo-primeira ordem (PFOM) e com o modelo de Pseudo-segunda ordem (PSOM) para a cinética de sorção do SMX (10^{-4} M) no biochar da casca do café moído e lavado (BC₂).



Fonte: o autor

A modelagem dos dados observados mostrou que o PSOM apresentou um melhor ajuste aos dados observados experimentalmente, quando comparado ao modelo PFOM, uma vez que o coeficiente de determinação para o PSOM foi de 0,996, enquanto que para o PFOM foi de 0,982, Tabela 3. Analisando apenas os valores de R^2 poderia se dizer que ambos os modelos seriam capazes de fornecer bons ajustes contudo, ao se observar as curvas presentes na Figura 10, notou-se que para o início da cinética de sorção o modelo de Pseudo-Primeira ordem não se adequa tão bem, pois ele inicia a estimativa da sorção, para $t = 0$ h, com um valor de $S_0 = 37,758$ mg.kg⁻¹. Este valor acaba sendo muito diferente do observado durante a etapa de experimentação, onde $S_0 = 5,656$ mg.kg⁻¹, ou seja, o PFOM superestima os valores de sorção para as duas primeiras horas do experimento. Já o PSOM apresentou um S_0 de $3,312$ mg.kg⁻¹.

Tabela 3. Parâmetros cinéticos de Pseudo-primeira ordem e Pseudo-segunda ordem para adsorção do SMX pelo biochar da casca do café moído e lavado (BC₂).

Material Adsorvente	Pseudo Primeira Ordem			Pseudo Segunda Ordem		
	S_e (mg.kg ⁻¹)	k_1 (h ⁻¹)	R ²	S_e (mg.kg ⁻¹)	k_2 (h ⁻¹)	R ²
BC ₂	126,28	0,0497	0,982	120,87	0,0016	0,996

S_e : sorção ao equilíbrio; k_1 e k_2 : taxas de sorção de pseudo primeira e pseudo segunda ordem; R²: coeficiente de determinação.

Bem como neste estudo, onde as concentrações de SMX são baixas (10⁻⁴ M), Reguyal, Sarmah e Gao (2017) mostraram que o PSOM apresentou ajustes melhores que o PFOM, quando estudaram a sorção do SMX por um biochar impregnado com FeCl₂. Além disso, os baixos valores das constantes da velocidade ($k_1 = 0,0760$ e $k_2 = 0,0021$ h⁻¹) apontam para rápida adsorção do SMX nos sítios ativos, dificultando assim a adsorção com o decorrer do experimento (Reguyal; Sarmah; Gao, 2017).

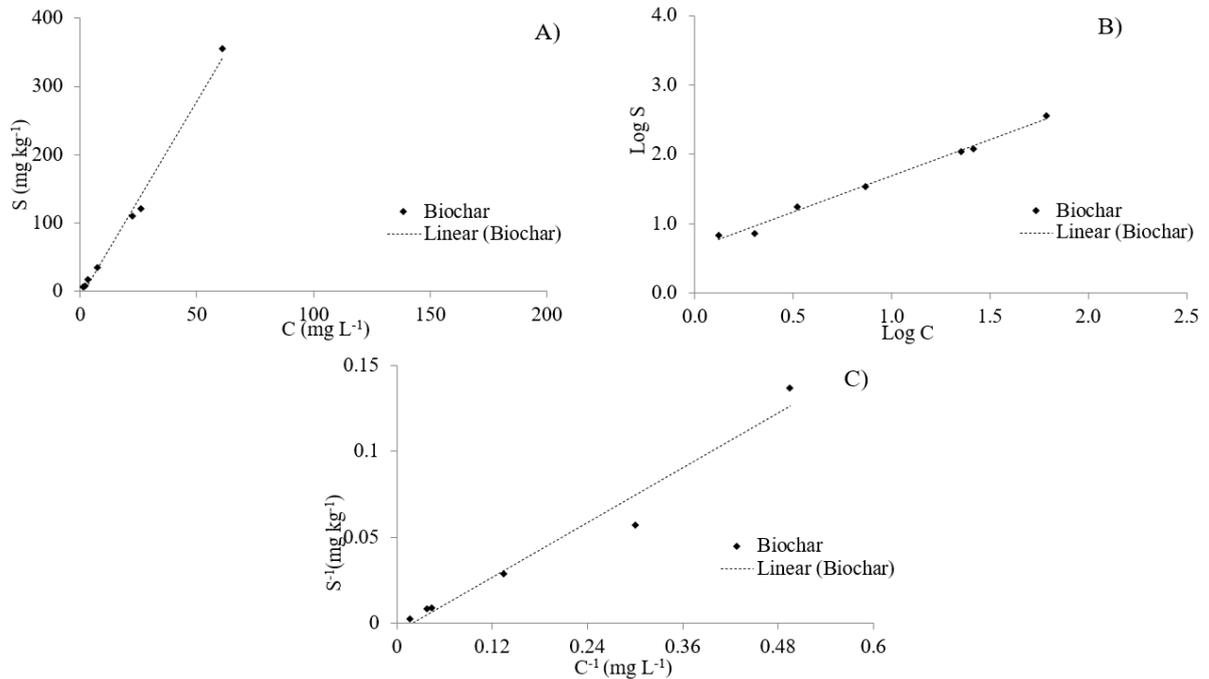
Huang et al. (2020) mostraram que para um biochar moído, a sorção do SMX ocorreu em apenas 12 h, porém, com apenas 8 h de ensaio, 75% do contaminante foi adsorvido. Contudo, diferentemente do que foi observado neste trabalho, estes autores mostraram que nem o PFOM e nem o PSOM foram capazes de fornecer bons ajustes, porém o modelo proposto por Elovich simulou bem os dados observados, com um R² superior a 0,96.

4.3 Isoterma de sorção

O ensaio da isoterma de sorção do SDZ (Figura 11) foi conduzido por 24 h, visto que durante a cinética de sorção apresentou um equilíbrio em 24 h. Estudos prévios como os de

Zhang et al. (2020) e Zeng et al. (2022) também apontam para um equilíbrio de sorção próximo das 24 h.

Figura 11. Isotermas de sorção do SDZ no biochar moído e lavado, oriundo da casca do café (BC₂), ajustadas pelos modelos A) Linear, B) Freundlich linearizado e C) Langmuir linearizado.



Fonte: o autor

O comparativo entre os modelos de ajuste mostra que, dentre os três (Linear, Freundlich e Langmuir), o modelo proposto por Langmuir possui o pior ajuste, considerando que o R^2 foi o menor dentre eles (0,9653), Tabela 4. Já os modelos de Freundlich e Linear apresentaram praticamente o mesmo desempenho, sendo possível optar por qualquer um deles sem prejuízo algum para a compreensão do transporte do SDZ e à estimativa do potencial risco de contaminação do solo e das águas subterrâneas. Estes resultados corroboram com o que foi enunciado por He et al. (2019) e Tang et al. (2021) ao estudarem a sorção de sulfonamidas, como o SDZ, quando os esses autores constataram que os ajustes do modelo Linear e de Freundlich apresentaram bons resultados, inclusive com valores de K_d e K_f semelhantes.

O fato do modelo de Freundlich ter apresentado um desempenho melhor do que o modelo proposto por Langmuir aponta para ocorrência de uma quimissorção de múltiplas camadas (Yan et al., 2022), diferentemente do que foi observado por Zeng et al. (2022) em que a isoterma obteve um melhor ajuste mediante o uso do modelo de Langmuir, indicando assim uma quimissorção em monocamada.

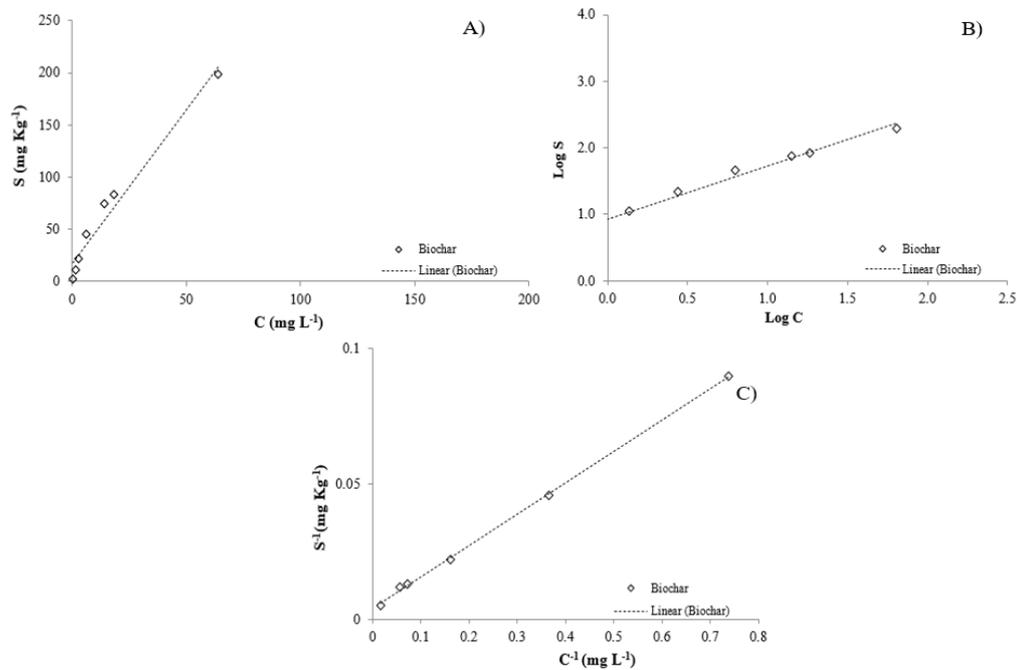
Tabela 4. Parâmetros dos modelos de ajuste da isoterma de sorção do SDZ em presença do biochar da casca do café moído e lavado (BC₂).

Material Adsorvente	Linear		Freundlich			Langmuir	
	K_d	R^2	K_f	R^2	n	K_l	R^2
BC ₂	5,7620	0,9416	3.5900	0,9919	1,09	0.0350	0,9653

Ao estudarem a sorção do SDZ por um biochar fabricado a partir da casca do arroz, He et al. (2021) obtiveram valores de K_d semelhantes ao deste trabalho (para a sorção do SDZ em contato apenas com o biochar, de 9,54 L.kg⁻¹). Já para os valores de K_f e K_l , Zhang et al. (2020) obtiveram a mesma ordem de grandeza dos que foram encontrados neste trabalho. Deste modo, estes valores obtidos estão de acordo com que foi enunciado em estudos prévios.

Para a isoterma de sorção do SMX (Figura 12), os experimentos foram conduzidos por 36 h, uma vez que este foi o tempo necessário para o equilíbrio ter sido atingido na cinética de sorção. Neste caso, comparando-se os resultados dos três modelos de ajustes utilizados (Linear, Freundlich e Langmuir) observou-se que modelo de Langmuir foi melhor, com um R^2 de 0,999. Contudo, o modelo proposto por Freundlich também apresentou bons ajustes, com um R^2 de 0,988. Estes resultados são muito semelhantes aos obtidos por Huang et al. (2020), uma vez que o modelo de Langmuir também apresentou uma ligeira superioridade quando comparado ao de Freundlich ($R_L^2 = 0,981$ e $R_F^2 = 0,977$) para o SMX.

Figura 12. Isotermas de sorção do SMX no biochar moído e lavado, oriundo da casca do café (BC₂), ajustadas pelos modelos A) Linear, B) Freundlich linearizado e C) Langmuir linearizado.



Fonte: o autor

Entretanto, os resultados obtidos com os três modelos de ajustes deste trabalho vão de encontro com o que foi obtido por Ngigi, Ok e Thiele-Bruhn (2019), quando eles mostraram que no caso das isotermas do SMX o melhor ajuste foi obtido com o modelo proposto por Freundlich. Ao estudarem a sorção de sete antibióticos, incluindo o SMX, por três biochar produzidos com matérias primas diferentes (biossólidos, estrume bovino e borra de café), Stylianou et al. (2020) mostraram que para o biochar produzido a partir de biossólidos, o modelo de Langmuir apresentou os melhores ajustes, enquanto que para os outros dois, o modelo de Freundlich conferiu os melhores ajustes, para as isotermas de sorção do SMX.

Os valores de K_d , K_f e K_l (2,951, 8,45 e 0,037), Tabela 5, também se mostram de acordo com os obtidos por Huang et al. (2020) e por Tang et al. (2021), em que os modelos de Freundlich e de Langmuir apresentaram ajustes muito semelhantes. Contudo, em ambos os

casos, estes autores obtiveram valores com uma ordem de grandeza a mais que as obtidas neste estudo.

Tabela 5. Parâmetros dos modelos de ajuste da isoterma de sorção do SMX (Linear, Langmuir e Freundlich) em presença do biochar da casca do café moído e lavado (BC₂).

Material Adsorvente	Linear		Freundlich			Langmuir	
	K_d	R^2	K_f	R^2	n	K_l	R^2
BC ₂	2,951	0,936	8,450	0,988	1,30	0.037	0,999

Deste modo, pelo fato do modelo de Langmuir ter se mostrado como o melhor dentre os três, pode-se dizer que ocorreu uma quimissorção em monocamada do SMX, bem como observado por Alsaedi et al. (2020). Contudo, como o modelo de Freundlich também apresentou um bom resultado, também pode-se dizer que esta adsorção também pode ter ocorrido em múltiplas camadas. Segundo

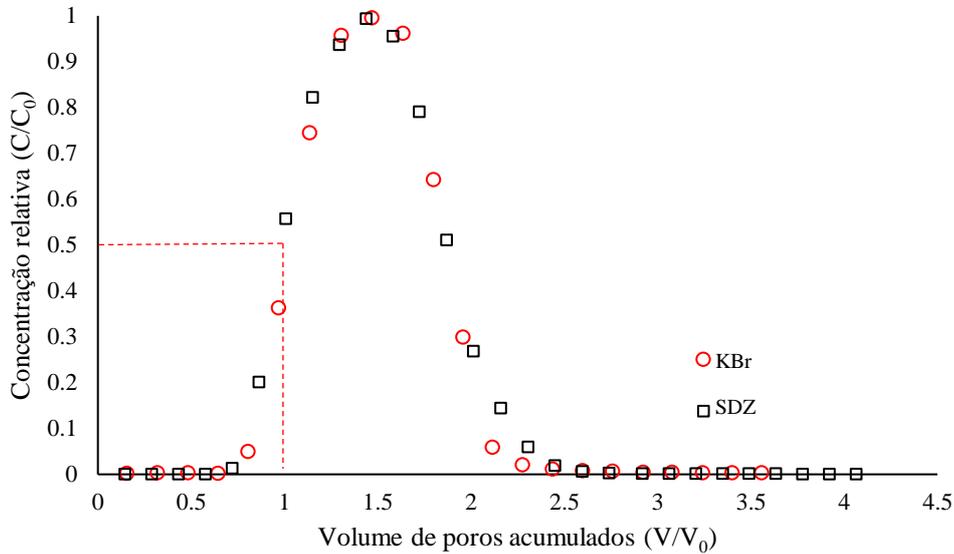
Ademais, os resultados obtidos com os ensaios em batelada não são suficientes para descrever com tantos detalhes o transporte de contaminantes como os ensaios em colunas proveem (Shi et al., 2019). Isso se deve ao fato de que os ensaios em coluna representam melhor as condições encontradas em campo, uma vez que o tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato e a estrutura da rede de vazios da camada (seja de solo ou de outro material filtrante) são mais parecidos. Além desses, outro fator importante que diferencia os dois ensaios é o fato de, em colunas, ser possível realizar o controle da vazão na qual a solução contendo o contaminante é injetada.

4.4 Transporte do SDZ em colunas

Assim como no batch, os ensaios da transferência de solutos em colunas visam a análise da sorção de um determinado soluto por um meio ou camada filtrante. Contudo, nas colunas o adsorvente possui uma organização, ou seja, uma estrutura e uma rede de vazios devido ao modo como os materiais são confinados e mantidos. Por conta disso, as condições que regem os ensaios em colunas são mais semelhantes à de filtros comerciais, em que um fluxo é forçado a passar pela estrutura porosa. Deste modo, os parâmetros obtidos com o batch não são suficientes para descrever o transporte de solutos no solo, como em colunas (Shi et al., 2019).

Sendo assim, primeiramente, foram realizados ensaios em colunas contendo apenas a areia quartzosa, a qual foi utilizada como invólucro da camada filtrante (CB₂). Neste caso, a curva de eluição do KBr, em uma coluna saturada, contendo apenas a areia quartzosa, passou sobre o ponto $V/V_0 = 1$ e $C/C_0 = 0,5$, com um fator de retardo aproximadamente um ($R \approx 1$) e mostrou que todo o KBr injetado foi coletado ao término do pulso de injeção realizado (Figura 13), que é o caso ideal para um traçador (Biggar and Nielsen, 1967). Isso indica que a areia quartzosa não causa nenhuma interferência ao fluxo, funcionando primordialmente como uma barreira de suporte e contenção para a camada filtrante, diferentemente do que ocorre quando é utilizado um solo natural e seco ao ar (Alves et al., 2022; Kwikima and Said, 2022).

Figura 13. Perfis de eluição das injeções realizadas com as soluções de KBr e do SDZ nas colunas de 5 cm de comprimento, contendo apenas areia quartzosa.



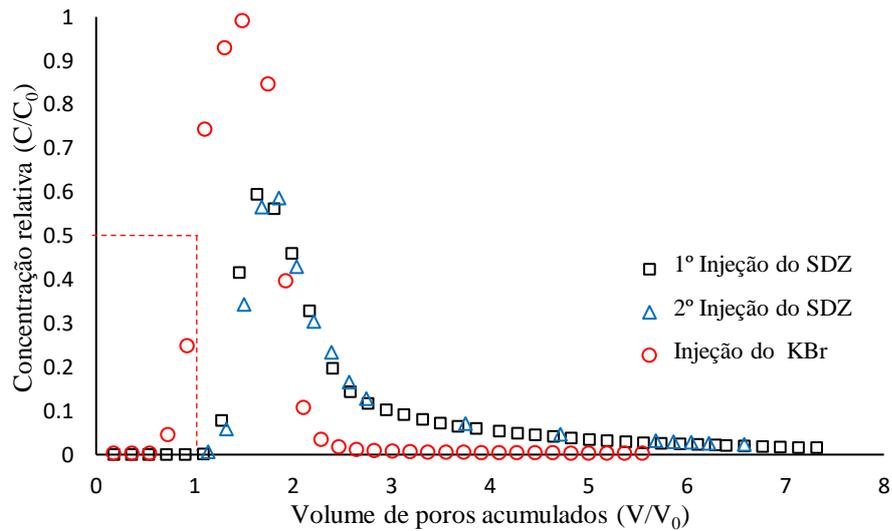
Fonte: o autor

Além disso, os resultados da injeção do SDZ na coluna contendo apenas areia quartzosa (Figura 2A) mostraram que assim como ocorreu com o KBr, todo o soluto injetado foi coletado no efluente das colunas ($C.C_0^{-1} \approx 1$), indicando que a areia apresentou um caráter inerte com relação ao SDZ, pois não houve sorção (Figura 7). Contudo, diferentemente do KBr, a curva de eluição do SDZ encontra-se sutilmente deslocada a esquerda, indicando que pode ter ocorrido uma exclusão aniônica (Schulin et al., 1987).

Os perfis de eluição obtidas a partir das três injeções, uma de KBr e outras duas de SDZ, realizadas nas colunas contendo o BC₂ (Figura 2B) estão apresentadas na Figura 14. As três curvas, oriundas das médias dos ensaios em que foram injetados o KBr e o SDZ, apresentam uma assimetria com uma longa cauda, indicando que houve uma ausência de equilíbrio químico (Alves et al., 2022). Ainda segundo Alves et al. (2022), essa assimetria está relacionada à reatividade entre o adsorvente e o adsorvato, uma vez que sete volumes de poros foram

necessários para eluir quase todo o SDZ do biochar, bem como pode ser observado na Figura 14.

Figura 14. Curvas de eluição do KBr e das duas injeções do SDZ nas colunas contendo o biochar moído e lavado, produzido a partir da casca do café (BC₂).



Fonte: o autor

A sorção de pico (C/C_0) do SDZ, em ambas as passagens, foi de aproximadamente 41%, considerando o balanço de massa realizado, indicando uma adsorção inferior ao que foi observado no batch (57%). Contudo, isto se deve ao fato de que nos ensaios de batch as condições de contato entre o SDZ e os sítios ativos do BC₂ são ótimas, pois não há poros hidraulicamente isolados, uma vez que não há uma estrutura organizacional bem definida como nas colunas.

Ademais, o tempo de contato (residência) entre o adsorvente e o adsorvato que ocorre no batch é muito maior que o da coluna, uma vez que nos ensaios de batelada não há a passagem de um fluxo, como ocorre com as colunas. Smaranda et al. (2017) evidenciaram, ao estudarem a sorção de contaminantes orgânicos em colunas de solo, que maiores tempos de contato entre adsorvente e adsorvato geraram valores maiores de sorção. Além disso, o pico da sorção em

ambas as curvas de eluição do SDZ ocorrem entre os pontos $2 > V/V_0 > 1$ e $C/C_0 = 0,5$, logo encontram-se deslocadas à direita, quando comparadas com a curva oriunda da injeção do KBr. Zhang et al. (2021), ao estudarem a sorção do SDZ por areia impregnada com íons de ferro, mostraram que o percentual sorvido foi inferior ao desse estudo, com apenas 25%, aproximadamente.

Já a curva de eluição do KBr, oriunda do efluente das colunas contendo o BC₂, passa sobre o ponto $V/V_0 = 1$ e $C/C_0 = 0,5$, e o fator de retardo (R) foi de 1,0. Ademais, a sorção no pico é praticamente nula ($C/C_0 \approx 1$), logo o comportamento dela foi praticamente idêntico ao da curva de eluição oriunda injeção do KBr na coluna contendo apenas a areia quartzosa.

Os valores praticamente iguais das adsorções (41%), em cada uma das passagens do SDZ, evidenciam que a capacidade de adsorção do biochar da casca do café foi mantida, indicando que este material pode ser utilizado como camada reativa para remover o SDZ das águas urbanas após eventos consecutivos de precipitação.

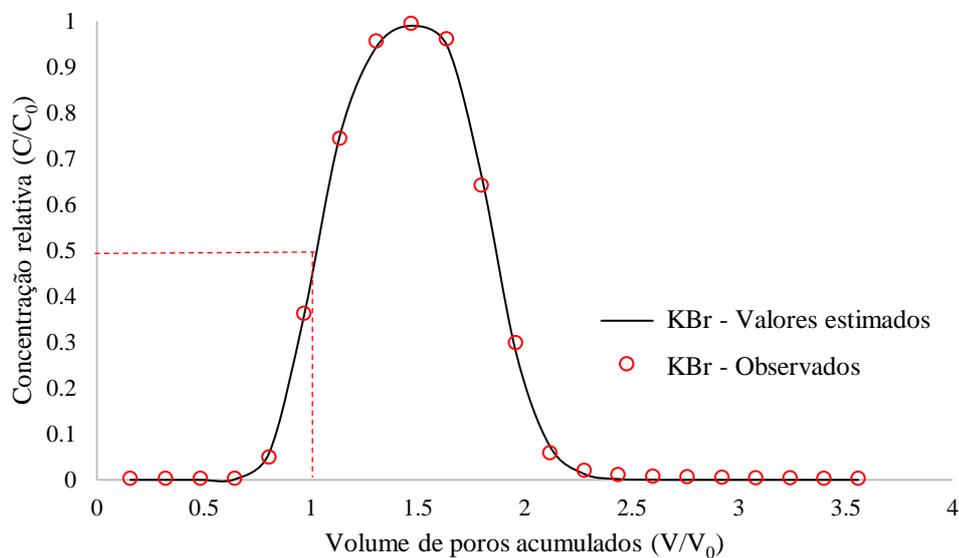
Visando o reaproveitamento do biochar, Meng et al. (2020) propuseram realizar uma dessorção no biochar, utilizando o metanol, mostrando que este material pôde ser reaproveitado por cinco vezes, sendo capaz de remover mais que 90% da concentração inicial de SDZ injetada, enquanto que a partir do sexto reuso a capacidade de sorção caiu 2.24%.

Spahr et al. (2022), ao estudarem a sorção de compostos orgânicos e de metais pesados em colunas contendo biochar, por longos períodos de injeção (4000 volumes de poros), também mostraram que a camada filtrante foi capaz de manter sua capacidade sorviva por mais de milhares de volumes de poros injetados na coluna, removendo praticamente a totalidade do contaminante injetado.

Também foi realizada a modelagem do transporte do KBr para as colunas contendo areia e o biochar, de modo que a média dos valores observados e estimados das curvas de eluição, para o modelo CDE, utilizando o CXTFIT, estão dispostas na Figura 15. O modelo CDE

mostrou apresentar um bom ajuste, de modo que o coeficiente de determinação foi de 0.99, o fator de retardo foi unitário e houve uma boa reprodução da cauda da curva de eluição, diferentemente do que foi observado por Dousset et al. (2007), que ao estudarem o transporte do KBr em colunas de solos notaram que este modelo (CDE) não reproduziu bem a porção final da curva de eluição.

Figura 15. Curvas de eluição das médias dos valores observados e ajustados do KBr para as colunas contendo areia e biochar moído e lavado, produzido a partir das casca do café (BC₂).

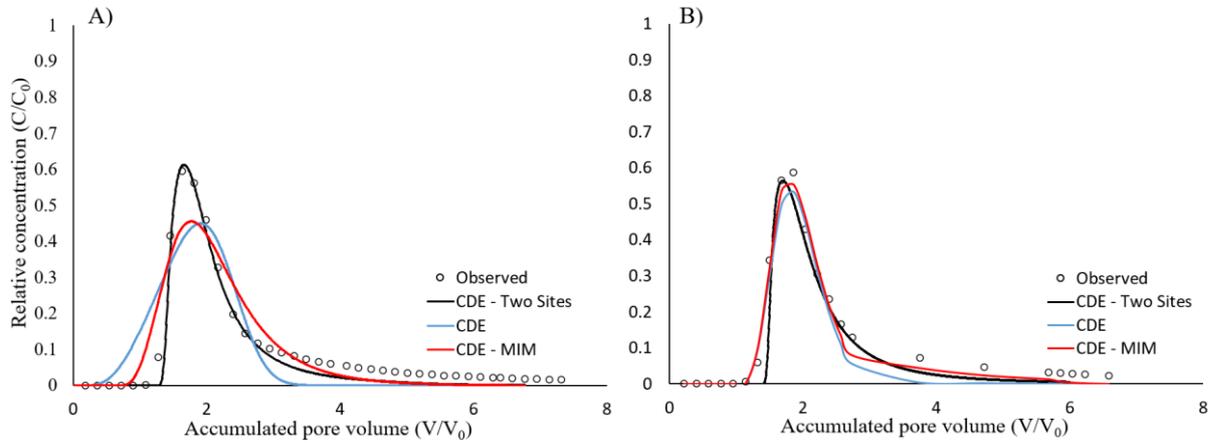


Fonte: o autor

As curvas de eluição do SDZ obtidas por meio dos ensaios em colunas contendo areia e biochar também apresentam uma assimetria, com um caudal longo, bem como foi observado por Sun et al. (2019), tanto para a primeira quanto para a segunda passagem do SDZ (Figuras 16A e 16B), respectivamente. Além disso, as simulações (Figura 16), mostram que o modelo que mais se ajustou aos dados observados foi o de não equilíbrio químico, ou seja, o CDE de dois sítios de sorção.

Figura 16. Curvas de eluição, observadas e simuladas com os modelos CDE, CDE-MIM e CDE-Two Sites, das duas injeções do SDZ nas colunas contendo o biochar moído e lavado, produzido a partir das cascas do café

(BC₂).



Fonte: o autor

Contudo, apesar de ter apresentado valores ligeiramente inferiores de R^2 do que o do CDE de dois sítios de sorção (não equilíbrio químico), o ajuste realizado pelo CDE MIM também apresentou valores coerentes de sorção para o início dos ensaios, mostrando que o não equilíbrio físico também se fez presente. Isto também fica evidente ao se analisar os valores de β obtidos com as simulações do CDE – MIM e do de dois sítios de sorção nos quais, em ambos os casos, β foi menor que 1, Tabela 6. Deste modo, com $1-\beta \neq 0$ fica claro que há regiões de água imóveis (11% na primeira passagem e 48% na segunda passagem).

Tabela 6. Parâmetros ajustados pelos modelos CDE, CDE - Two Sites e DCE – MIM para os modelos de ajuste das curvas de eluição, das duas passagens, do SDZ nas colunas contendo a areia quartzosa e o biochar da casca do café moído e lavado (BC₂).

Modelo de Ajuste	<i>R</i>	<i>D</i> [cm².h⁻¹]	<i>β</i>	<i>ω</i>	<i>R</i>²	<i>P_e</i>	EQM
Primeira Passagem do SDZ							
CDE	4,23	0,038	-	-	0,819	81,390	0,199
CDE – Two Sites	5,82	0,010	0,74	0,524	0,992	30,930	0,127
CDE - MIM	5,49	0,082	0,89	0,169	0,886	37,810	0,155
Segunda Passagem do SDZ							
CDE	2,69	0,034	-	-	0,935	90,960	0,120
CDE – Two Sites	3,27	0,113	0,63	0,415	0,979	27,390	0,016
CDE - MIM	3,44	0,132	0,52	0,248	0,946	23,430	0,166

R: fator de retardo; *β*: coeficiente de partição; *ω*: número de Damköhler; *P_e*: número de Péclet; EQM: erro quadrático médio; *D*: coeficiente de difusão-dispersão

Além disso, com base nos valores de *β*, Tabela 6, nota-se que na primeira passagem a sorção ocorre instantaneamente em até 74% dos sítios, e em até 63% dos sítios na segunda passagem (CDE – Two Sites) (Baskaran et al., 1996; Zhao; Wu; Yu, 2022). Contudo, diferentemente do que foi observado por Zhang et al. (2021), a sorção instantânea não deve ser desconsiderada, haja vista que os valores de *K_f* obtidos por esses autores (1,23) são inferiores ao obtido neste estudo. Além disso, quanto maior for o valor do parâmetro *K_f*, maior tende a ser a retenção do contaminante nas colunas (Zhang et al., 2021).

Ademais, os valores de $\omega < 1$ apontam para uma condição de não equilíbrio (Baskaran et al., 1996), corroborando com o fato de que os modelos CDE de não equilíbrio (CDE – Two Sites e CDE - MIM) foram os que apresentaram os melhores ajustes, tendo o CDE – Two Sites apresentado o melhor ajuste para as duas passagens, com os maiores valores de R^2 (0,992 e 0,979) e os menores EQM (0,1273 e 0,0160). Liu et al. (2023), ao estudarem a sorção de solutos em colunas contendo solo, também notaram que os modelos de não equilíbrio foram os que apresentaram os melhores resultados, ou seja, os maiores coeficientes de determinação, com R^2 chegando a, aproximadamente, 0,96, enquanto para o modelo de equilíbrio o R^2 não ultrapassa os 0,92.

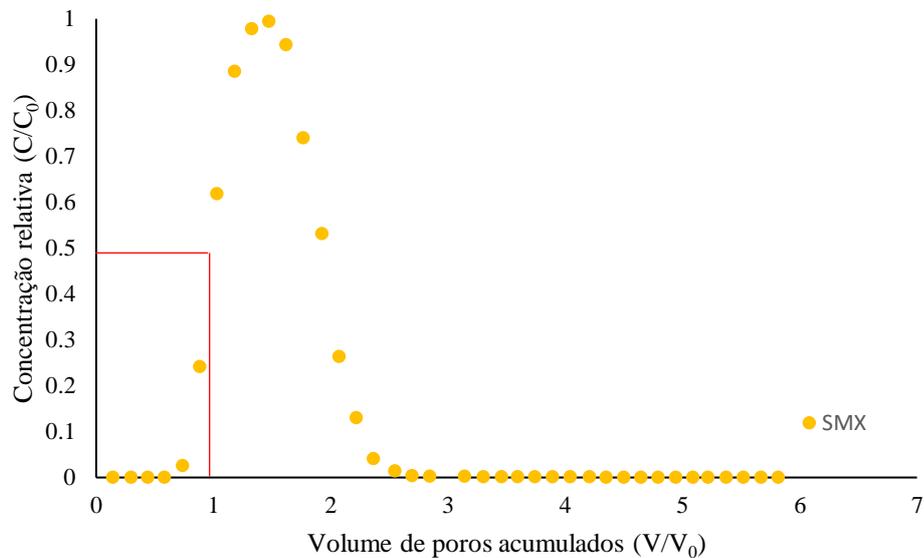
A fim de se conhecer os regimes de dispersão que ocorrem durante o transporte, calcula-se o número de Péclet. Para valores inferiores a 0,1, diz-se que os processos advectivos são insignificantes e o difusivo predomina, já para valores de P_e entre 10 e 100, a advecção contribui ativamente para a dispersão juntamente com a difusão molecular (Afshari et al., 2018). Sendo assim, com P_e entre 23,43 e 90,96, pode-se dizer que os processos advectivos e difusivos predominam.

O fator de retardo é utilizado para quantificar a redução do soluto durante seu transporte (Chen et al., 2023). Logo, um fator de retardo acima de um, indica que houve interação do SDZ com o biochar (Carmo et al., 2013), de modo que a curva acaba sendo deslocada para a direita do ponto $V/V_0 = 1$ e $C/C_0 = 0,5$. Sendo assim, estes resultados reafirmam que os modelos de não equilíbrio, físico e químico, são os que apresentam os melhores ajustes.

Já no caso da injeção do SMX nas colunas contendo apenas a areia quartzosa, a análise do perfil de eluição deste contaminante (Figura 17), mostrou que ele também passa praticamente sobre o ponto $V/V_0 = 1$ e $C/C_0 = 0,5$ e também atinge uma concentração relativa próxima de um, comprovando que a areia quartzosa também não interfere na sorção e nem nos mecanismos de transporte do SMX, reafirmando assim que, a areia quartzosa pode ser utilizada

como um invólucro para a camada de biochar, evitando que ele seja carreado para fora da coluna (Figura 6B), diferentemente do que ocorreu com uma coluna contendo solo natural (Carmo et al., 2010; Shi et al., 2019).

Figura 17. Perfil de eluição do SMX em colunas contendo apenas areia quartzosa, com destaque em vermelho para o ponto $V/V_0 = 1$ e $C/C_0 = 0,5$.

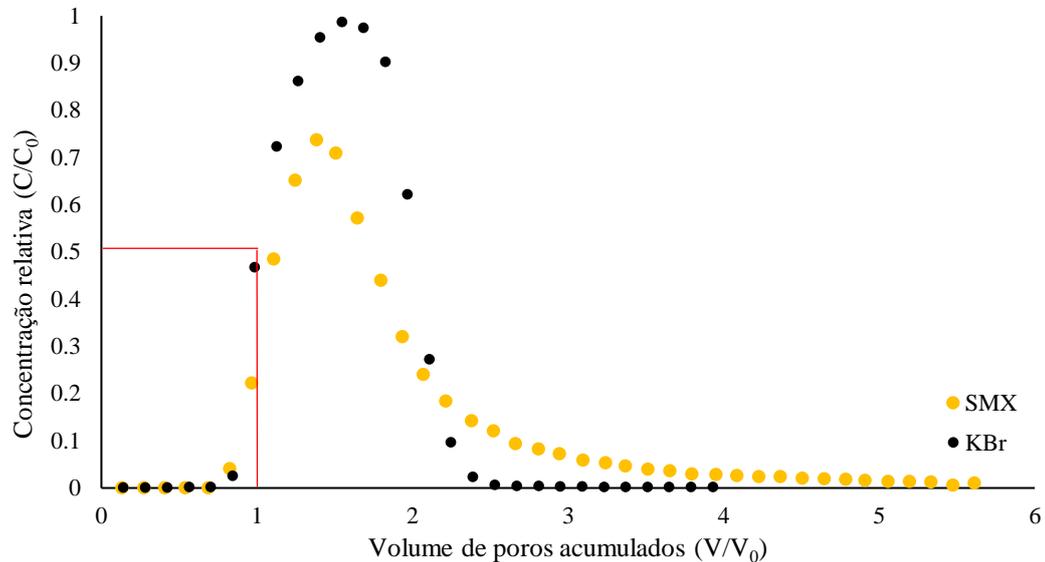


Fonte: o autor

Para o transporte do SMX nas colunas contendo areia quartzosa e o biochar moído e lavado (BC₂) (Figura 6B), obteve-se as curvas de eluição (Figura 18). Neste caso, observa-se que assim como aconteceu na coluna contendo apenas areia quartzosa, a curva de eluição do KBr passa sobre o ponto $V/V_0 = 1$ e $C/C_0 = 0,5$, logo ele também não sofreu nenhuma interação com biochar moído e lavado. Já a curva de eluição do SMX apresentou uma assimetria, com uma longa cauda, indicando que não houve um equilíbrio químico no seu transporte dentro da coluna (Alves et al., 2022). Também notou-se que, pra o KBr, pouco mais de 2,5 volumes de poros foram suficientes para lixiviar toda a concentração injetada, enquanto que para o SMX foram necessários pouco mais de 5,5 volumes de poros.

Figura 18. Perfis de eluição dos valores observados do KBr e do SMX para as colunas contendo areia quartzosa e biochar da casca do café moído e lavado (BC₂), com destaque em vermelho para o ponto

$$V/V_0 = 1 \text{ e } C/C_0 = 0,5.$$



Fonte: o autor

Além disso, também ficou evidente que a eficiência do biochar moído e lavado (BC₂) dentro da coluna (26,3%), na adsorção do SMX, foi bem inferior à obtida no batch (59,7%). Esta diferença ocorre, principalmente, pelas diferenças das condições em que os ensaios de batch e o transporte em colunas são feitos (Zheng et al., 2019). Ou seja, além de um maior tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato, a maior parte dos poros do biochar estão em contato com o SMX, favorecendo a sorção nos ensaios de batelada. Sarker et al. (2023), ao estudarem os mecanismos de adsorção do Sulfametoxazol, mostraram que o tempo de contato é um fator preponderante. Huang et al. (2019) também mostraram que a eficiência do biochar na remoção do SMX foi maior nos ensaios de batch do que nos de colunas, devido à estas diferenças citadas anteriormente.

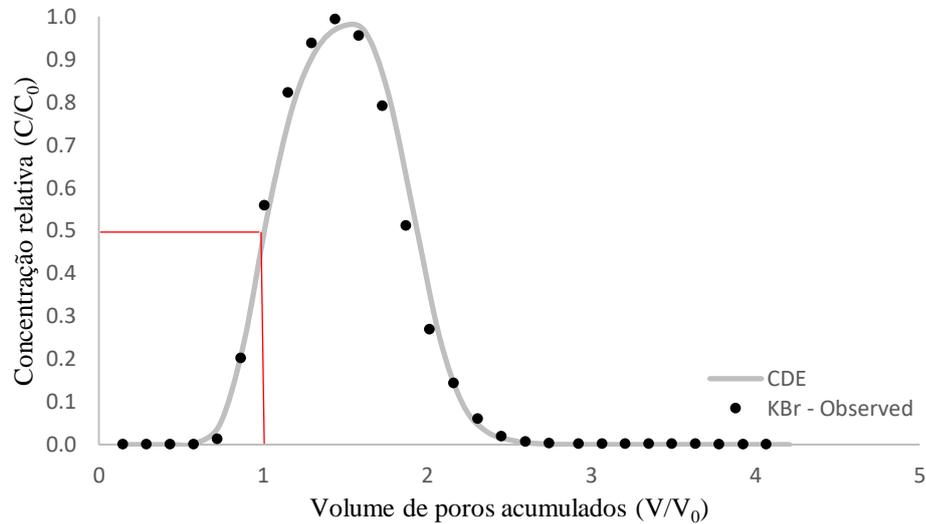
Após a passagem do traçador, observou-se que a curva de eluição passa sobre o ponto $V/V_0 = 1$ e $C/C_0 = 0,5$, o fator de retardo é praticamente unitário e a concentração relativa, no

pico, é praticamente 1, indicando assim que a sorção foi praticamente inexistente, o demonstrando assim que não houve interação entre o biochar e o KBr. Este comportamento difere do que foi observado por Barros et al. (2023), quando estudaram o transporte do KBr em colunas contendo um solo aluvionar. Já os resultados Carmo et al. (2013) corroboram com os achados deste trabalho. Além disso, Srinivasan e Sarmah (2014) afirmaram que a curva de eluição do traçador ideal, como o KBr, deve iniciar entre 0,85 e 1,05 volumes de poros, bem como aconteceu neste estudo durante a passagem deste soluto nas colunas contendo apenas areia quartzosa e a areia mais o biochar moído e lavado.

As simulações dos valores observados do KBr, para as colunas saturadas contendo areia quartzosa e o biochar (BC₂), foram realizadas com o modelo CDE, utilizando-se o CXTFIT (van Genuchten et al., 2012) e a curva de eluição média (Figura 19). Este modelo apresentou um bom ajuste da curva de eluição do traçador, representando bem toda a curva, do início até o fim da longa cauda, de modo que o coeficiente de determinação foi maior que 0,997 e o fator de retardo (*R*) foi praticamente igual a um.

Estes resultados corroboram com o que foi observado por Alves et al. (2022), que ao estudarem o transporte do KBr em colunas saturadas contendo solo aluvionar do Rio Capibaribe, o qual passa por Recife-PE, notaram que o transporte do KBr em colunas pode ser bem simulado utilizando-se o modelo CDE. Barros et al. (2023) também mostraram que o modelo CDE proporcionou bons ajustes à curva de eluição do KBr, quando eles estudaram o transporte deste traçador em colunas contendo solo.

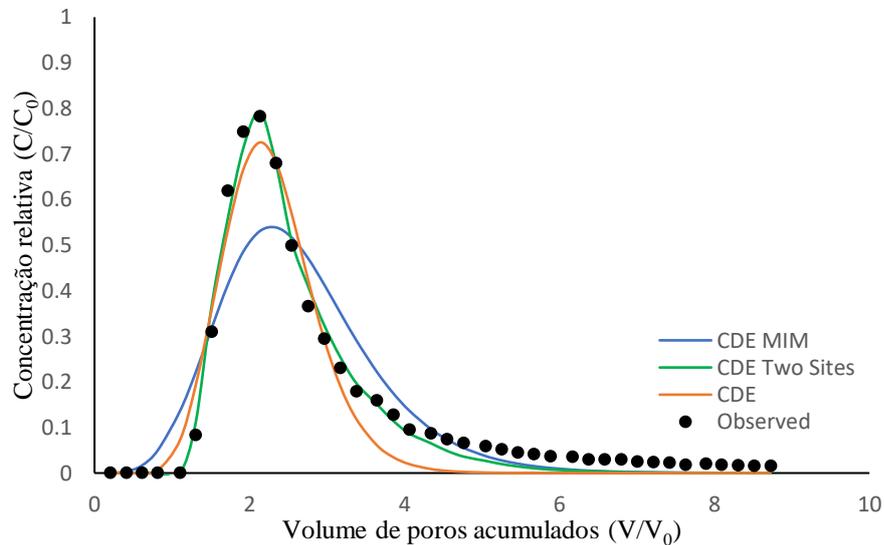
Figura 19. Perfil e curva de eluição dos valores observados e ajustados pelo modelo CDE para o KBr injetado nas colunas areia quartzosa e biochar da casca do café moído e lavado (BC₂), com destaque em vermelho para o ponto $V/V_0 = 1$ e $C/C_0 = 0,5$.



Fonte: o autor

Ao se avaliar as simulações da curva de eluição do SMX, a partir dos três modelos (CDE, CDE-MIM e CDE Two Sites) (Figura 20), fica evidente que o modelo de não equilíbrio químico (CDE - Two Sites) foi o que apresentou os melhores ajustes. Já o modelo de água móvel e imóvel (CDE - MIM), foi o que apresentou os piores resultados, pois o modelo não conseguiu ajustar bem os valores simulados nem para o início e nem para o final do ensaio.

Figura 20. Curvas de eluição do SMX da injeção nas colunas contendo a areia quartzosa e o biochar da casca do café moído e lavado (BC₂), obtidas a partir das simulações realizadas com os modelos CDE, CDE-MIM e CDE-Two Sites.



Fonte: o autor

Apesar de apresentarem valores semelhantes de R^2 (0,9423 e 0,9375 para o CDE e CDE - MIM, respectivamente), Tabela 7, os modelos CDE e CDE - MIM apresentam resultados completamente distintos, de modo que as curvas geradas a partir destes modelos apresentam comportamentos muito distintos entre si, tendo o modelo CDE apresentado valores simulados mais coerentes com o que foi observado experimentalmente, ou seja, apresentou um comportamento ligeiramente melhor. Porém, ainda assim, nota-se que o modelo CDE não consegue descrever bem a porção final da curva de eluição. Diferentemente destes dois, o modelo CDE- Two Sites apresentou um coeficiente de determinação maior ($R^2=0,9806$), condizendo com o modo com o qual a simulação replica os dados observados. Tais resultados corroboram com o que foi observado por Zhao, Wu e Yu (2022) quando estes mostraram que o CDE - Two Sites foi o que melhor se ajustou aos valores observados, com um R^2 de 0,986.

Tabela 7. Parâmetros ajustados pelos modelos CDE, CDE - Two Sites e DCE – MIM para os modelos de ajuste das curvas de eluição da injeção do SMX nas colunas contendo areia quartzosa e biochar da casca do café moído e lavado (BC₂).

Modelo de Ajuste	<i>R</i>	<i>D</i> [cm ² h ⁻¹]	<i>β</i>	<i>ω</i>	<i>R</i> ²	<i>P_e</i>	EQM
CDE	1,83	0,513	-	-	0,9423	6,029	0,002932
CDE – Two Sites	4,83	0,100	0,674	0,294	0,9806	30,927	0,001070
CDE - MIM	1,53	0,089	0,889	0,5479	0,9375	34,832	0,008740

R: fator de retardo; *β*: coeficiente de partição; *ω*: número de Damköhler; *P_e*: número de Péclet; EQM: erro quadrático médio; *D*: coeficiente de difusão-dispersão

Valores de do coeficiente de partição, $\beta = 0,674$, para o modelo CDE – Two Sites, indicam que 67,4% das frações dos sítios participam instantaneamente na adsorção do SMX, enquanto que 11,1% dessas frações permanecem imóveis dentro da coluna (CDE - MIM). Valores tão baixos de contaminante presente nas frações de água imóveis indicam o motivo pelo qual este modelo não apresenta um bom ajuste, e que por isso o modelo CDE se adequa melhor que ele (Zhao; Wu; Yu, 2022).

Segundo Afshari et al. (2018), valores de *P_e* entre 10 e 100 indicam que a advecção contribui diretamente para a dispersão, junto com a difusão molecular. Deste modo, como os valores do número de Peclèt, para os modelos CDE – Two Sites e CDE-MIM foram de 30,927 e 34,832, respectivamente, pode-se dizer que estes processos advectivos e dispersivos predominam. Os valores de *ω* inferiores a um também indicam para uma condição de não equilíbrio químico (Baskaran et al., 1996), reafirmando o fato do modelo CDE – Two Sites ter apresentado os melhores resultados. Os valores do erro quadrático médio também mostram que o CDE – Two Sites foi o melhor entre os três modelos utilizados, uma vez que quando mais próximo de zero é o EQM, melhor.

Os valores do fator de retardo, R , variam bastante com a natureza da camada filtrante. Analisando o mesmo contaminante deste estudo, SMX, Srinivasan e Sarmah (2014) obtiveram, com o modelo CDE, valores de R variando de 1,06 a 7,53 para colunas contendo dois diferentes solos como camadas filtrantes. Contudo, diferentemente do que foi obtido aqui, neste estudo, esses autores enunciaram que o modelo CDE – Two Sites não apresentou bons resultados no ajuste das curvas de eluição, pois apesar de se ajustar bem aos valores de pico das curvas de eluição, todo o restante não ficou bem modelado. De qualquer modo, os valores de R obtidos neste trabalho não estão muito distantes dos obtidos por Srinivasan e Sarmah (2014).

Qin et al. (2016) também obtiveram bons resultados com o modelo CDE – Two Sites para os ajustes das curvas de eluição da levofloxacin em colunas, de modo que boa parte dos parâmetros obtidos por eles estão de acordo com o que foi observado aqui neste estudo. Deste modo, estes resultados mostram que o modelo de não equilíbrio químico (CDE – Two Sites) tem apresentados os melhores ajustes para as curvas de eluição de ensaios realizados em colunas.

5 CONCLUSÕES

O estudo da sorção da Sulfadiazina e do Sulfametoxazol por camadas filtrantes tem sido importante para compreensão da mobilidade e da biodisponibilidade deste composto no ambiente, bem como os potenciais riscos atrelados a isso. Neste caso, o estudo da cinética de sorção de ambos os contaminantes mostraram que em curtos períodos de tempo uma grande quantidade de contaminante é adsorvida pelo biochar, ou seja, boa parte dos sítios de sorção são preenchidos nas primeiras horas. Logo, o uso do biochar, como camada filtrante, acaba mitigando a contaminação das águas superficiais.

Além disso, o modelo de pseudo segunda ordem apresentou um melhor ajuste aos dados observados, indicando que a quimissorção é um processo dominante na adsorção do SDZ e do SMX pelo biochar produzido a partir da casca do café. Já os ajustes das isotermas de sorção mostraram que o modelo de Freundlich foi o que melhor se ajustou aos dados observados, no caso do SDZ, com um $R^2 = 0,9919$ e valor do coeficiente de determinação (K_f) muito semelhante ao que está descrito na literatura. Logo, esta quimissorção, que predomina na sorção do SDZ, ocorre em múltiplas camadas. Já no caso do SMX, o modelo de Langmuir foi o que melhor se ajustou os valores observados ($R^2 = 0,999$), indicando que esta quimissorção ocorreu em monocamadas. Contudo, o modelo de Freundlich também apresentou resultados satisfatórios ($R^2 = 0,988$).

Por apresentar valores de sorção menores que os gerados com os ensaios de batch (41% em colunas e 54% no batch do SDZ e 26,3% em colunas e 59,7% no batch do SMX), o transporte em colunas mostram que as diferenças nas condições em que os ensaios são realizados interferem diretamente, ou seja, por não ter uma estrutura física e uma rede de poros hidraulicamente ativa bem definida, possuir um tempo de contato entre adsorvente e adsorvato maior e por estar sempre em agitação, os ensaios em batch tendem a apresentar resultados

melhores, contudo não se aproximam tanto da realidade quanto os ensaios do transporte de solutos realizados em colunas.

Ademais, o fato da segunda injeção do SDZ ter apresentado uma sorção praticamente igual ao da primeira, 41%, aponta para uma manutenção da capacidade adsortiva do biochar após eventos consecutivos de precipitação. Deste modo, o biochar pode ser reaproveitado entre os ciclos de passagem de contaminantes como o SDZ, o que viabiliza ainda mais o seu uso devido ao baixo custo de manutenção.

Entretanto, as análises realizadas com o FTIR mostraram que o processo de lavagem realizado na camada filtrante originou um biochar mais carbonáceo e, conseqüentemente, com uma menor aromaticidade, mesmo tendo tido poucos efeitos, ao se comparar os espectros do biochar moído (BC₁) com o biochar moído e lavado (BC₂), elevando a transmitância em até 4% apenas. Logo, o processo de lavagem do biochar, apesar de necessário para padronização dos ensaios, acaba comprometendo a sorção do SDZ e do SMX.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este Trabalho buscou, por meio dos ensaios em batelada e em colunas, analisar a capacidade de sorção do biochar e seu possível uso como camada filtrante para minimizar a contaminação das águas em centros urbanos.

Para isso, dois contaminantes foram escolhidos (a Sulfadiazina e o Sulfametoxazol) devido às suas constantes presenças em análises de águas superficiais de grandes centros e sua biodisponibilidade e toxicidade, tanto para os humanos quanto para animais que compõem a fauna dos ambientes aquáticos. Muitos pesquisadores apontaram para os riscos atrelados à exposição indevida destes compostos, de modo que muitas entidades internacionais, como a Organização das Nações Unidas (ONU), têm alertado para a criação de bactérias resistentes a contaminantes emergentes como os antibióticos.

Deste modo, resultados mostraram claramente que o biochar além de ter um baixo custo e uma facilidade em sua produção pode ser utilizado como camada filtrante para mitigar este problema da contaminação. Neste caso, evidenciou-se que a sua capacidade sortiva pode chegar a 41% no caso do SDZ e pouco mais de 26% no caso do SMX, quando se trata dos ensaios em colunas, os quais se assemelham mais aos cenários que são encontrados no meio ambiente.

Como sugestões para trabalhos futuros, sugere-se que se utilize técnica que visem maximizar a capacidade de sorção do biochar, seja por ativação, impregnação de metais ou associação com outros materiais. Ademais, também não foi realizado neste estudo nenhuma análise a longo prazo.

Além disso é necessário propor maneiras de se recuperar o biochar para que ele possa vir a ser reutilizado ou em uma destinação adequada para este composto (como por exemplo por meio de uma nova pirólise), para que o seu uso como camada reativa não venha a ser um

problema quando sua capacidade de adsorção máxima for atingida, de modo que este biochar contaminado venha a se tornar um problema.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AFSHARI, S.; HEJAZI S. H.; KANTZAS A. Longitudinal dispersion in heterogeneous layered porous media during stable and unstable pore-scale miscible displacements. **Advances in Water Resources**, v. 119, p. 125-41, 2018. DOI: 10.1016/j.advwatres.2018.06.005

AHMED, M. J.; HAMEED, B. H. Removal of emerging pharmaceutical contaminants by adsorption in a fixedbed column: A review. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 149, p. 257-266, 2018.

AHMED, M. B.; ZHOU, J. L.; NGO, H. H.; GUO, W.; JOHIR, M. A. H.; SORNALINGAM, K. Single and competitive sorption properties and mechanism of functionalized biochar for removing sulfonamide antibiotics from water. **Chemical Engineering Journal**, v. 311, 348-358, 2017.

AL-WABEL, M. I.; AHMAD, M.; RAFIQUE, M. I.; AKANJI, M. A.; USMAN, A. R. A.; AL-FARRAJ, A. S. F. Sulfamethoxazole Leaching from Manure-Amended Sandy Loam Soil as Affected by the Application of Jujube Wood Waste-Derived Biochar. **Molecules**, v. 26, n.15, p. 1-19, 2021. doi.org/10.3390/molecules26154674

ALHASHIMI, H. A.; AKTAS, C. B. Life cycle environmental and economic performance of biochar compared with activated carbon: A meta-analysis. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 118, p. 13-26, 2017. doi:10.1016/j.resconrec.2016.11.016

ALSAEDI, M. K.; ALOTHMAN, G. K.; ALNAJRANI, M. N.; ALSAGER, O. A.; ALSHMIMRI, S. A.; ALHARBI, M. A.; ALAWAD, M. O.; ALHADLAQ, S.; ALHARBI, S. Antibiotic Adsorption by Metal-Organic Framework (UiO-66): A Comprehensive Kinetic, Thermodynamic, and Mechanistic Study. **Antibiotics**, v. 9, n. 10, p. 1-17, 2020. <https://doi.org/10.3390/antibiotics9100722>

ALVES, A. T. A.; COUTINHO, A. P.; BARROS, V. H. O.; LASSABATERE, L.; NETO, S. M. S.; LIMA, J. R. S.; ANTONINO, A. C. D. Transport Behavior of RB5 Dye in Alluvial Soil in the Northeast of Brazil. **Water**, v. 14, n. 7, p. 1-16, 2022. DOI: 10.3390/w14071000

ANNADURAI, G.; LING, L. Y.; LEE, J. Adsorption of reactive dye from an aqueous solution by chitosan: isotherm, kinetic and thermodynamic analysis. **Journal of Hazardous Materials**, v. 152, p. 337-346, 2008. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.07.002

ARAÚJO JÚNIOR, A. C. R.; AZEVEDO, A. K. A. Programa de educação ambiental do programa de macrodrenagem da bacia hidrográfica da estrada nova, Belém (PA): uma análise das ações. **ACTA Geográfica**, v. 15, n. 39, p. 303-333, 2021.

ASSIS, F. X. **Avaliação da transferência de metais pesados em mistura nos solos de sistemas compensatórios de infiltração de águas pluviais da cidade do Recife (BR): experimentação e modelagem**. 2020. 171p. Tese (Doutorado em Tecnologias Energéticas e Nucleares) – Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Energia Nuclear. Recife, Pernambuco, 2020.

ATKINSON, C. J.; FITZGERALD, J. D.; HIPPS, N.A. Potential mechanisms for achieving agricultural benefits from biochar application to temperate soils: a review. **Plant Soil**, v. 337, p. 1–18, 2010.

BARROS, M. A. M. F.; ANTONINO, A. C. D.; SCHULER, A. R. P.; LIMA, J. R. L.; GONDIM, M. V. S.; LIMA, V. F. Sulfamethoxazole sorption in eutrophic Regolithic Neosol. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 22, n. 7, p. 506-510, 2018.

BARROS, V. H. O.; ALVES, A. T. A.; NETO, S. M. S.; COUTINHO, A. P.; LASSABATERE, L.; GONDIM, M. V. S.; ANTONINO, A. C. D. Cadmium and copper transport in alluvial soils in the Brazilian semiarid region: column percolation and modeling. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 43, p. 1-19, 2023. <https://doi.org/10.36783/18069657rbc20220153>

BASKARAN, S.; BOLAN, N. S.; RAHMAN, A.; TILLMAN, R. W. Non-equilibrium sorption during the movement of pesticides in soils. **Pesticide Science**, n. 46 p. 333–343, 1996. DOI: 10.1002/(SICI)1096-9063(199604)46:4<333::AID-PS361>3.0.CO;2-A

BEESLEY, L.; MARMIROLI, M. The immobilisation and retention of soluble arsenic, cadmium and zinc by biochar. **Environmental Pollution**, v. 159, n. 2, p. 474–480, 2011.

BIGGAR, J. W.; NIELSEN, D. R. Miscible displacement and leaching phenomenon. Irrigation and Agricultural Lands. **American Society Agricultural**, v. 11, p. 254-274, 1967. DOI: 10.2134/agronmonogr11.c15

BOURKE, J.; MANLEY-HARRIS, M.; FUSHIMI, C.; DOWAKI, K.; NUNOURA, T.; ANTAL, M.J. Do all carbonized charcoals have the same chemical structure? 2. A model of the chemical structure of carbonized charcoal. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v. 46, p. 5954–5967, 2007.

BOXALL, A. B. A.; FOGG, L. A.; BLACKWELL, P. A.; BLACKWELL, P.; KAY, P.; PEMBERTON, E. J.; CROXFORD, A. Veterinary Medicines in the Environment. **Reviews of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 180, p. 1-91, 2004.

BRASSARD, P.; GODBOUT, S.; RAGHAVAN, V. Soil biochar amendment as a climate change mitigation tool: Key parameters and mechanisms involved. **Journal of Environmental Management**, v. 181, p. 484-497, 2016.

BRUSSEAU, M. L. The influence of solute size, pore water velocity, and intraparticle porosity on solute dispersion and transport in soil. **Water Resources Research**, v. 29, p.1071-1080, 1993.

CABRAL, J. J. S. P.; SANTOS, L. L.; GAMA, A. **Avaliação da Qualidade das Águas Pluviais Urbanas num bairro em Recife**. Journées Franco bresiliennes en Hydrologie Urbaine, Paris, France. 2010. Disponível em <<https://www.researchgate.net/deref/https%3A%2F%2Fhal-enpc.archives-ouvertes.fr%2Fhal-01075047>>. Acesso em: 20 ago. 2021.

CALISTO, V.; JARIA, G.; SILVA, C. P.; FERREIRA, C. I. A., OTERO, M.; ESTEVES, V. I. Single and multi-component adsorption of psychiatric pharmaceuticals onto alternative and commercial carbons. **Journal of Environmental Management**, v. 192, p. 15-24, 2017.

CAMERON, D. A.; KLUTE, A. Convective-dispersive solute transport with a combined equilibrium and kinetic adsorption model. **Water Resources Research**, v.13, n. 1, p.183-188, 1977.

CARMO, A. I.; ANTONINO, A. C. D.; MARTINS, J. M. F.; SILVA, V. L.; MOREL, M. C.; GAUDET, J. P. Lixiviação de naftaleno em solos urbanos da região metropolitana do Recife, PE. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 37, n. 5: 1415-1422, 2013. DOI: 10.1590/S0100-06832013000500030

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

CARVALHO FILHO, J. A. A. **Estudo de contaminantes emergentes e meiofauna no Rio Ipojuca no município de Caruaru**. Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Engenharia Civil do Campus do Agreste - UFPE. Universidade Federal de Pernambuco – UFPE, Recife, Brazil.

CHEN, Q.; ZHENG, J.; XU, J.; DANG, Z.; ZHANG, L. Insights into sulfamethazine adsorption interfacial interaction mechanism on mesoporous cellulose biochar: Coupling DFT/FOT simulations with experiments. *Chemical Engineering Journal*, v. 356, p. 341-349, 2019. DOI:10.1016/j.cej.2018.09.055

CHEN, Y.; HUANG, L.; ZHANG, R.; MA, J.; GUO, Z.; ZHAO, J.; WENG, L.; LI, Y. Retardation factors in controlling the transport of inorganic, organic, and particulate phosphorus in fluvo-aquic soil. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 249, p. 1-9, 2023. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2022.114402.

CHENG, J.; LEE, X.; TANG, Y.; ZHANG, Q. Long-term effects of biochar amendment on rhizosphere and bulk soil microbial communities in a karst region, southwest China. **Applied Soil Ecology**, v. 140, p. 126-134, 2019.

CHENG, Y.; YANG, J.; SHEN, J.; YAN, P.; LIU, S.; KANG, J.; BI, L.; WANG, B.; ZHAO, S.; CHEN, Z. Preparation of P-doped biochar and its high-efficient removal of sulfamethoxazole from water: Adsorption mechanism, fixed-bed column and DFT study. **Chemical Engineering Journal**, v. 468, p. 1-11, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.143748>.

COATS, K. H.; SMITH, B. D. Dead-end pore volume and dispersion in porous media. **Society of Petroleum Engineering Journal**, v. 4, n.1, p. 73-84, 1964.

CRUZ, G.; BRAZ, C. E. M.; FERREIRA, S. L.; MOREIRA, A.; CRNKOVIC, P. M. **Physicochemical properties of Brazilian biomasses: potential applications as renewable energy source**. In: 22nd International Congress of Mechanical Engineering, Ribeirão Preto, Brazil, 03-07 november 2013, p. 1-13, 2013. ABCM. DOI: 10.13140/2.1.4761.2485

DELETIC, A. The first flush load of urban surface runoff. **Water Research**, v. 32, n. 8, p. 2462–2470, 1998.

DONG, F.; LI, C.; CRITTENDEN, J.; ZHANG, T.; LIN, Q.; HE, G.; ZHANG, W.; LUO, J. Sulfadiazine destruction by chlorination in a pilot-scale water distribution system: Kinetics, pathway, and bacterial community structure. **Journal of Hazardous Materials**, v. 366, p. 88–97, 2019.

DONG, P.; QIU, W.; HE, X.; ZHANG, Y.; ZHENG, C. Analysis of physicochemical factors regulating transport behaviors of sulfonamide antibiotics in saturated porous media. **Journal of Hydrology**, v. 559, p. 1-10, 2021.

DOUSSET, S.; THEVENOT, M.; POT, V.; SIMUNEK, J.; ANDREUX, F. Evaluating Equilibrium and Non-Equilibrium Transport of Bromide and Isoproturon in Disturbed and Undisturbed Soil Columns. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 94, p. 261–276, 2007. DOI: 10.1016/j.jconhyd.2007.07.002

EKANAYAKE, D.; LOGANATHAN, P.; JOHIR, M. A. H.; KANDASAMY, J.; VIGNESWARAN, S. Enhanced Removal of Nutrients, Heavy Metals, and PAH from Synthetic

Stormwater by Incorporating Different Adsorbents into a Filter Media. *Water, Air, & Soil Pollution*, v. 232, n. 96, p. 1-12, 2021.

GIORCELLI, M.; BARTOLI, M. Development of Coffee Biochar Filler for the Production of Electrical Conductive Reinforced Plastic. *Polymers*, v. 11, n. 12, p. 1-17, 2019. DOI: 10.3390/polym11121916

GOMES, S. C.; ZHOU, J. L.; ZENG, Z.; LONG, G. Water treatment sludge conversion to biochar as cementitious material in cement composite. *Journal of Environmental Management*, v. 306, p. 1-9, 2022. doi:10.1016/j.jenvman.2022.114463

GONG, Z.; WANG, H.; VAYENAS, D. V.; YAN, G. Enhanced electrochemical removal of sulfadiazine using stainless steel electrode coated with activated algal biochar. *Journal of Environmental Management*, v. 306, p. 1-10, 2022.

GONDIM, M. V. S. **Estudo das transferências e transformações do antibiótico sulfametoxazol em solos no contexto tropical e temperado**. 2014. 133p. Tese (Doutorado em Tecnologias Energéticas e Nucleares) – Universidade Federal de Pernambuco. Recife, Pernambuco, 2014.

GULÇIN, İ.; TASLIMI, P. Sulfonamide inhibitors: a patent review 2013-present. *Expert Opinion on Therapeutic Patents*, v. 28, n. 7, p. 541–549, 2018.

GUO, Q.; BANDALA, E. R.; GOONETILLEKE, A.; HONG, N.; LI, Y.; LIU, A. Application of *Chlorella pyrenoidosa* embedded biochar beads for water treatment. *Journal of Water Process Engineering*, v. 40, p. 1-11, 2021.

HE, X.; LI, J.; MENG, Q.; GUO, Z.; ZHANG, H.; LIU, Y. Enhanced adsorption capacity of sulfadiazine on tea waste biochar from aqueous solutions by the two-step sintering method without corrosive activator. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 9, n. 1, p. 1-10, 2021.

HE, Y.; YAO, T.; TAN, S.; YU, B.; LIU, K.; HU, L.; LUO, K.; LIU, M.; LIU, X.; BAI, L. Effects of pH and gallic acid on the adsorption of two ionizable organic contaminants to rice straw-derived biochar-amended soils. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 184, p. 1-7, 2019. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2019.109656

HILLEL, D. **Environmental soil physics**. San Diego – CA: Editodra Academic Press, 1998.

HIRSCH, R.; TERNES, K.; HEBERER, K.; KRATZ, L. Occurrence of antibiotics in the aquatic environment. **Science of Total Environment**, v. 225, p. 109–118, 1999. DOI: 10.1016/S0048-9697(98)00337-4

HOLANDA, M. A. C. R.; SOARES, W. A. Analysis of the effect of impermeability of urban soils on the infiltration of rainwater in the city of Recife, PE. **Revista Ambiente e Água**, v. 14, n. 4, p. 1-10, 2019.

HUANG, J.; DU, P.; AO, C.; LEI, M.; ZHAO, D.; HO, M.; WANG, Z. Characterization of surface runoff from a subtropics urban catchment. **Journal of Environmental Sciences**, v. 19, n. 2, p. 148–152, 2007.

HO, Y-S. Review of second-order models for adsorption systems. **Journal of Hazardous Materials**, v. 136, p. 681-689, 2006 DOI: 10.1016/j.jhazmat.2005.12.043

HOLANDA, M. A. C. R.; SOARES, W. A. Analysis of the effect of impermeability of urban soils on the infiltration of rainwater in the city of Recife, PE. **Revista Ambiente e Água**, v. 14, n. 4, p.1-10, 2019. DOI: 10.4136/ambi-agua.2386

HU, S.; ZHANG, Y.; SHEN, G.; ZHANG, H.; YUAN, Z.; ZHANG, W. Adsorption/desorption behavior and mechanisms of sulfadiazine and sulfamethoxazole in agricultural soil systems. **Soil and Tillage Research**, v. 186, p. 233-241, 2019. DOI:10.1016/j.still.2018.10.026

HU, Y.; ZHU, Y.; ZHANG, Y.; LIN, T.; ZENG, G.; ZHANG, S.; WANG, Y.; HE, W.; ZHANG, M.; LONG, H. An efficient adsorbent: simultaneous activated and magnetic ZnO

doped biochar derived from camphor leaves for ciprofloxacin adsorption. **Bioresource Technology**, v. 288, p. 1-8, 2019. DOI: 10.1016/j.biortech.2019.121511

HUANG, J.; ZIMMERMAN, A. R.; CHEN, H.; GAO, B. Ball milled biochar effectively removes sulfamethoxazole and sulfapyridine antibiotics from water and wastewater. **Environmental Pollution**, v. 258, p. 1-7, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113809>

HUANG, J.; ZIMMERMAN, A. R.; CHEN, H.; WAN, Y.; ZHENG, Y.; YANG, Y.; ZHANG, Y.; GAO, B. Fixed bed column performance of Al-modified biochar for the removal of sulfamethoxazole and sulfapyridine antibiotics from wastewater. **Chemosphere**, v. 305, p. 1-9, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135475>

JAYNES, D. B.; LOGSDON, S. D.; HORTON, R. Field method for measuring mobile/immobile water content and solute transfer rate coefficient. **Soil science society of America Journal**, v. 59, n. 2, p. 352–356, 1995.

JIANG, Z.; CHEN, M.; LEE, X.; FENG, Q.; CHENG, N.; ZHANG, X.; WANG, S.; WANG, B. Enhanced removal of sulfonamide antibiotics from water by phosphogypsum modified biochar composite. **Journal of Environmental Sciences**, v. 130, p. 174-186, 2023.

JOSHI, S. HPLC separation of antibiotics, present in formulated and unformulated samples. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 28, n. 5, p. 795 – 809, 2002.

JUELA, D.; VERA, M.; CRUZAT, C.; ALVAREZ, X.; VANEGAS, E. Adsorption properties of sugarcane bagasse and corn cob for the sulfamethoxazole removal in a fixed-bed column. **Sustainable Environment Research**, v. 31, n. 37, p. 1-14, 2021. DOI: 10.1186/s42834-021-00102-x

JUELA, D.; VERA, M.; CRUZAT, C.; ASTUDILLO, A.; VANEGAS, E. A new approach for scaling up fixed-bed adsorption columns for aqueous systems: A case of antibiotic removal on natural adsorbent. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 159, p. 953-963, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2022.01.046>

KAFILZADEH, F.; SHIVA, A. H.; MALEKPOUR, R.; AZAD, H. N. Determination of Organochlorine Pesticide Residues in Water, Sediments and Fish from Lake Parishan, Iran. **World Journal of Fish and Marine Sciences**, v. 4, n. 2, p. 150-154, 2012.

KIM, K. R.; OWENS, G.; KWON, S. I.; SO, K. H.; LEE D. B.; OK, Y. S. Occurrence and environmental fate of veterinary antibiotics in the terrestrial environment. **Water Air Soil Pollut**, v. 214, p. 163–174, 2011. DOI: 10.1007/s11270-010-0412-2

KÜMMERER, K. (2009) Antibiotics in the aquatic environment – A review – Part I. **Chemosphere**, 75: 417-434. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2008.11.086

KWIKIMA, M. M.; SAID, A. Hexavalent Chromium Mobility and Distribution Behavior in Riparian Agricultural Tropical Soils: A Column Experiment. **Chemistry Africa**, v. 5, p. 1851-1862, 2022. DOI: 10.1007/s42250-022-00337-0

LEONG, J. Y. C.; CHONG, M. N.; POH, P. E.; HERMAWAN, A.; TALEI, A. Longitudinal assessment of rainwater quality under tropical climatic conditions in enabling effective rainwater harvesting and reuse schemes. **Journal of Cleaner Production**, v. 143, p. 64-75, 2017. DOI: 10.1016/j.jclepro.2016.12.149

LIBARDI, P. E. **Dinâmica da água no solo**. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2005.

LI, M.; YANG, L.; YEN, H.; ZHAO, F. K.; WANG, X. M.; ZHOU, T.H.; FENG, Q. Y.; CHEN, L. D. Occurrence, spatial distribution and ecological risks of antibiotics in soil in urban agglomeration. **Journal of Environmental Science**, v. 125, p. 678–690, 2023.

LI, X.; SONG, Y.; BIAN, Y.; GU, C.; YANG, X.; WANG, F.; JIANG, X. Insights into the mechanisms underlying efficient Rhizodegradation of PAHs in biochar-amended soil: From microbial communities to soil metabolomics. **Environment International**, v. 144, p. 1-10, 2020.

LI, X.; WEN, Z.; ZHU, Q.; JAKADA, H. A mobile-immobile model for reactive solute transport in a radial two-zone confined aquifer. **Journal of Hydrology**, v. 580, p. 1-12, 2020.

LIMA, J. R. S.; SILVA, W. M.; MEDEIROS, E. V.; DUDA, G. P.; CORRÊA, M. M.; FILHO, A. P. M.; CLERMONT-DAUPHIN, C.; ANTONINO, A. C. D.; HAMMECKER, C. Effect of biochar on physicochemical properties of a sandy soil and maize growth in a greenhouse experiment. **Geoderma**, v. 319, p. 14–23, 2018. DOI: 10.1016/j.geoderma.2017.12.033

LIN, L.; JIANG, W.; XU, P. Comparative study on pharmaceuticals adsorption in reclaimed water desalination concentrate using biochar: Impact of salts and organic matter. *Science of The Total Environment*, v. 601, p. 857-864, 2017.

LINDSEY, M. E.; MEYER, M., THURMAN, E. M. Analysis of trace levels of sulfonamide and tetracycline antimicrobials in groundwater and surface water using solid-phase extraction and liquid chromatography/mass spectrometry. **Analytical Chemistry**, v. 73, p. 4640–4646, 2001. DOI: 10.1021/ac010514w

LIU, C.; LIU, F.; RAVNSKOV, S.; RUBÆK, G. H.; SUN, Z.; ANDERSEN, M. N. Impact of Wood Biochar and Its Interactions with Mycorrhizal Fungi, Phosphorus Fertilization and Irrigation Strategies on Potato Growth. **Journal of Agronomy and Crop Science**, v. 203, n. 2, p. 131-145, 2017.

LIU, X.; LU, S.; GUO, W.; XI, B.; WANG, W.; Antibiotics in the aquatic environments: A review of lakes, China. **Science of The Total Environment**, v. 627, n. 15, p. 1195-1208, 2018.

LIU, Y.; YE, Y.; LI, Y. Experimental and numerical study on Zn and Pb migration in the farmland soil under wastewater irrigation conditions. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 45, p. 6371-6386, 2023. DOI: 10.1007/s10653-023-01642-4

LUO, Y., XU, L., RYSZ, M., WANG, Y., ZHANG, H., & ALVAREZ, P. J. J. Occurrence and Transport of Tetracycline, Sulfonamide, Quinolone, and Macrolide Antibiotics in the Haihe River Basin, China. **Environmental Science & Technology**, v. 45, n. 5, p. 1827–1833, 2011. doi:10.1021/es104009s

LUPERÓN, L. M.; RODRÍGUEZ, M. H.; HERNÁNDEZ, J. H.; OTERO-CALVIS, A. Obtaining bioproducts by slow pyrolysis of coffee and cocoa husks as suitable candidates for being used as soil amendment and source of energy. **Revista Colombiana de Química**, v. 49, n. 2, p. 23-29, 2020. DOI: 10.15446/rev.colomb.quim.v49n2.83231

LYU, J.; YANG, L.; ZHANG, L.; YE, B.; WANG, L. Antibiotics in soil and water in China—a systematic review and source analysis. **Environmental Pollution**, v. 226, 2020. doi:10.1016/j.envpol.2020.115147

MA, N.; TONG, L.; LI, Y.; YANG, C.; TAN, Q.; HE, J. Distribution of antibiotics in lake water-groundwater - Sediment system in Chenhu Lake Area. **Environmental Research**, v. 204, p. 1-9, 2022.

MA, Y.; YAO, Y.; QIAN, S.; DENG, Z.; LIU, Y. MA, J.; ZHANG, Z. Ball milling boosted hydrothermal N-doped sludge-derived biochar towards efficiently adsorptive removal of sulfamethoxazole from waters: Behavior, mechanism and DFT study. **Separation and Purification Technology**, v. 338, p. 1-12, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.126453>

MARTÍNEZ-TOLEDO, A.; CUEVAS-DÍAZ, M. C.; GUZMÁN-LÓPEZ, O.; LÓPEZ-LUNA, J. ILIZALITURRI-HERNÁNDEZ, C. Evaluation of in situ biosurfactant production by inoculum of *P. putida* and nutrient addition for the removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from aged oil-polluted soil. *Biodegradation*, v. 33, n. 1, p. 1-21, 2022. doi:10.1007/s10532-022-09973-2

MARTINS, J. M.; MERMOUD, A. Sorption and degradation of four nitroaromatic herbicides in mono and multi-solute saturated/unsaturated soil batch systems. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 33, p. 187–210, 1998. DOI: 10.1016/s0169-7722(98)00070-9

MATOS, T.; SCHULTZ, J.; KHAN, M.; ZANOELO, E.; MANGRICH, A.; ARAÚJO, B.; NAVICKIENE S.; ROMÃO, L. Using Magnetized (Fe₃O₄ / Biochar Nanocomposites) and Activated Biochar as Adsorbents to Remove Two Neuro-Active Pesticides from Waters. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 28, n. 10, p. 1975-1987, 2017.

MENG, Q.; ZHANG, Y.; MENG, D.; LIU, X.; ZHANG, Z.; GAO, P.; LIN, A.; HOU, L. Removal of sulfadiazine from aqueous solution by in-situ activated biochar derived from cotton shell. **Environmental Research**, v. 191, p. 1-9, 2020. DOI: 10.1016/j.envres.2020.110104

MEYER, V. R. **Practical high-performance liquid chromatography**. 5. ed. Chichester: John Wiley & Sons, Ltd. 2010.

MILFONT, M. L.; ANTONINO, A. C. D.; MARTINS, J. M. F.; NETTO, A. M.; CORRÊA, M. M. Caracterização hidrodispersiva de dois solos do Vale do Rio São Francisco. **Revista Brasileira de Ciências Agrárias**, v. 1, n. único, p. 81-87, 2006.

MILLER, J. M. **Cromatography-Concepts and contrasts**. 2. ed. Chichester: John Wiley & Sons, Ltd. 2009.

MUNERA-ECHEVERRI, J. L.; MARTINSEN, V.; STRAND, L. T.; ZIVANOVIC, V.; CORNELISSEN, G.; MULDER, J. Cation Exchange capacity of biochar: An urgent method modification. **Science of the Total Environment**, v. 642, p. 190–197, 2018.

NAIDU, R.; BIRKE, V. **Permeable Reactive Barrier: Sustainable Groundwater Remediation**. 1. ed. CRC Press: Taylor & Francis Group. 2015.

NAZARI, G.; ABOLGHASEMI, H.; ESMAIELI, M. Batch adsorption of cephalexin antibiotic from aqueous solution by walnut shell-based activated carbon. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 58, p. 357-365, 2016.

NGIGI, A. N.; OK, Y. S.; THIELE-BRUHN, S. Biochar-mediated sorption of antibiotics in pig manure. **Journal of Hazardous Materials**, v. 346, p. 663-670, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.10.045>

OBROPTA, C. C.; DEL MONACO, N. Reducing Directly Connected Impervious Areas with Green Stormwater Infrastructure. **Journal of Sustainable Water in the Built Environment**, v. 4, n. 1, p. 1-11, 2018.

OECD. *Pharmaceutical Residues in Freshwater: Hazards and Policy Responses*. Paris: The Organisation for Economic Co-operation and Development; 2019.

OK, Y. S., KIM, S. C., KIM, K. R., LEE, S. S., MOON, D. H., LIM, K. J., SUNG, J. K., HUR, S. O., YANG, J. E. Monitoring of selected veterinary antibiotics in environmental compartments near a composting facility in Gangwon Province, Korea. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 174, p. 693–701, 2011. DOI: 10.1007/s10661-010-1625-y

OLIVEIRA, D. B. C.; SOARES, W. A.; HOLANDA, M. A. C. R. Differences between sewage effluent parameters for dry and rainy periods in tropical climate área. **Desalination and Water Treatment**, v. 225, p. 86-93, 2021. DOI: 10.5004/dwt.2021.27222

PANDIT, N. R.; MULDER, J.; HALE, S. E.; MARTINSEN, V.; SCHMIDT, H. P.; CORNELISSEN, G. Biochar improves maize growth by alleviation of nutrient stress in a moderately acidic low-input Nepalese soil. **Science of the Total Environment**, v. 625, p. 1380–1389, 2018.

PEIRIS, C.; GUNATILAKE, S. R.; MLSNA, T. E.; MOHAN, D.; VITHANAGE, M. Biochar based removal of antibiotic sulfonamides and tetracyclines in aquatic environments: A critical review. *Bioresource Technology*, v. 246, p. 150-159, 2017. DOI: 10.1016/j.biortech.2017.07.150

PIAI, L.; BLOKLAND, M.; VAN DER WAL, A.; LANGENHOFF, A. Biodegradation and adsorption of micropollutants by biological activated carbon from a drinking water production plant. **Journal of Hazardous Materials**, v. 388, p. 1-9, 2020.

QIN, X.; LIU, F.; ZHAO, L.; HOU, H.; WANG, G.; LI, F.; WENG, L. Adsorption of Levofloxacin to Goethite: Batch and Column Studies. **Environmental Engineering Science**, v. 33, n. 4, p. 235–241, 2016. DOI: 10.1089/ees.2015.0379

RATH, S.; FOSTIER, A. H.; PEREIRA, L. A.; DIONISO, A. C.; FERREIRA, F. O.; DORETTO, K. M.; PERUCHI, L. M.; VIERA, A.; NETO, O. F. O.; BOSCO, S. M. D.; MEJÍA,

M. J. M. Sorption behaviors of antimicrobial and antiparasitic veterinary drugs on subtropical soils. **Chemosphere**, v. 214, p. 111–122, 2019. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.09.083

RECH, A. S.; RECH, J. C.; CAPRARIO, J.; TASCA, F. A.; RECIO, M. Á. L.; FINOTTI, A. R. Use of shrimp-shell for adsorption of metals present in surface runoff. **Water Science and Technology**, v. 79, n. 12, p. 2221-2230, 2019.

REIS, N.; FRANCA, A. S.; OLIVEIRA, L. S. Discrimination between roasted coffee, roasted corn and coffee husks by Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy. **LWT - Food Science and Technology**, v. 50, n. 2, p. 715-722, 2013. DOI:10.1016/j.lwt.2012.07.016

REUHS, B. L.; ROUNDS, M. A. **High-Performance Liquid Chromatography**. p. 499–512, 2009.

REGUYAL, F.; SARMAH, A. K.; GAO, W. Synthesis of magnetic biochar from pine sawdust via oxidative hydrolysis of FeCl₂ for the removal sulfamethoxazole from aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 321, p. 868-878, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.10.006>

REN, X.; SUN, H.; WANG, F.; ZHANG, P.; ZHU, H. Effect of aging in field soil on biochar's properties and its sorption capacity. **Environmental Pollution**, v. 242, p. 1880-1886, 2018. DOI: 10.1016/j.envpol.2018.07.078

RODRIGUEZ-MOZAZ, S.; CHAMORRO, S.; MARTI, E.; HUERTA, B.; GROS, M.; SÀNCHEZ-MELSIÓ, A.; BORREGO, C. M.; BARCELÓ, D.; BALCÁZAR, J. L. Occurrence of antibiotics and antibiotic resistance genes in hospital and urban wastewaters and their impact on the receiving river. **Water Research**, v. 69, p. 234–242, 2015. DOI: 10.1016/j.watres.2014.11.021

ROSSI, S.; CASAGLI, F.; MANTOVANI, M.; MEZZANOTTE, V.; FICARA, E. Selection of photosynthesis and respiration models to assess the effect of environmental conditions on mixed microalgae consortia grown on wastewater. **Bioresource Technology**, v. 305, p. 1-12, 2020.

SARKER, P.; LEI, X.; TAYLOR, K.; HOLMES, W.; YAN, H.; CAO, D.; ZAPPI, M. E.; GANG, D. D. Evaluation of the adsorption of sulfamethoxazole (SMX) within aqueous influents onto customized ordered mesoporous carbon (OMC) adsorbents: Performance and elucidation of key adsorption mechanisms. **Chemical Engineering Journal**, v. 454, p. 1-14, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.140082>

SCHULIN, R.; WIERENGA, P. J.; FLUHLER, H.; LEUENBERGER, J. Solute transport through a stony soil. **Soil Science of American Journal**, v. 51, p. 36-42, 1987. DOI: 10.2136/sssaj1987.03615995005100010007x

SCHWAMMBERGER, P.; WALKER, C.; LUCKE, T. Using floating wetland treatment systems to reduce stormwater pollution from urban developments. **International Journal of Geomate**, v. 12, n. 31, p. 45-50, 2017.

SELIM, H. M.; AMACHER, M. C.; ISKANDAR, I. K. **Modeling the transport of heavy metals in soils**. Hanover: U.S. Army Cold Regions Research and Engineering Laboratory, 1990. 155p.

SHEN, G.; ZHANG, Y.; HU, S.; ZHANG, H.; YUAN, Z.; ZHANG, W. Adsorption and degradation of sulfadiazine and sulfamethoxazole in an agricultural soil system under an anaerobic condition: Kinetics and environmental risks. **Chemosphere**, v. 194, p. 266-274, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.11.175>

SHI, F.; HAO, F.; LINAG, Y.; LIU, J.; LIU, J. Sorption and transport of aluminum dialkyl phosphinate flame retardants and their hydrolysates in soils. **Environmental Pollution**, v. 246, p. 1-10, 2019. DOI: 10.1016/j.envpol.2018.11.105

SHUSTER, W. D.; BONTA, J.; THURSTON, H.; WARNEMUENDE, E.; SMITH, D. R.; Impacts of impervious surface on watershed hydrology: A review. **Urban Water Journal**, v. 2, n. 4, p. 263-275, 2005.

SIIPOLA, P.; PFLUGMACHER, S.; ROMAR, H.; KOUKKARI, L.; KOUKKARI, P. Low-Cost Biochar Adsorbents for Water Purification Including Microplastics Removal. **Applied Sciences**, v. 10, n. 3, p. 1-18, 2020.

SILVA, M. C. L.; NASCIMENTO, A. M.; DA SILVA, V. L.; PONS, M. N.; DA MOTTA, M. Evaluation of bioaugmentation efficiency for the treatment of run-off water under tropical conditions: applications to the Derby-Tacaruna canal (Recife/Brazil). **Water Science and Technology**, v. 60, n. 10, p. 2729–2737, 2009.

SILVA, S. P. **Aplicação de bioestímulo e bioaumento na biodegradação de paclobutrazol em solo não saturado e sem histórico**. 2016. 72p. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia Industrial) – Universidade Federal de Pernambuco. Recife, Pernambuco, 2016.

SMARANDA, C.; POPESCU, M.; BULGARIU, D.; MĂLUȚAN, T.; GAVRILESCU, M. Adsorption of organic pollutants onto a Romanian soil: Column dynamics and transport. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 108: p. 108-120, 2017. DOI: 10.1016/j.psep.2016.06.027

SMETS, K.; DE JONG, M.; LUPUL, I.; GRYGLEWICZ, G.; SCHREURS, S.; CARLEER, R.; YPERMAN, J. Rapeseed and raspberry seed cakes as inexpensive raw materials in the production of activated carbon by physical activation: Effect of activation conditions on textural and phenol adsorption characteristics. **Materials**, v. 9, n. 7, p. 1-19, 2016.

SNIS, Sistema Nacional de Informações Sobre Saneamento (2022) Água e Saneamento. Available at: <https://www.aguaesaneamento.org.br/municipios-e-saneamento/pe/jaboatao-dos-guararapes>, (Accessed 04 february 2024).

SON, E. B.; POO, K. M.; CHANG, J. S.; CHAE, K. J. Heavy metal removal from aqueous solutions using engineered magnetic biochars derived from waste marine macro-algal biomass. **Science of The Total Environment**, v. 615, p. 161-168, 2018.

SONG, Y.; FANG, G.; ZHU, C.; ZHU, F.; WU, S.; CHEN, N.; WU, T.; WANG, Y.; GAO, J.; ZHOU, D. Zero-valent iron activated persulfate remediation of polycyclic aromatic

hydrocarbon-contaminated soils: An in situ pilot-scale study. **Chemical Engineering Journal**, v. 355, p. 65-75, 2019.

STEFANAKIS, A. I.; AKRATOS, C. S.; TSIHRINTZIS, V. A. **Vertical Flow Constructed Wet-Lands: Eco-Engineering Systems for Wastewater and Sludge Treatment**, 1 ed. Waltham: Elsevier Science, 2014.

SUÁREZ-HERNÁNDEZ, L.; ARDILA, A. N.; BARRERA-ZAPATA, R. Morphological and physicochemical characterization of biochar produced by gasification of selected forestry species. **Revista Facultad de Ingeniería**, v. 26, n. 46: p. 123-130, 2017. DOI: 10.19053/01211129.v26.n46.2017.7324

SULFADIAZINA: comprimidos. Responsável técnico Gidel Soares. São Paulo: FURP (2019). Bula. Available at: https://uploads.consultaremedios.com.br/drug_leaflet/Bula-Furp-Sulfadiazina-Paciente-Consulta-Remedios.pdf?1619635730. (Accessed 22 december 2023).

SULFAMETOXAZOL: Suspensão oral. Responsável técnico Gidel Soares. São Paulo: FURP, 2019. Bula. Disponível em: https://uploads.consultaremedios.com.br/drug_leaflet/Bula-Furp-Sulfadiazina-Paciente-Consulta-Remedios.pdf?1619635730. Acesso em: 22 nov. 2021.

SUN, K.; SUN, Y.; GAO, B.; XU, H.; WU, J. Effect of cation type in mixed Ca-Na systems on transport of sulfonamide antibiotics in saturated limestone porous media. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, p. 11170-11178, 2019. DOI: 10.1007/s11356-019-04561-z

SUN, K.; SHI, Y.; WANG, X.; LI, Z. Sorption and retention of diclofenac on zeolite in the presence of cationic surfactante. **Journal of Hazardous Materials**, v. 323, p. 584-592, 2017.

SPAHR, S.; TEIXIDÓ, M.; GALL, S. S.; PRITCHARD, J. C.; HAGEMANN, N.; HELMREICH, B.; LUTHY, R. G. Performance of biochars for the elimination of trace organic contaminants and metals from urban stormwater. **Environmental Science Water Research & Technology**, v. 8, p. 1287 – 1299, 2022. DOI: 10.1039/d1ew00857a

SRINIVASAN, P.; SARMAH, A. K. Assessing the sorption and leaching behaviour of three sulfonamides in pasture soils through batch and column studies. **Science of The Total Environment**, v. 493, p. 535-543, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.06.034>

STYLIANOU, M.; CHRISTOU, A.; DALIAS, P.; POLYCARPOU, P.; MICHAEL, C.; AGAPIOU, A.; PAPANASTASIOU, P.; FATTA-KASSINOS, D. Physicochemical and structural characterization of biochar derived from the pyrolysis of biosolids, cattle manure and spent coffee grounds. **Journal of the Energy Institute**, v. 93, n. 5, p. 2063-2073, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2020.05.002>

TAMHANKAR, A. J.; STALSBY LUNDBORG, C. Antimicrobials and antimicrobial resistance in the environment and its remediation: a global one health perspective **Int. J. Environ. Res. Publ. Health**, v. 16, n. 23, 2019.

TANG, S.; LIANG, J.; GONG, J.; SONG, B.; YANG, Z.; FANG, S.; ZHANG, P.; CAO, W.; LI, J.; LUO, Y. The effects of biochar/compost for adsorption behaviors of sulfamethoxazole in amended wetland soil. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, p. 49289-49301, 2021. DOI: 10.1007/s11356-021-13959-7

TAVARES, T. M.; CARVALHO, F. M. Avaliação da exposição de populações humanas a metais pesados no ambiente: Exemplos do Recôncavo Baiano. **Química Nova**, v. 15, p. 147-153, 1992.

TEUTSCHEROVA, N.; LOJKA, B.; HOUŠKA, J.; MASAGUER, A.; BENITO, M.; VAZQUEZ, E. Application of holm oak biochar alters dynamics of enzymatic and microbial activity in two contrasting Mediterranean soils. **European Journal of Soil Biology**, v. 88, p. 15–26, 2018.

THAKUR, A. K.; VITHANAGE, M.; DAS, D. B.; KUMAR, M. A review on design, material selection, mechanism, and modelling of permeable reactive barrier for community-scale groundwater treatment. **Environmental Technology & Innovation**, v. 19, p. 1-20, 2020.

TORIDE, N.; LEIJ, F. J.; VAN GENUCHTEN, M. T. **The CXTFIT Code for Estimating Transport Parameters from Laboratory or Field Tracer Experiments**. U.S. Salinity Laboratory, USDA, ARS, Riverside, California, 1999.

TORREGROSA, M.; SCHWARZ, A.; NANCUCHEO, I.; BALLADARES, E. Evaluation of the bio-protection mechanism in diffusive exchange permeable reactive barriers for the treatment of acid mine drainage. **Science of Total Environment**, v. 655, p. 374–383, 2019.

TROIS, C.; CIBATI, A. South African sands as a low cost alternative solution for arsenic removal from industrial effluents in permeable reactive barriers: Column tests. **Chem. Eng. Journal**. v. 259, p. 981–989, 2015.

UCHIMIYA, M.; WARTELLE, L. H.; KLASSON, K. T.; FORTIER, C. A.; LIMA, I. M. Influence of Pyrolysis Temperature on Biochar Property and Function as a Heavy Metal Sorbent in Soil. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 59, n. 6, p. 2501–2510, 2011.

VAN GENUCHTEN, M. T.; SIMUNEK, J.; LEIJ, F. J.; TORIDE, N.; SEJNA M. STANMOD: model use, calibration, and validation. **Transactions of the ASABE**, v. 55, p. 1353-1366, 2012.

VEIGA, P. A. S.; SCHULTZ, J.; MATOS, T. T. S.; FORNARI, M. R.; COSTA, T. G.; MEURER, L.; MANGRICH, A. S. Production of high-performance biochar using a simple and low-cost method: optimization of pyrolysis parameters and evaluation for water treatment. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 148, p. 1-12, 2020.

VEIGA, T. R. L. A.; LIMA, J. T.; DESSIMONI, A. L. A.; PEGO, M. F. F.; SOARES, J. R.; TRUGILHO, P. F. Different plant biomass characterizations for biochar production. **Cerne**, v. 23, n. 4, p. 529-536, 2017. DOI: 10.1590/01047760201723042373

VITHANAGE, M.; RAJAPAKSHA, A. U.; ZHANG, M.; THIELE-BRUHN, S.; LEE, S. S.; OK, Y. S. Acid-activated biochar increased sulfamethazine retention in soils, **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, p. 2175-2186, 2015.

WANG, X.; LI, X.; LIU, G.; HE, Y.; CHEN, C.; LIU, X.; LI, G.; GU, Y. ZHAO, Y. Mixed heavy metals removal from wastewater by discarded mushroom-stick biochar: adsorption properties and mechanisms. **Environmental Science: Processes & Impacts**, v. 20, n. 5, p. 1-26, 2019.

WANG, Y.; ZHANG, Y.; LI, S.; ZHONG, W.; WEI, W. Enhanced methylene blue adsorption onto activated reed-derived biochar by tannic acid. **Journal of Molecular Liquids**, v. 268, p. 658–666, 2018.

XU, D.; XIE, Y.; LI, J. Toxic effects and molecular mechanisms of sulfamethoxazole on *Scenedesmus obliquus*. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 232, p. 1-9, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2022.113258>

YAN, J.; ZUO, X.; YANG, S.; CHEN, R.; CAI, T.; DING, D. Evaluation of potassium ferrate activated biochar for the simultaneous adsorption of copper and sulfadiazine: Competitive versus synergistic. **Journal of Hazardous Materials**, v. 424, p. 1-12, 2022. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2021.127435

YANEVA, Z.; KOUMANOVA, B. Comparative modelling of mono- and dinitrophenols sorption on yellow bentonite from aqueous solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 293, n. 2, p. 303-311, 2006. DOI: 10.1016/j.jcis.2005.06.069

YAZIZ, M. I.; GUNTING, H.; SAPARI, N.; GHAZALI, A. W. Variations in rainwater quality from roof catchments. **Water Research**, v. 23, n. 6, p. 761-765, 1989.

YIN, F.; LIN, S.; ZHOU, X.; DONG, H.; ZHAN, Y. Fate of antibiotics during membrane separation followed by physical-chemical treatment processes. **Sci. Total Environ.**, v. 759, p. 1-8, 2021.

ZENG, X. Y.; WANG, Y.; LI, R. X.; CAO, H. L.; LI, Y. F.; LÜ, J. Impacts of temperatures and phosphoric-acid modification to the physicochemical properties of biochar for excellent sulfadiazine adsorption. **Biochar**, v. 4, n. 14 p. 1-14, 2022. DOI: 10.1007/s42773-022-00143-

ZHANG, H.; XU, S.; LIN, Q. Influence of metal cation and surface iron oxide on the transport of sulfadiazine in saturated porous media. **Science of the Total Environment**, v. 758, p. 1-9, 2021. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.143621

ZHANG, S.; DONG, Y.; YANG, Z.; YANG, W.; WU, J.; DONG, C. Adsorption of pharmaceuticals on chitosan-based magnetic composite particles with core-brush topology. **Chemical Engineering Journal**, v. 304, p. 325-334, 2016.

ZHANG, W.; GUO, Y.; PAN, Z.; LI, Y.; ZENG, H. Remediation of a uranium-contaminated groundwater using the permeable reactive barrier technique coupled with hydroxyapatite-coated quartz sands. In: *Environ-Fresenius Environmental Bulletin*. p. 2703, 2018.

ZHANG, X-X.; ZHANG T.; FANG, H. H. P. Antibiotic resistance genes in water environment. **Appl. Microbiol. Biotechnol.**, v. 82, p. 397–414, 2009.

ZHANG, X.; ZHANG, Y.; NGO, H. H.; GUO, W.; WEN, H.; ZHANG, D.; LI, C.; QI, L. Characterization and sulfonamide antibiotics adsorption capacity of spent coffee grounds based biochar and hydrochar. **Science of The Total Environment**, v. 710, n. 10, p. 1-10, 2020.

ZHANG, Y.; LI, M.; CHANG, F.; YI, M.; GE, H.; FU, J.; DANG, C. The distinct resistance mechanisms of cyanobacteria and green algae to sulfamethoxazole and its implications for environmental risk assessment. **Science of The Total Environment**, v. 854, p. 1-12, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.158723>

ZHAO, P.; WU, Y.; YU, F. Experimental Data and Modeling the Adsorption-Desorption and Mobility Behavior of Ciprofloxacin in Sandy Silt Soil. **Water**, v. 14, n. 11, p. 1-15, 2022. <https://doi.org/10.3390/w14111728>

ZHENG, Y.; WANG, B.; WESTER, A. E.; CHEN, J.; HE, F.; CHEN, H.; GAO, B. Reclaiming phosphorus from secondary treated municipal wastewater with engineered biochar. **Chemical Engineering Journal**, v. 362, p. 460-468, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.01.036>

ZHENG, H.; WANG, Z.; ZHAO, J.; HERBERT, S.; XING, B. Sorption of antibiotic sulfamethoxazole varies with biochars produced at different temperatures. **Environmental Pollution**, v. 181, p. 60-67, 2013.

ZHOU, J.; YUN, X.; WANG, J.; LI, Q.; WANG, Y.; ZHANG, W.; FAN, Z. Biological toxicity of sulfamethoxazole in aquatic ecosystem on adult zebrafish (*Danio rerio*). **Scientific Reports**, v. 14, p. 1-17, 2024. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-59971-y>

ZHOU, Y.; LIU, X.; XIANG, Y.; WANG, P.; ZHANG, J.; ZHANG, F.; WEI, J.; LUO, L.; LEI, M.; TANG, L. Modification of biochar derived from sawdust and its application in removal of tetracycline and copper from aqueous solution: adsorption mechanism and modelling. **Bioresource Technology**, v. 245, p. 266-273, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.08.178>

ZHU, D.; CHANG, Y. J. Urban water security assessment in the context of sustainability and urban water management transitions: An empirical study in Shanghai. **Journal of Cleaner Production**, v. 275, p. 1-13, 2020.

ZUNGU, V.; HADEBE, L.; MPUNGOSE, P.; HAMZA, I.; AMAKU, J.; GUMBI, B. Fabrication of Biochar Materials from Biowaste Coffee Grounds and Assessment of Its Adsorbent Efficiency for Remediation of Water-Soluble Pharmaceuticals. **Sustainability**, v. 14, p. 1-16, 2022. DOI: 10.3390/su14052931