



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



DIOGO CÉSAR AUGUSTO PEREIRA DE VASCONCELOS

**EFICIÊNCIA DO BIOCHAR DA BORRA DO CAFÉ E DA ZEÓLITA NA
ADSORÇÃO DE DICLOFENACO**

**RECIFE
2024**

DIOGO CÉSAR AUGUSTO PEREIRA DE VASCONCELOS

**EFICIÊNCIA DO BIOCHAR DA BORRA DO CAFÉ E DA ZEÓLITA NA
ADSORÇÃO DE DICLOFENACO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós - Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Tecnologias Energéticas e Nucleares.
Área de concentração: Aplicações de Radioisótopos na Agricultura e Meio-Ambiente

Orientador: Dr. Antônio Celso Dantas Antonino

Co-orientadora: Dra. Manuella Virginia Salgueiro Gondim

**RECIFE
2024**

.Catalogação de Publicação na Fonte. UFPE - Biblioteca Central

Vasconcelos, Diogo César Augusto Pereira de.

Eficiência do biochar da borra do café e da zeólita na adsorção de diclofenaco / Diogo César Augusto Pereira de Vasconcelos. - Recife, 2024.

63f.: il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares, 2024.

Orientação: Antônio Celso Dantas Antonino.

Coorientação: Manuella Virginia Salgueiro Gondim.

1. Biocarvão; 2. Contaminante emergentes; 3. Adsorventes alternativos. I. Antonino, Antônio Celso Dantas. II. Gondim, Manuella Virginia Salgueiro. III. Título.

UFPE-Biblioteca Central

DIOGO CÉSAR AUGUSTO PEREIRA DE VASCONCELOS

**EFICIÊNCIA DO BIOCHAR DA BORRA DO CAFÉ E DA ZEÓLITA NA
ADSORÇÃO DE DICLOFENACO**

Dissertação Apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares da Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociência - CTG, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Tecnologias Energéticas e Nucleares. Área de Concentração: Aplicações de Radioisótopos na Agricultura e Meio-Ambiente.

Aprovado em: 24/07/2024

BANCA EXAMINADORA

Documento assinado digitalmente
 **MARCUS METRI CORREA**
Data: 23/09/2024 15:40:20-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

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

Documento assinado digitalmente
 **SEVERINO MARTINS DOS SANTOS NETO**
Data: 23/09/2024 13:39:49-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Dr. Severino Martins dos Santos Neto (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco - UFPE

Documento assinado digitalmente
 **YAICEL GE PROENZA**
Data: 23/09/2024 16:13:14-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Dr. Yaicel Gé Proenza (Examinador Externo)
Universidade Federal de Pernambuco - UFPE

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus, pela força, saúde e sabedoria que me permitiram concluir esta etapa da minha vida.

Ao meu orientador, Professor Dr. Antônio Antonino, pela orientação, paciência e por compartilhar seu vasto conhecimento durante este período. Seu apoio foi fundamental para a realização deste trabalho.

À minha co-orientadora, Profa. Dra. Manuella Gondim, pela assistência, sugestões valiosas e dedicação ao longo do desenvolvimento desta dissertação.

Aos meus pais, Surama e Carlos, aos meus irmãos, Carlos e Apolo, por seu amor incondicional, apoio e incentivo ao longo de toda a minha jornada acadêmica. Vocês foram e sempre serão meu alicerce.

Aos meus familiares, avós, tios e tias, primos e primas, por suas palavras de encorajamento e apoio constantes.

Aos colegas e funcionários do Departamento de Energia Nuclear (DEN), pela colaboração e pela amizade construída ao longo desses anos. Em especial, agradeço aos meus colegas, Prof. Dr. Marcus Metri, Dr. Marco Holanda e Prof. Dr. Edevaldo Alves por todos os momentos de aprendizado e companheirismo.

Ao Professor Dr. Gauss Cordeiro, por me apresentar ao orientador e contribuir para o início desta importante jornada.

À Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), por proporcionar um ambiente acadêmico de excelência, e a todos os professores e funcionários que contribuíram direta ou indiretamente para a minha formação

Ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares (PROTEN), por todo o suporte acadêmico e administrativo oferecido durante o curso.

Aos amigos, que sempre estiveram ao meu lado, oferecendo palavras de incentivo e compreensão nos momentos mais desafiadores.

A todos, meu sincero agradecimento. Sem vocês, esta conquista não seria possível.

" Como é feliz o homem que acha a sabedoria, o homem que obtém entendimento, pois a sabedoria é mais proveitosa do que a prata e rende mais do que o ouro"

(Provérbios 3:13-14)

RESUMO

A contaminação de águas superficiais e subterrâneas por compostos químicos, como fármacos, é uma preocupação ambiental devido à persistência desses contaminantes em meio aquoso e à ineficiência dos sistemas convencionais de tratamento. Este estudo avaliou a eficiência do biochar derivado da borra de café e da zeólita na adsorção do diclofenaco, um anti-inflamatório amplamente utilizado. Montou-se um sistema de transporte de solutos em condições controladas, composto por bomba peristáltica, coletor de frações e colunas de vidro contendo uma camada de 5 cm de areia e o material adsorvente (biochar ou zeólita). Utilizou-se KBr como traçador, com suas concentrações determinadas por um leitor de íons, enquanto as concentrações de diclofenaco foram analisadas por cromatografia líquida de alta eficiência. Os parâmetros de interação e transporte do diclofenaco foram estimados utilizando os modelos matemáticos de convecção-dispersão (CDE), convecção-dispersão com duas regiões de água, móvel e imóvel (CDE-MIM), e convecção-dispersão com dois sítios de sorção (CDE-2S). Os resultados indicaram que os valores do fator de retardo (R) para o traçador KBr variaram entre 1,0 e 1,42 nas colunas de biochar da borra de café, e entre 1,42 e 1,46 nas colunas de zeólita, indicando interação limitada com ambos os materiais. Os números de Péclet (Pe) revelaram que o transporte do KBr e do diclofenaco foi predominantemente convectivo em todas as colunas. Para o diclofenaco, observou-se um aumento significativo nos valores de R nas colunas de biochar (899,3%, 1766% e 664% para as colunas 1, 2 e 3, respectivamente, em comparação com o KBr), evidenciando uma forte interação com o biochar. O biochar se adequou de forma semelhante aos modelos CDE-MIM e CDE-2S. Por outro lado, a zeólita se adequou ao modelo CDE, indicando um comportamento semelhante ao traçador, enquanto os modelos CDE-MIM e CDE-2S não apresentaram resultados satisfatórios para a zeólita. A recuperação parcial do diclofenaco nas alíquotas coletadas foi de 59%, 44,6% e 71,3% para as colunas de biochar, e de 86,8%, 94,1% e 100% nas colunas de zeólita. O biochar demonstrou eficiência superior na adsorção do diclofenaco, especialmente nas colunas 1 e 2, comparado à zeólita.

Palavras-chave: biocarvão; contaminante emergentes; adsorventes alternativos;

ABSTRACT

The contamination of surface and groundwater by chemical compounds, such as pharmaceuticals, is an environmental concern due to the persistence of these contaminants in aqueous environments and the inefficiency of conventional treatment systems. This study evaluated the efficiency of biochar derived from coffee grounds and zeolite in adsorbing diclofenac, a widely used anti-inflammatory drug. A solute transport system was set up under controlled conditions, consisting of a peristaltic pump, fraction collector, and glass columns filled with a 5 cm layer of sand and the adsorbent material (biochar or zeolite). KBr was used as a tracer, with concentrations determined using an ion reader, while diclofenac concentrations were analyzed by high-performance liquid chromatography. The interaction and transport parameters of diclofenac were estimated using mathematical models of convection-dispersion (CDE), convection-dispersion with two water regions, mobile and immobile (CDE-MIM), and convection-dispersion with two sorption sites (CDE-2S). The results indicated that retardation factor (R) values for the KBr tracer ranged from 1.0 to 1.42 in coffee ground biochar columns, and from 1.42 to 1.46 in zeolite columns, indicating limited interaction with both materials. The Péclet numbers (Pe) revealed that the transport of both KBr and diclofenac was predominantly convective in all columns. For diclofenac, a significant increase in R values was observed in the biochar columns (899.3%, 1766%, and 664% for columns 1, 2, and 3, respectively, compared to KBr), evidencing a strong interaction with biochar. The biochar showed similar fitting for both the CDE-MIM and CDE-2S models. Conversely, zeolite fitted the CDE model, indicating a behavior similar to the tracer, while the CDE-MIM and CDE-2S models did not yield satisfactory results for zeolite. The partial recovery of diclofenac in the collected aliquots was 59%, 44.6%, and 71.3% for the biochar columns, and 86.8%, 94.1%, and 100% for the zeolite columns. The biochar demonstrated superior efficiency in the adsorption of diclofenac, particularly in columns 1 and 2, compared to zeolite.

Keywords: biochar; emerging contaminants; alternative adsorbents.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura química do diclofenaco padrão -----	20
Figura 2 - Bomba Peristáltica Ismatec Reglo ICC 4 Canais -----	32
Figura 3 - Colunas de Filtração de Acrílico Cytiva XK26 -----	33
Figura 4 - Balanças de precisão Shimadzu modelo BL3200H -----	33
Figura 5 - Leitor de íons Thermo Scientific - Orion Star A214 -----	34
Figura 6 - Cromatografia Líquida de Alta Eficiência - HPLC Waters -----	35
Figura 7 - Coletor de frações Spectrum CF-2 Fraction Collector -----	35
Figura 8 - Injeção do KBr (3,57 g/L) em colunas de biochar -----	37
Figura 9 - Curva de eluição do KBr na coluna 1 de biochar, ajustada ao modelo CDE.-----	41
Figura 10 - Curva de eluição do KBr na coluna 2 de biochar, ajustada ao modelo CDE.-----	42
Figura 11 - Curva de eluição do KBr na coluna 3 de biochar, ajustada ao modelo CDE.-----	42
Figura 12 - Curva de eluição do KBr na coluna 1 de zeólita, ajustada ao modelo CDE.-----	42
Figura 13 - Curva de eluição do KBr na coluna 2 de zeólita, ajustada ao modelo CDE.-----	43
Figura 14 - Curva de eluição do KBr na coluna 3 de zeólita, ajustada ao modelo CDE.-----	43
Figura 15 - Curva de eluição do diclofenaco na coluna 1 de biochar, ajustada aos modelos CDE de dois sítios de sorção e CDE-MIM.-----	48
Figura 16 - Curva de eluição do diclofenaco na coluna 2 de biochar, ajustada aos modelos CDE de dois sítios de sorção e CDE-MIM.-----	48

Figura 17 - Curva de eluição do diclofenaco na coluna 3 de biochar, ajustada aos modelos CDE de dois sítios de sorção e CDE-MIM.-----	49
Figura 18 - Curva de eluição do diclofenaco na coluna 1 de zeólita, ajustada aos modelos CDE de dois sítios de sorção e CDE-MIM.-----	49
Figura 19 - Curva de eluição do diclofenaco na coluna 2 de zeólita, ajustada aos modelos CDE de dois sítios de sorção e CDE-MIM.-----	50
Figura 20 - Curva de eluição do diclofenaco na coluna 3 de zeólita, ajustada aos modelos CDE de dois sítios de sorção e CDE-MIM.-----	50

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros experimentais para os ensaios de deslocamento miscível para o traçador KBr no Biochar da borra do café e na zeólita -----	39
Tabela 2 - Parâmetros hidrodispersivos obtidos pelo ajuste ao modelo CDE, a partir dos ensaios de deslocamento miscível da solução de KBr -----	40
Tabela 3 - Parâmetros hidrodispersivos obtidos pelo ajuste ao modelo CDE com dois sítios de sorção, a partir dos ensaios de deslocamento miscível do Diclofenaco em meio ao Biochar da borra do café e da zeólita -----	44
Tabela 4 - Parâmetros hidrodispersivos obtidos pelo ajuste ao modelo CDE-MIM, a partir dos ensaios de deslocamento miscível do Diclofenaco em meio ao Biochar da borra do café e da zeólita. -----	44
Tabela 5 - Parâmetros hidrodispersivos obtidos pelo ajuste ao modelo CDE, a partir dos ensaios de deslocamento miscível da solução de DCF em meio a zeólita.-----	47

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AINEs	Anti-Inflamatórios Não Esteroidais
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
Br	Brometo
BRPs	Barreiras Reativas Permeáveis
CDE	Modelos Convecção-Dispersão
CDE-MIM	Modelo de Convecção - Dispersão a duas frações de água
CDE-2S	Modelo de Convecção - Dispersão com dois sítios de sorção
COVID-19	Coronavírus Disease 2019
COX-1	Enzima Ciclooxygenase-1
COX-2	Enzima Ciclooxygenase-2
DCF	Diclofenaco
DDT	Dicloro-Difenil-Tricloroetano
ETA	Estações de Tratamento de Água
ETEs	Estações de Tratamento de Esgoto
Fe	Ferro
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
KBr	Brometo de Potássio
MIP	Medicamentos Isentos de Prescrição
Mn	Manganês
ONU	Organização das Nações Unidas
PNUMA	Programa das Nações Unidas pelo Meio Ambiente

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVOS	17
2.1 Objetivo geral	17
2.2 Objetivos específicos	17
3. REVISÃO DA LITERATURA	18
3.1 Contaminantes Emergentes	18
3.2 Barreiras Reativas Permeáveis	21
3.3 Adsorventes Alternativos	22
3.4 Transporte de Solutos em Meio Poroso	26
3.4.1 Modelo de Convecção-Dispersão (CDE)	26
3.4.2 Modelo de Convecção - Dispersão a Duas Frações de Água (CDE-MIM)	29
3.4.3 Modelo de Convecção - Dispersão a Dois Sítios de Sorção	30
4 MATERIAL E MÉTODOS	31
4.1 Materiais Utilizados	31
4.2 Métodos Utilizados	36
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
5.1 Ensaio do KBr nas colunas de biochar e nas colunas de zeólita.	39
5.2 Interação do diclofenaco com os meios porosos (Biochar e zeólita)	43
6. CONCLUSÃO	51
7. REFERÊNCIAS	52

1 INTRODUÇÃO

O direito à água limpa e segura, assim como o direito ao saneamento, são direitos humanos essenciais para o pleno gozo da vida e são reconhecidos pela Organização das Nações Unidas (ONU) por meio de sua Resolução n° 64/292 (ONU, 2010). No entanto, observa-se um aumento na contaminação dos ambientes aquáticos, como rios, lagos e reservatórios, por contaminantes emergentes nas últimas décadas, devido à expansão das indústrias, dos centros urbanos, da agricultura e da pecuária.

Os contaminantes emergentes (CE) são assim chamados porque constituem uma classe relativamente nova de poluentes e têm ganhado cada vez mais atenção devido à significativa ameaça e efeito sobre o meio ambiente (Kollarahithlu; Balakrishnan, 2021). Entre os contaminantes emergentes, destacam-se os produtos farmacêuticos. Esses produtos são utilizados para promover a saúde e proteger seres humanos e animais contra doenças infecciosas (Cao *et al.*, 2019; Xu *et al.*, 2021), além de serem usados na pecuária como indutores de crescimento (Sarmah; Meyer; Boxall, 2006). Todavia, a presença de produtos farmacêuticos no meio ambiente, tem-se tornado uma preocupação mundial, pois além de causar a contaminação dos recursos hídricos (Sundararaman *et al.*, 2022), a exposição contínua a baixos níveis de fármacos pode promover resistência antimicrobiana. Esses compostos também podem interferir em processos biológicos essenciais de plantas e animais, causando efeitos tóxicos, como alterações hormonais, danos ao DNA, e mortalidade em espécies sensíveis (Silva *et al.*, 2023).

O Brasil está entre os maiores consumidores de produtos farmacêuticos do mundo (Aragão *et al.*, 2020), o que contribui para a detecção de diversos princípios farmacêuticos ativos no meio ambiente (Marson *et al.*, 2022). O fármaco selecionado como objeto de análise no presente estudo foi o anti-inflamatório diclofenaco, devido ao elevado grau de toxicidade, sua ampla utilização e comercialização entre as farmácias e hospitais de todo o país, e conseqüentemente pelo seu elevado consumo.

O diclofenaco é comumente utilizado no tratamento de diversas infecções e no tratamento da dor em seres humanos e em animais (Geller *et al.*, 2012). Derivado do ácido fenilacético exerce a sua ação através da diminuição na formação dos

precursores da síntese de prostaglandinas, inibindo reversivelmente as enzimas ciclooxigenase-1 (COX-1) e a ciclooxigenase-2 (COX-2) (Gan, 2010; Gamarra *et al.*, 2015). Estudos indicam que a automedicação e o uso indiscriminado de anti-inflamatórios não esteroidais (AINEs) que inclui o diclofenaco são os principais responsáveis pela incidência de efeitos adversos em uma parcela da sociedade (Noronha *et al.*, 2021, Minilo *et al.*, 2023). Ademais, a contaminação de águas superficiais e subterrâneas por resíduos farmacêuticos, incluindo o diclofenaco, tornou-se uma questão ambiental crítica. A excreção pelo organismo na forma não metabolizada ou como metabólitos ativos na água afeta a vida aquática e pode entrar na cadeia alimentar, tendo potenciais consequências negativas para a biodiversidade e a saúde humana (Reis Filho *et al.*, 2007; Chapman, 2006; Petrović *et al.*, 2005; Silva *et al.*, 2023).

A existência de fármacos em amostras das estações de tratamento de água (ETA) representa, atualmente, um desafio às companhias de saneamento de todo o mundo, e avaliações criteriosas vêm sendo realizadas sobre os limites seguros de concentrações de fármacos na água potável, a fim de estabelecer diretrizes e regulamentações que protejam a saúde humana e os ecossistemas naturais dos efeitos indesejáveis dessas substâncias (Borges, 2016). Em 2010, o Programa das Nações Unidas pelo Meio Ambiente (PNUMA), no objetivo de resguardar o direito humano de água segura para todos, fez um apelo à comunidade mundial para que direcionem seus estudos para o desenvolvimento e aprimoramento de novas tecnologias de remoção dos contaminantes emergentes (Corcoran *et al.*, 2010; Borges, 2016).

No entanto, mesmo com o apelo da ONU e as modernas tecnologias de tratamento adotadas nas estações de tratamento de esgoto (ETE), os compostos farmacêuticos ativos não são totalmente eliminados e os efluentes ainda contêm essas substâncias (Ghiselli, 2006; Gamarra *et al.*, 2015). Desta forma, é crucial desenvolver métodos que sejam eficazes na remoção desses contaminantes.

Uma tecnologia promissora é o uso de barreiras reativas permeáveis que possibilite reter contaminantes em materiais específicos, permitindo o tratamento de efluentes de maneira mais eficiente. Com isso, a adsorção surge como um método alternativo de baixo custo, alta eficiência e ecologicamente correto para o tratamento de efluentes. As indústrias vêm aplicando cada vez mais esse método para reduzir a

concentração de poluentes orgânicos e inorgânicos presentes em seus efluentes. O processo de adsorção se baseia na transferência do composto de uma fase fluida para uma fase sólida e a tecnologia é associada a altas taxas de remoção e baixo custo operacional (Nunes, 2023).

Diante deste cenário, torna-se necessário estudos sobre materiais adsorventes alternativos viáveis para remoção desse poluente em solução aquosa. Estes materiais precisam apresentar baixo custo, serem largamente disponíveis no ambiente ou serem facilmente produzidos, além de causarem pouco ou nenhum efeito adverso no meio ambiente, não requerendo insumos químicos e não produzindo resíduos durante sua utilização. Borges *et al.* (2016) observaram que o uso de filtros de carvão ativado de casca de coco granular associado a microrganismos é uma alternativa eficaz para remoção de fármacos.

Do mesmo modo, alguns trabalhos vêm estudando a utilização de biochar como filtro na remoção dos fármacos (Schillo, 2020; Carvalho *et al.*, 2021; Xie, 2023). Com esse propósito, a biomassa estudada é transformada em biocarvão, entretanto, previamente é importante realizar uma seleção de precursores, pois cada biomassa possui composição diferente, reagindo de forma diferente quando carbonizada. A biomassa ou matéria-prima da madeira de eucalipto, proveniente ou não de resíduos, assim como a casca de café tem demonstrado potencial para utilização como biochar (Veiga *et al.*, 2017; Carvalho *et al.*, 2021). Schillo (2020) observou em estudo utilizando biochar obtido da folha de mandioca como tendo excelente potencial para a adsorção do diclofenaco em solução aquosa.

Do mesmo modo, as zeólitas são materiais minerais comumente utilizados no tratamento de água e efluentes, especialmente para a indústria. Conhecida por sua estrutura porosa que permite a adsorção seletiva de íons e moléculas. Essa capacidade torna a zeólita valiosa em aplicações que vão desde a purificação de água e a remoção de poluentes até o uso em catálise e amaciamento de água em detergentes. Elas atuam como meios filtrantes, retirando substâncias indesejadas e tornando a água adequada para processos industriais, para consumo humano ou para o agronegócio (Fugaro, Izidoro, Almeida, 2005).

Nesse contexto, o presente estudo se concentra na avaliação do biochar e zeólita como materiais adsorventes alternativos, para serem utilizados como

materiais reativos em camadas filtrantes para a remoção de diclofenaco em estações de tratamento de água e esgoto doméstico.

2 OBJETIVOS

2.1 Geral:

Avaliar a eficiência de adsorção do anti-inflamatório diclofenaco em solução aquosa através da sorção em amostras de biochar, produzidos a partir da borra de café, e amostras do mineral zeólita, em colunas de areia em regime permanente, em condições saturadas e controladas de laboratório.

2.2 Específicos:

- Determinar os parâmetros de transporte coeficiente de dispersão hidrodinâmica (D) e fator de retardo (R) do diclofenaco com biochar e zeólita pelos modelos convecção-dispersão (CDE), convecção-dispersão a duas regiões de água, móvel e imóvel (CDE-MIM) e convecção-dispersão à dois sítios de sorção (CDE-2S);
- Analisar os ajustes das curvas de eluição aos modelos estudados;
- Descrever os mecanismos envolvidos nas interações do diclofenaco com o biochar e zeólita, em colunas de areia, em condições saturadas.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Contaminantes Emergentes

A escritora Rachel Carson em seu livro “Silent Spring” (Primavera Silenciosa) de 1962, pode ser atribuída como sendo a primeira referência aos contaminantes emergentes. Ela mostrou, de forma convincente, que o uso generalizado do Dicloro-Difenil-Tricloroetano (DDT), para eliminar mosquitos e outras pragas, levou à morte e ao desaparecimento de muitas aves. O DDT começou a ser utilizado na Segunda Guerra Mundial e se tornou um dos mais conhecidos inseticidas, de baixo custo, utilizado para eliminar insetos e combater as doenças transmitidas por eles, como a malária, tifo e febre amarela. O DDT era usado também por fazendeiros para controlar pestes agrícolas. À época, Carson foi fortemente criticada por ousar desafiar todos os benefícios para a sociedade decorrentes do uso de pesticidas em geral e, mais especificamente, do DDT. Em 1998, após vários estudos, o uso de DDT foi proibido no Brasil devido aos riscos envolvidos (Sauvé; Desrosiers, 2014).

Dentre os poluentes emergentes químicos, podemos citar: defensivo agrícola, fármacos, hormônios naturais e sintéticos, produtos de higiene pessoal, químicos industriais, entre outros. Os fármacos, tais como, analgésicos, anti-inflamatório e antibióticos, constituem um grupo particular de poluentes, devido à crescente frequência e concentração desses produtos e de seus metabólitos na água, nos sedimentos e nos organismos aquáticos (Fent; Weston; Caminada, 2006; Gavrilescu *et al.*, 2015).

Os fármacos podem contaminar o meio ambiente por fontes pontuais ou difusas. Quando são descartados no ambiente por fontes pontuais, usualmente eles contaminam os corpos d’água ao serem excretados e/ou descartados diretamente na rede de esgoto doméstico, ao serem dispostos em aterros sanitários por meio do chorume, e em áreas de aquicultura (Baudisch *et al.*, 2022).

Ainda que se apresentem em concentrações extremamente baixas, da ordem de micrograma a picograma por litro, esses contaminantes emergentes possuem elevada estabilidade em águas, podendo se acumular no longo prazo e causar prejuízos ao ambiente e à saúde pública por exposição crônica (Montagner; Vidal; Acayaba, 2017; Falda; Assunção; Kuroda, 2023).

Montagner, Vidal e Acayaba (2017) realizaram uma revisão da literatura acerca da visão geográfica, no Brasil, sobre o cenário dos contaminantes

emergentes. Os autores observaram os dados de ocorrência de diferentes classes de compostos em diferentes matrizes ambientais em 11 dos 26 estados brasileiros e no Distrito Federal. A Região Sudeste foi a que apresentou o maior número de estudos considerando todas as matrizes com 62% dos trabalhos publicados, seguida pelas regiões Sul (16%), Centro-Oeste (13%), Nordeste (7%) e Norte (2%). O estudo bibliométrico demonstra que o foco das pesquisas está nas regiões mais densamente urbanizadas e com elevado índice de industrialização, ou seja, um dos cenários mais críticos quando se considera os impactos da atividade antrópica ao ambiente e, conseqüentemente, a contaminação pelos compostos de preocupação emergente.

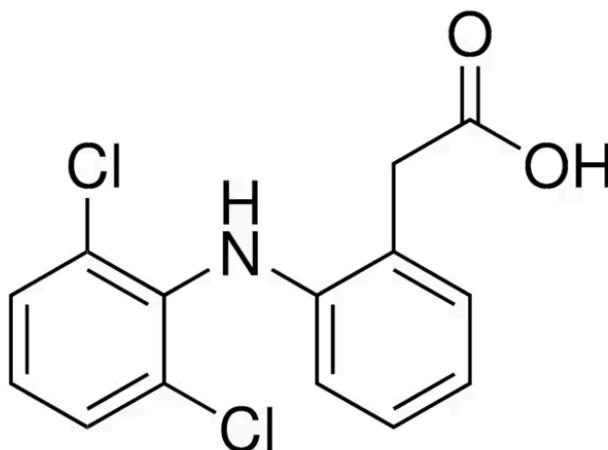
A participação dos medicamentos isentos de prescrição (MIP) no Brasil, é representada por 29,3 % das vendas do mercado farmacêutico. Sendo regulamentada por meio da resolução nº 98 da Diretoria Colegiada da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) de 1º de agosto de 2016 e Instrução Normativa (IN) nº 11. Os medicamentos anti-inflamatórios que se enquadram nesta lista de MIP são apenas o naproxeno, ibuprofeno e cetoprofeno. O diclofenaco não faz parte desta lista. (Mota *et al.*, 2020).

Acuña *et al.* (2015) analisando, o período de 2010 a 2013, observou que o consumo anual global de diclofenaco foi em média de 1.443 ± 58 t. Países como a Índia, a China e o Brasil têm consumo anual maior que 60 toneladas. Quanto à distribuição do uso de diclofenaco por continentes, a Ásia foi responsável por 39,5% do consumo e a Europa por 28,7%, já o consumo médio mundial per capita foi de $0,33 \pm 0,29$ g por ano (Acuña *et al.*, 2015; Lonappan *et al.*, 2016). Nos últimos anos (2020-2022) o consumo de anti-inflamatórios não esteróides (AINEs) aumentou significativamente, especialmente para pacientes em tratamento para COVID-19 (Squinca *et al.*, 2022).

O naproxeno, ibuprofeno, cetoprofeno, aspirina e o diclofenaco pertencem à classe de fármacos AINEs. São utilizados no tratamento da dor aguda e crônica decorrente do processo inflamatório, osteoartrites, artrite reumatoide e distúrbios músculo-esqueléticos. Os efeitos terapêuticos dos AINEs decorrem principalmente da diminuição na formação dos precursores da síntese de prostaglandinas, inibindo reversivelmente as enzimas ciclooxigenase-1 (COX-1) e a ciclooxigenase-2 (COX-2) (Batlouni, 2010).

O diclofenaco (Figura 1) é derivado do ácido fenilacético, sendo largamente prescrito para o tratamento das doenças inflamatórias em seres humanos e em animais. A sua absorção é rápida por via oral, com picos de concentração plasmática entre 2 a 3 horas após a administração por via oral, são metabolizados principalmente pelo fígado em vários metabólitos fenólicos (3'-hidroxi-, 4'-hidroxi-, 5-hidroxi-, 4',5-hidroxi- e 3'-hidroxi4'-metoxi-diclofenaco). O 4'-hidroxiciclofenaco é o principal metabolito em seres humanos. Cerca de 60% da dose administrada é excretada na urina como conjugado glicurônico da molécula intacta e como metabólitos. Menos de 1% é excretado como substância inalterada. O restante da dose é eliminado como metabólitos através da bile nas fezes (Aguiar, 2009).

Figura 1 - Estrutura química do diclofenaco padrão



Fonte: Nortec Química (2008)

O diclofenaco, bem como os seus metabolitos são introduzidos no ambiente aquático pela sua presença na rede coletora de esgoto, lançamento de efluentes industriais e pelo descarte inadequado do medicamento. Os sistemas convencionais empregados para o tratamento de águas residuais e industriais não os removem completamente nas estações de tratamento de esgoto (ETEs). Aquino, Brandt e Chernicharo (2013) observaram que o diclofenaco passa praticamente incólume pelo sistema de lodo ativado, devido à baixa remoção por sorção e biodegradação. No pós-tratamento, foi detectada a presença de cerca de 30 a 70% da concentração inicial de diclofenaco. A eficiência média da remoção do diclofenaco por ETEs é de 34%, sendo a mínima de 0% e a máxima de 80% (Aguiar; Machado, 2022).

Ao permanecerem no efluente de ETEs podem atingir os corpos de água e estações de tratamento de água e se constituírem em ameaça à saúde humana e ambiental devido aos seus efeitos tóxicos crônicos. Ademais, a exposição ao diclofenaco, assim como aos seus metabólitos, propicia efeitos prejudiciais a diversos organismos como: algas, moluscos, peixes, dentre outros (Américo-Pinheiro *et al.*, 2017; Aguiar; Machado, 2022).

Além de ser um anti-inflamatório, o diclofenaco possui um pKa de 4,15, o que indica que em soluções aquosas com pH fisiológico (aproximadamente 7,4), a forma predominante é a ionizada, na forma de ânion diclofenaco (STUMM; MORGAN, 1996). A reatividade do diclofenaco é influenciada por seus grupos funcionais, que incluem um grupo carboxílico e dois átomos de cloro substituintes no anel aromático, contribuindo para sua capacidade de formar interações de Van der Waals, ligações de hidrogênio e interações iônicas com superfícies adsorventes (FENT; WESTON; CAMINADA, 2006). Essas características permitem que o diclofenaco interaja eficientemente com materiais como biochar e zeólita, o que é crucial para processos de adsorção em sistemas aquáticos. Em meio aquoso, os principais sítios de interação são os grupos carboxílicos e aromáticos, que facilitam a adsorção em materiais com características polares e apolares (WANG; WANG, 2018; TERNES *et al.*, 2003).

A contínua inserção dos fármacos no ambiente exige novas estratégias tecnológicas para auxiliar na remoção desses contaminantes das águas residuárias domésticas e industriais.

3.2 Barreiras Reativas Permeáveis (BRP)

Os resíduos farmacêuticos, quando deixados no solo de maneira indevida, podem alcançar as águas subterrâneas, formando plumas de contaminação, que, se não forem interceptadas e/ou remediadas, podem contaminar todo o volume do aquífero. Uma estratégia para a remediação de águas subterrâneas contaminadas é o isolamento da pluma com barreiras reativas permeáveis (BRPs). A técnica consiste na remediação da pluma de contaminação do lençol freático subterrâneo pelo lançamento de um material reativo no subsolo, direcionando o fluxo da pluma através do mesmo, promovendo ações que atenuam a carga do contaminante para uma forma ambientalmente aceitável. As BRPs são idealizadas para serem mais

permeáveis do que o aquífero em análise, a fim de que as águas subterrâneas possam fluir facilmente pela estrutura sem alterar significativamente a hidrologia (Santos *et al.* 2020).

Nas BRPs devem ser utilizados meios reativos compatíveis com o ambiente subterrâneo, não se caracterizando como fonte de contaminação por si só ou por causarem reações químicas adversas ou subprodutos, ao reagirem com os constituintes da pluma contaminante. Os meios reativos podem ser variados e atuar no contaminante por adsorção ou por reações de redox, onde há um aceptor e um doador de elétrons (Lourenço; Cardoso; Mateus, 2010). Entre eles, a adsorção em materiais de carbono é uma tecnologia bem estabelecida e eficaz, amplamente utilizada no tratamento de águas residuais, sendo o carvão ativado um adsorvente predominante para a remoção de baixas concentrações de poluentes devido à sua grande área superficial acessível e volume de poros, bem como à possibilidade de regeneração, por isso é considerado um adsorvente convencional (Ruiz *et al.*, 2010).

O carvão ativado é um material à base de carbono que se destaca pela sua elevada capacidade de adsorção de moléculas, tanto em fase líquida quanto gasosa. Essa característica é atribuída à sua alta porosidade, que é desenvolvida durante o processo de ativação. A ativação do carvão geralmente é realizada pela queima a temperaturas entre 800 °C a 1000 °C, em um ambiente de oxidação controlado (Fischer *et al.*, 2019). Diversos estudos têm demonstrado que a capacidade adsortiva do carvão ativado para um contaminante específico, depende de fatores intrínsecos ao adsorvente, resultantes, basicamente, da forma de ativação e do material de produção, tais como: volume, distribuição e tamanho dos poros, existência de grupos funcionais de superfície, pH e teor de cinzas (Ruiz *et al.*, 2010; Delgado *et al.*, 2012; Fukumoto; Kuroda, 2019). O carvão ativado pode ser produzido a partir de uma variedade de materiais carbonáceos, incluindo madeira, carvão, lignina e cascas de coco. O carvão é mais comumente usado como pó (carvão ativado em pó) ou em forma granular (carvão ativado granular).

Aliado ao elevado custo de produção do carvão ativado limitando a sua aplicação no tratamento de águas residuais, é um dos aspectos que impedem sua aplicação em larga escala. Portanto, há uma necessidade crescente na busca por adsorventes de baixo custo, renováveis, preferencialmente naturais e disponíveis localmente. Com esta finalidade diversas pesquisas são realizadas com o objetivo

de desenvolver técnicas de remoção de poluentes do ambiente, podendo-se destacar o baixo custo e a possibilidade de obter-se a completa degradação do poluente.

3.3 Adsorventes Alternativos

Diversos estudos têm se desenvolvido no intuito de analisar a viabilidade de adsorventes alternativos a partir de fontes naturais na remoção eficiente de produtos farmacêuticos em sistemas aquosos. Além disso, muitos desses adsorventes são provenientes do aproveitamento de resíduos agrícolas e agroindustriais. Dessa forma, contribuem para a diminuição do descarte inadequado desses resíduos e para a redução dos impactos ambientais. São resíduos de frutas, resíduos vegetais e plantas. Portanto, a utilização desses resíduos, principalmente de cascas de frutas, para eliminação de contaminantes presentes em efluentes aquosos, é uma alternativa com grande potencial e uso que apresenta diversas vantagens como materiais bioadsorventes de baixo custo, disponibilidade, capacidade de adsorção adequada, viabilidade de melhoria através de modificação química, suscetível à regeneração, degradabilidade levando a menos problemas na disposição final após adsorção (Cisneros *et al.*, 2017).

Toda matéria orgânica proveniente de animais ou plantas pode ser classificada como biomassa. A conversão térmica da biomassa, seja hidrotérmica ou pirolítica, tem sido uma alternativa para a recuperação desses materiais, pois diversos compostos podem ser extraídos por meio desses processos. A pirólise, processo de decomposição térmica da biomassa que ocorre por meio da exposição a altas temperaturas e na presença controlada de oxigênio, tem como produtos resultantes uma fase gasosa, líquida e sólida (Silva *et al.*, 2024).

A fase gasosa obtida através da pirólise, comumente conhecida como biogás, é utilizada principalmente como alternativa para geração de energia e compostos químicos de interesse industrial. A fração líquida, conhecida como bio-óleo, é um potencial combustível renovável. Já porção sólida, conhecida como biochar, tem grande importância ambiental porque a estrutura formada consegue reter o carbono que estaria disponível na atmosfera na forma de gases que provocam o efeito estufa no solo por vários anos. Além disso, a presença de grupos funcionais e poros na estrutura do biochar é garantida pela degradação da matéria lignocelulósica, o que

torna o material formado de grande aplicação em processos de adsorção de contaminantes (Silva *et al.*, 2024).

Estudos têm relatado a utilização do biochar para a remoção de fármacos nos efluentes. Carvalho *et al.* (2021) observaram que o biochar de bagaço de laranja teve capacidade de adsorção da tetraciclina de 100% em águas residuárias domésticas e a eficiência da filtração com biochar foi em média 25% maior do que com o carvão comercial.

O trabalho realizado por Schillo (2020) observou que a remoção do diclofenaco pelo biochar obtido das folhas de mandioca ocorreu de maneira muito rápida, posto que alcançou 99% de remoção em 20 minutos. O biocarvão apresentou excelente potencial para a adsorção desse fármaco em solução aquosa e seus resultados promissores são uma alternativa viável nos estudos de remoção deste e de outros fármacos em águas naturais.

Do mesmo modo, a capacidade máxima de adsorção do biochar de escama de peixe para o diclofenaco foi de 967,1 mg g⁻¹, muito melhor que a relatada na literatura para o carvão ativado (Xie, 2023).

No estudo realizado por Lonappan *et al.* (2016), utilizando o biochar de madeira de pinho e o de esterco de porco para a adsorção do diclofenaco foi observado, que o biochar de esterco de porco possui melhores propriedades adsorventes que o biochar de madeira de pinho apresentando maior potencial para remoção do diclofenaco. Com uma dosagem de 2 g L⁻¹, o biochar de esterco de porco alcançou uma eficiência de remoção de 95,87% e acima do nível de dosagem de 2 g L⁻¹, o biochar de esterco de porco sempre alcançou quase 100% de eficiência de remoção. Para o biochar de madeira de pinho, a eficiência de remoção aumentou de 43% para 98,8% com dosagem variando de 2 a 20 g L⁻¹.

Uma pesquisa realizada utilizando os resíduos de grãos de café para sintetizar dois biochars: um puro e outro ativado, foram utilizados para a eliminação de diclofenaco e levofloxacina da água. O biochar ativado mostrou ser um adsorvente eficiente e ecologicamente correto para remoção do diclofenaco e da levofloxacina do meio aquático em relação ao biochar não ativado. O biochar ativado tinha uma área superficial BET de 429,19 m² g⁻¹ e um volume total de poros de 0,39

$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$, que foi considerado 160 vezes maior que o biochar não ativado (Maged *et al.*, 2021).

Outro material amplamente utilizado no tratamento da água é a zeólita. De acordo com Papaioannou *et al.* (2005 *apud* Esteves *et al.*, 2022), “As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos hidratados do grupo dos cátions alcalinos e alcalino-terrosos que apresentam características de porosidade permitindo a troca de água, cátions e moléculas que sofrem alterações estruturais”. Assim como o carvão, a zeólita tem o importante papel da remoção de impurezas dissolvidas na água, como fármacos, metais pesados, ferro (Fe) e manganês (Mn). É também utilizada nos principais sistemas de filtragem de água com o objetivo de eliminar odores e alterações de cor (Esteves *et al.*, 2022).

João, Satiro Junior e Vieira (2018) utilizando zeólita sintetizada a partir das cinzas volantes de carvão como adsorvente de metais (Fe e Mn) e do corante azul de metileno em água, observaram uma taxa de remoção 99% para os metais, independentemente do pH já para o azul de metileno a taxa de remoção foi de 90%. Resultado semelhante foi observado por Seijó Echevarría *et al.* (1997) utilizando zeólita natural no processo de sorção de chumbo em águas poluídas. Os pesquisadores demonstraram que a afinidade do chumbo em relação à zeólita é maior que outros íons metálicos, como cálcio, magnésio, potássio e sódio, permitindo o uso deste material na captura de chumbo em águas residuais.

Fungaro, Izidoro, Almeida (2005) demonstraram a eficiência das zeólitas sintetizadas a partir da cinza de carvão brasileiro na remoção dos íons de cádmio, zinco e do azul de metileno de soluções aquosas. As capacidades máximas de adsorção encontradas foram $36,1 \text{ mg g}^{-1}$ para o zinco, $76,3 \text{ mg g}^{-1}$ para o cádmio e $3,93 \text{ mg g}^{-1}$ para o corante.

Khaksarfard; Bagheri e Rafati (2023), em pesquisa utilizando a zeólita clinoptilolita modificada com surfactante para remover o diclofenaco em solução aquosa, mostraram que a capacidade de absorção na zeólita clinoptilolita modificada por surfactantes mistos foi quase 57% maior que a da zeólita modificada com surfactante catiônico puro.

Krajišnik *et al.* (2011) realizaram um estudo utilizando um modelo de sorção do diclofenaco em zeólitas naturais modificadas com surfactante catiônico. A zeólita

natural foi modificada com cloreto de cetilpiridínio em quantidades equivalentes a 100, 200 e 300% de sua capacidade externa de troca catiônica. Os zeólitos modificados foram eficazes na sorção de diclofenaco e a fase orgânica derivada do cloreto de cetilpiridínio adsorvido foi a fase de sorção primária para o fármaco modelo. Os resultados revelaram que a adsorção e a partição do medicamento modelo ocorrem simultaneamente.

Em estudo que utilizou zeólita modificada com surfactante para remoção do diclofenaco e que se concentrou na sorção do diclofenaco por zeólita modificada sob diferentes condições físico-químicas. Os resultados mostraram que a retenção do diclofenaco ocorreu nas superfícies externas da zeólita modificada com surfactante com taxa de remoção extremamente rápida. Tanto a troca aniônica quanto a partição do diclofenaco nas micelas de surfactante adsorvidas foram responsáveis pela sorção prolongada de diclofenaco (Sun *et al.*, 2016).

A adsorção do diclofenaco, do naproxeno, gemfibrozil e ibuprofeno a partir de solução aquosa, foi estudada, utilizando a zeólita revestida com nanopartículas magnéticas como adsorvente. A remoção foi favorecida em baixos valores de pH. Assim, à medida que o pH passa de condições ácidas para básicas, estes compostos foram removidos de forma menos eficiente. A concentração inicial não parece exercer um efeito perceptível na eficiência de remoção dos fármacos estudados em baixas concentrações, mas mostrou menor eficiência de remoção durante altas concentrações dos fármacos, especialmente para o Ibuprofeno. A remoção do diclofenaco foi independente do tempo, enquanto o tempo de contato teve efeito significativo na adsorção de Naproxeno, Gemfibrozil e Ibuprofeno (Attia; Hu; Yin, 2013).

A aplicação de diversos tipos de biochars e zeólitas têm sido eficientemente utilizada para adsorção de diclofenaco. Contudo, a utilização de biochar obtido da borra de café e da zeólita sobre a adsorção do diclofenaco não têm sido investigados de forma sistemática. Por essa razão julgamos de suma importância o desenvolvimento de modelos experimentais que possibilitem verificar essa indagação.

3.4 Transporte de Solutos em Meio Poroso

Segundo Thomé e Knop (2006), o transporte de solutos em meio poroso pode ser compreendido como o movimento de determinado composto em meio com uma ou mais camadas de características físico-químicas distintas, em ambiente saturado ou não. Vários fatores podem influenciar a migração destes compostos, e com isso determinar uma maior, menor ou nenhuma movimentação. O movimento destes compostos depende do fluxo do fluido no qual essas substâncias se dissolvem e mecanismos que por sua vez dependem de processos físicos, químicos e biológicos, as quais estas substâncias são submetidas (Thomé; Knop, 2006).

O transporte de solutos em um meio poroso pode ser descrito por meio dos modelos convecção-dispersão (CDE) e convecção - dispersão a duas frações de água (CDE-MIM).

3.4.1 Modelo de Convecção-Dispersão (CDE)

A conservação de massa em um elemento de volume elementar representativo (VER) sem a existência de fontes e sumidouros é dada pela equação (01):

$$\frac{\partial J_s}{\partial z} = - \frac{\partial C_t}{\partial t} \quad (01)$$

Em que C_t é a concentração total de soluto expressa em massa de soluto por volume de solução, t é o tempo, J_s é o fluxo de massa convectivo-dispersivo e z é a profundidade.

Como $C_t = \theta C + \rho_d S$, a equação (02) pode ser reescrita como:

$$\frac{\partial J_s}{\partial z} = - \frac{\partial(\theta C + \rho_d S)}{\partial t} \quad (02)$$

Em que θ é a umidade volumétrica e S é a fração do soluto adsorvida aos sólidos.

O fluxo de massa J_s é composto pelo fluxo convectivo J_c e pelo fluxo dispersivo-difusivo J_D (Jury e Roth, 1990), dados por:

$$J_c = q \cdot C \quad (03)$$

$$J_d = - D\theta \cdot \frac{\partial C}{\partial z} \quad (04)$$

Em que q é o fluxo de Darcy, C é a concentração de soluto expressa em massa de soluto por volume de solução, D é o coeficiente de dispersão hidrodinâmica do soluto no meio poroso. Assim, o fluxo total de solutos (J) pode ser descrito pela equação (05)

$$J = qC - \theta D \frac{\partial C}{\partial z} \quad (05)$$

Igualando-se a derivada da equação (05) em relação à z , com a equação (7), obtém-se a equação (06):

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\rho_d}{\theta} \frac{\partial S}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \frac{q}{\theta} \frac{\partial C}{\partial z} \quad (06)$$

Após um rearranjo matemático a equação (07), pode ser reescrita como:

$$R \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{p} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \frac{\partial C}{\partial z} \quad (07)$$

Em que R é o fator de retardo e P é o número de Péclet.

Segundo Ferreira (2006), o fator de retardo expressa a capacidade de um meio poroso em reter um soluto durante um processo de escoamento de uma solução. Seu valor depende das interações entre o soluto e a fase sólida do solo, sendo dado pela equação (08):

$$R = 1 + \frac{\rho_d K_d}{\theta} \quad (08)$$

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

O Número de Péclet (P) determina qual mecanismo (convecção ou dispersão-difusão) domina o processo de transferência de solutos (Roth, 1996), sendo expresso pela equação (09):

$$P = \frac{vL}{D} \quad (09)$$

Em que v é a velocidade média da água nos poros, L é o comprimento da coluna, e D é o coeficiente de dispersão hidrodinâmica. Para valores de $P > 10$, o transporte é predominantemente convectivo, já para $P < 10$ o transporte é dito difusivo (Novy Quadri, 1993).

A equação 07 considera o transporte de solutos reativos como sendo unidimensional, estando os mesmos, sujeitos à adsorção, degradação de primeira ordem, produção de ordem zero, num meio poroso homogêneo e indeformável.

O coeficiente de dispersão hidrodinâmica varia praticamente de forma linear com a velocidade média da água nos poros, sendo o fator de proporcionalidade λ denominado de dispersividade (Bajracharya, 1997).

A dispersão é o processo responsável pelo espalhamento de um soluto no interior do meio poroso, devido ao efeito conjugado da difusão e das diferenças da velocidade média da água nos poros.

De acordo com Fetter (1993), o processo de difusão molecular e de dispersão mecânica, quando combinados, definem o coeficiente de dispersão hidrodinâmica D que é representado pelas equações (10) e (11), respectivamente:

$$D_L = D^* + \lambda_L v \quad (10)$$

$$D_T = D^* + \lambda_T v \quad (11)$$

Em que D_L é o coeficiente de dispersão hidrodinâmica longitudinal e D_T é o coeficiente de dispersão hidrodinâmica transversal, D^* é o coeficiente de difusão molecular, o qual leva em consideração a tortuosidade do meio, e v é a velocidade média da água nos poros, dada pela equação (12):

$$v = \frac{q}{\theta} \quad (12)$$

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

Considera-se que a quantidade total de solutos em um volume elementar representativo é proveniente da soma da concentração de soluto na fase líquida móvel(m) e imóvel (im), conforme a equação 13.

$$\theta C = \theta_m C_m + \theta_{im} C_{im} \quad (13)$$

O transporte de água e de soluto neste meio poroso, leva a equação de convecção-dispersão a duas regiões de água, ou seja, o modelo CDE-MIM, representado pela equação 14.

$$\frac{\partial \theta_m \cdot C_m}{\partial t} + \frac{\partial \theta_{im} \cdot C_{im}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\theta_m D_m \frac{\partial C_m}{\partial z} + \theta_{im} D_{im} \frac{\partial C_{im}}{\partial z} \right) - v_m \frac{\partial \theta_m \cdot C_m}{\partial t} \quad (14)$$

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

De acordo com Brusseau (1993), a difusão molecular é pequena diante da dispersão hidrodinâmica. Assim, D_{im} é considerado desprezível, o que é demonstrado na Equação 20.

$$\frac{\partial \theta_m \cdot C_m}{\partial t} + \frac{\partial \theta_{im} \cdot C_{im}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\theta_m D_m \frac{\partial C_m}{\partial z} \right) - v_m \frac{\partial \theta_m \cdot C_m}{\partial t} \quad (15)$$

Segundo Jaynes et al. (1995), a Equação 16 descreve a troca de massa de solutos entre as regiões de água móvel e imóvel, que foi definida por uma cinética de primeira ordem.

$$\theta_{im} \frac{\partial C_{im}}{\partial t} = \alpha (C_m - C_{im}) \quad (16)$$

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

3.4.3 Modelo de Convecção - Dispersão a Dois Sítios de Sorção

A interação do soluto com a matriz sólida do solo pode ser considerada como sendo instantânea ou não. Onde, na forma adimensional, o modelo que representa o não equilíbrio químico a dois sítios de sorção é representado pelas Equações 17 e 18.

$$\beta R_f \frac{\partial c_1}{\partial T} + (1 - \beta) R_f \frac{\partial c_2}{\partial T} + \mu_1 c_1 = \frac{1}{p} \frac{\partial^2 c_1}{\partial z^2} - \frac{\partial c_1}{\partial z} \quad (17)$$

$$(1 - \beta)R_f \frac{\partial c_2}{\partial T} = \omega (c_1 - c_2) \quad (18)$$

Sendo: c_1 e c_2 as concentrações no sítio em equilíbrio e no sítio em não equilíbrio, respectivamente; T , o tempo adimensionalizado; z , a coordenada espacial adimensionalizada; P , o número de Peclet; μ , a constante de degradação; β , o coeficiente de partição entre os dois sítios de sorção (sítios de alta afinidade e de baixa afinidade); ω , o número de Damköhler, representando o coeficiente de transferência de massa adimensionalizado; β e ω são definidos pelas Equações 19 e 20.

$$\beta = \frac{\theta + \rho_d f K_d}{\theta + \rho_d K_d} \quad (19)$$

$$\omega = \frac{\alpha(1-\beta)RL}{v} \quad (20)$$

Onde: f é a fração de sítios em equilíbrio, α é a taxa de cinética de primeira ordem para os sítios em não-equilíbrio, L é o comprimento da coluna, θ é a umidade volumétrica, v é a velocidade média da água nos poros, ρ_d é a massa específica do solo, ω é o número de Damköhler e indica o tempo que o soluto passa na coluna, e β é o coeficiente de partição e indica a quantidade de soluto que participa no processo de adsorção.

4 MATERIAL E MÉTODOS

A metodologia a seguir fornece uma descrição minuciosa das etapas conduzidas no ensaio de análise de camadas filtrantes. Neste contexto, são detalhados os materiais utilizados, a montagem das colunas de filtração, o processo de saturação com CaCl_2 , a aplicação do traçador (KBr), a coleta após a injeção do traçador, a injeção do contaminante (diclofenaco), a coleta após a injeção do contaminante e, por fim, o processo de filtração e análise por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).

4.1 Materiais Utilizados:

4.1.1 Biochar da Borra

Produzido a partir da borra de café, que foi submetida a uma temperatura de 530°C em um ambiente de baixo oxigênio (pirólise) por um período de 10 a 12 horas. Após a produção do biochar, este foi lavado para remover impurezas e resíduos. O processo de lavagem é crucial para reduzir a presença de compostos orgânicos voláteis e outros contaminantes que possam interferir na eficiência de adsorção do biochar. A produção e a lavagem do biochar foram realizadas pelo Laboratório de Transporte de Solutos do Departamento de Energia Nuclear da UFPE.

4.1.2 Zeólita (1mm)

A zeólita utilizada possui uma granulometria de 1mm e foi escolhida como meio adsorvente por sua estrutura porosa, que permite a adsorção seletiva de íons e moléculas. Este material é conhecido por sua alta área de superfície específica, facilitando a captura e retenção de contaminantes.

4.1.3 Areia (0,5 mm)

Utilizou-se areia lavada com partículas de diâmetro médio de 0,5 milímetros. Esta granulometria uniforme torna a areia adequada como material de suporte em sistemas de filtração, sendo utilizada nos testes de colunas de filtração deste estudo.

4.1.4 Cloreto de Cálcio (CaCl_2)

Utilizou-se cloreto de cálcio (CaCl_2) em uma concentração de $5,5 \text{ g L}^{-1}$. Esta solução aquosa foi essencial em diversas aplicações laboratoriais devido à sua alta solubilidade em água. No contexto deste estudo, o CaCl_2 foi empregado para a saturação das colunas de filtração, garantindo a preparação adequada e a estabilização do meio filtrante antes da realização dos ensaios de adsorção.

4.1.5 Brometo de potássio (KBr)

Foi utilizado como traçador o brometo de potássio, também conhecido como KBr, em uma concentração de $3,57 \text{ g L}^{-1}$. Esta substância química é comumente empregada em estudos laboratoriais para rastrear o movimento de substâncias dentro de sistemas, como no caso deste ensaio de colunas de filtração.

4.1.6 Diclofenaco

O contaminante escolhido para ser analisado foi o diclofenaco. Ele foi injetado nas colunas de filtração a uma concentração de 20 mg L^{-1} . Este fármaco, conhecido por suas propriedades anti-inflamatórias, analgésicas e antipiréticas, foi selecionado com base em sua relevância ambiental e toxicológica, bem como em sua presença comum em sistemas aquáticos.

4.1.7 Bomba Peristáltica

Foi utilizada uma bomba peristáltica modelo Ismatec Reglo ICC 4 Canais, a qual é um dispositivo empregado para transferir fluidos de uma maneira contínua e sem que estes entrem em contato direto com as partes internas da bomba. Este equipamento opera por meio de um processo de compressão e relaxamento de uma mangueira flexível (capilar) que contém o líquido a ser transferido. O dispositivo é ilustrado na Figura 2:

Figura 2 - Bomba Peristáltica Ismatec Reglo ICC 4 Canais



Fonte: Autor (2024)

4.1.8 Colunas de Vidro

Foram empregadas colunas de vidro da marca Cytiva, modelo XK26 (Figura 3). Estas colunas possuem uma construção robusta em vidro transparente, permitindo a visualização dos processos de adsorção em tempo real.

Figura 3 - Colunas de Filtração de vidro Cytiva XK26

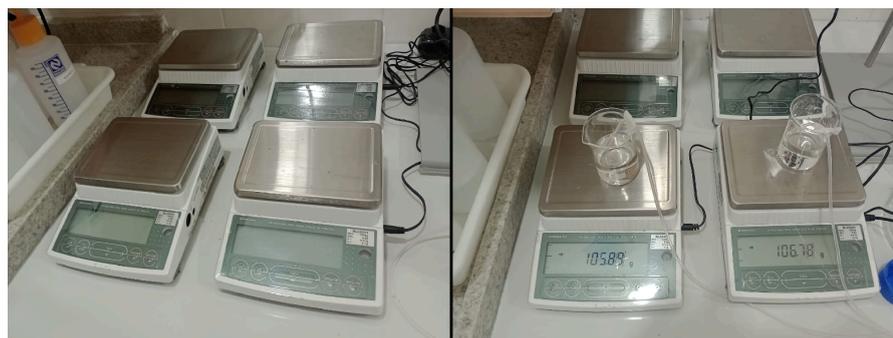


Fonte: Autor (2024)

4.1.9 Balanças de Precisão

Foi utilizado balanças de precisão Shimadzu modelo BL3200H (Figura 4) com duas casas decimais. As balanças foram utilizadas na preparação das soluções utilizadas nos ensaios (diclofenaco, KBr e CaCl_2), montagem das colunas de adsorção e para acompanhar o balanço de massas durante os ensaios de eluição.

Figura 4 - Balanças de precisão Shimadzu modelo BL3200H



Fonte: Autor (2024)

4.1.10 Leitor de Íons

Utilizou-se o leitor de íons Thermo Scientific - Orion Star A214 (Figura 5) para determinar a concentração de íons brometo nas amostras coletadas após a injeção do traçador KBr nas colunas de adsorção.

Figura 5 - Leitor de íons Thermo Scientific - Orion Star A214



Fonte: Autor (2024)

4.1.11 CLAE (Cromatografia Líquida de Alta Eficiência)

Para a determinação do quantitativo do diclofenaco nas alíquotas coletadas dos efluentes das colunas, foi utilizada a Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) modelo o ArchPLC da Waters (Figura 6), acoplado a um detector de arranjo de fotodiodos (PDA), modelo 2998, 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 e pré coluna de mesma marca. A fase móvel foi feita de modo isocrático com a proporção dos solventes composta de ácido fórmico, água ultra pura, metanol (0,1;9,9;90) com fluxo de 1 mL min^{-1} , comprimento de onda de 204 nm, volume de injeção de 50 μL e forno 30°C.

Figura 6 - Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência (CLAE) modelo ArcHPLC



Fonte: Autor (2024)

4.1.12 Coletor de Frações

O coletor de amostra utilizado foi o Spectrum CF-2 Fraction Collector (Spectra/Chrom) (Figura 7), um dispositivo projetado para a coleta sistemática de amostras de líquidos em intervalos específicos de tempo. Estes coletores são comumente utilizados em processos de monitoramento ambiental, controle de qualidade e pesquisas científicas, proporcionando uma coleta precisa e confiável de amostras ao longo do tempo.

Figura 7 - Coletor de frações Spectrum CF-2 Fraction Collector (Spectra/Chrom)



Fonte: Autor (2024)

4.2 Métodos Utilizados:

4.2.1 Montagem das Colunas de Adsorção

Na montagem das colunas de adsorção, adotou-se uma abordagem estruturada e precisa para assegurar a uniformidade e consistência dos ensaios, considerando tanto questões estatísticas quanto práticas. Com o objetivo de obter resultados confiáveis, o estudo envolveu a montagem de três colunas com biochar e três colunas com zeólita. Essa estratégia é fundamental para proporcionar dados robustos, permitindo uma análise estatística apropriada.

As colunas foram confeccionadas com 5 cm de altura, compostas por três camadas: duas de areia (inferior e superior) e uma intermediária de material adsorvente (biochar ou zeólita). Para garantir a altura constante e consistente entre os diferentes materiais adsorventes, foram consideradas as massas específicas de cada material. Desta forma, nas colunas de biochar, foi adicionada uma camada de areia com peso de 8,50 g tanto na parte inferior quanto na parte superior, totalizando 17 g de areia em cada coluna. A camada de biochar continha um peso de 8,06 g. Nas colunas de zeólita, a mesma abordagem foi aplicada, com 8,50 g de areia adicionados nas camadas superior e inferior, totalizando 17 g de areia, e a camada de zeólita continha um peso de 16,9 g. Esses valores foram determinados para manter uma altura padrão nas camadas dos materiais filtrantes (biochar e zeólita) de 3 cm, com 1 cm de camada de areia na parte inferior e superior.

Durante o processo de montagem, todas as colunas foram cuidadosamente compactadas. Essa etapa foi necessária para garantir a homogeneidade das camadas, garantindo a eficiência da adsorção e a consistência dos resultados. Ao final, as colunas montadas foram pesadas antes da saturação.

4.2.2 Processo de Saturação das Colunas com CaCl_2

As colunas de adsorção foram saturadas com solução CaCl_2 . Para isso, inicialmente, as colunas foram conectadas a bomba peristáltica e a solução de CaCl_2 aplicada de forma ascendente com uma vazão de $0,18 \text{ ml min}^{-1}$. Essa abordagem foi escolhida para assegurar que o CaCl_2 fosse distribuído de maneira uniforme em todo

o leito das colunas, otimizando assim o processo de saturação. Após o início do processo, as colunas foram deixadas saturando por um período de 24 horas. Após a saturação, as colunas foram novamente pesadas para determinar o ganho de massa resultante do preenchimento dos espaços vazios da coluna com solução de CaCl_2 e identificação do volume de poros.

4.2.3 Aplicação do traçador KBr e do Diclofenaco

A aplicação do traçador KBr (Figura 8) e o diclofenaco nas colunas de adsorção possibilitou identificar, através da análise das curvas de eluição, os mecanismos que predominam no transporte de diclofenaco, bem como quantificar os parâmetros hidrodispersíveis da camada adsorvente, formada pelos materiais estudados (zeólita e biochar), fundamentais para determinação dos mecanismos de transporte envolvidos.

Figura 8 - Injeção do KBr ($3,57 \text{ g L}^{-1}$) em colunas de biochar.



Fonte: Autor (2024)

Os ensaios consistiram basicamente em deslocar o volume da solução CaCl_2 (V_0), que ocupava o espaço poroso da coluna de adsorção, por meio de uma solução contendo o KBr ou diclofenaco de concentração C_0 , a uma velocidade aparente média v , medindo-se a concentração C do efluente no decorrer do tempo. A evolução da razão C/C_0 em função do número de volumes de poros acumulado (V/V_0) do efluente coletado forneceu a curva de eluição do KBr e do diclofenaco.

Os ensaios foram realizados em triplicata, primeiramente com o traçador KBr, aplicando-se um pulso de um volume de poros, na vazão de $0,3 \text{ mL min}^{-1}$ e com a concentração de $3,57 \text{ g L}^{-1}$ com o objetivo de fazer a caracterização hidrodispersiva nas duas camadas adsorventes estudadas, e em seguida empregou-se um pulso de um volume de poro de solução contendo diclofenaco com a concentração de 20 mg L^{-1} , na vazão de $0,3 \text{ mL min}^{-1}$. A coleta de amostras foi realizada com o auxílio de um coletor de frações, que recolhia as soluções efluentes das colunas a cada 8 minutos, tanto para o traçador quanto para o contaminante. A aplicação do KBr e do diclofenaco foi realizada de modo sequencial, havendo um intervalo de 24 horas entre a aplicação dos dois compostos. Neste intervalo, as colunas eram submetidas a aplicação de solução de CaCl_2 para lavagem e manutenção do estado de saturação.

De posse das alíquotas da solução efluente, os tubos de ensaio foram pesados para determinar o volume das amostras capturadas e, posteriormente, as amostras foram submetidas a análises de um leitor de íons, para determinação das concentrações do íon brometo (Br), e um cromatógrafo líquido de alta eficiência (CLAE) para determinação das concentrações de diclofenaco. Para injeção no cromatógrafo, as amostras necessitaram ser submetidas a um procedimento de filtração para eliminação do sobrenadante.

Por fim, de posse dos valores de concentração relativa (C/C_0) e de seus respectivos valores de número de volume de poros, estes foram submetidos ao processamento no software Stanmod para obtenção dos parâmetros hidrodispersivos do KBr e diclofenaco e, assim, avaliar a interação do contaminante com os materiais adsorventes estudados. O STANMOD (Studio de Modelos Analíticos) é um pacote de software de computador de domínio público baseado em Windows para avaliar o transporte de solutos em meios porosos usando soluções analíticas da equação de transporte de solutos por convecção-dispersão.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Ensaio do traçador (KBr) nas colunas de biochar e de zeólita

Para uma compreensão detalhada das condições experimentais e da caracterização das colunas utilizadas nos ensaios, é essencial apresentar os parâmetros específicos adotados. Esses parâmetros, bem como as condições aplicadas nos ensaios de deslocamento miscível para o KBr e diclofenaco, estão detalhados na Tabela 1.

Tabela 1 – Parâmetros experimentais para os ensaios de deslocamento miscível para o traçador KBr no biochar e na zeólita.

Colunas	ρ_s g cm ⁻³	V_p cm ³	θ_s cm ³ cm ⁻³	q (KBr) cm h ⁻¹	v (KBr) cm h ⁻¹	T_{pulse} (KBr) h	q (DCF) cm h ⁻¹	v (DCF) cm h ⁻¹	T_{pulse} (DCF) h
Biochar									
Coluna 1	0,502	8,88	0,5532	3,36	9,84	0,536	3,36	9,84	0,564
Coluna 2	0,502	9,96	0,6205	3,36	8,76	0,752	3,36	8,76	0,865
Coluna 3	0,502	8,71	0,5426	3,36	10,02	0,689	3,36	10,02	0,847
Zeólita									
Coluna 1	1,05	9,49	0,5912	3,36	9,18	0,585	3,36	9,18	0,643
Coluna 2	1,05	9,87	0,6149	3,36	8,82	0,611	3,36	8,82	0,659
Coluna 3	1,05	9,76	0,6081	3,36	8,94	0,632	3,36	8,94	0,681

ρ_s – densidade do meio poroso, V_p – Volume de poros, θ_s – umidade volumétrica saturada, q – densidade de fluxo, v – velocidade média da água nos poros e T_{pulse} – tempo de pulso aplicado.

Fonte: Elaborado pelo Autor (2024)

A tabela 2 demonstra os resultados dos parâmetros hidrodispersivos estimados pelo software Stanmod, que utilizou o programa CXTFIT 2.0 ajustando o modelo CDE para os ensaios com o traçador KBr.

Tabela 2 - Parâmetros hidrodispersivos obtidos pelo ajuste ao modelo CDE, a partir dos ensaios de deslocamento miscível da solução de KBr.

Colunas	D $\text{cm}^2 \text{h}^{-1}$	R -	r^2 -	Pe
Biochar				
Coluna 1	0,44 ± 0,04	1,42 ± 0,009	0,9956	41,43
Coluna 2	1,18 ± 0,08	1,00 ± 0,007	0,9954	13,76
Coluna 3	0,54 ± 0,04	1,36 ± 0,007	0,9956	34,4
Zeólita				
Coluna 1	0,93 ± 0,09	1,43 ± 0,019	0,9963	18,32
Coluna 2	0,89 ± 0,07	1,46 ± 0,009	0,9915	18,42
Coluna 3	1,31 ± 0,09	1,42 ± 0,010	0,9926	12,65

(x ± s): média ± coeficiente de erro padrão

Fonte: Elaborado pelo Autor (2024)

Observando a Tabela 02, nota-se que os valores do fator de retardo (R) variaram entre 1,0 e 1,42 nas três colunas de biochar, e entre 1,42 e 1,46 nas três colunas de zeólita. Esses valores são ligeiramente superiores a 1, o que poderia sugerir possíveis interações de adsorção do KBr. No entanto, o KBr é comprovadamente utilizado como traçador químico pela sua característica não reativa.

Esta discrepância deve-se provavelmente ao ajuste matemático do software STANMOD aos dados obtidos nos ensaios experimentais. O STANMOD ajusta os valores D e R procurando obter o maior r^2 , sem considerar o significado físico dos valores encontrados.

O estudo realizado por Mastrocicco et al. (2011) confirmou que o KBr apresentou uma interação mínima com o material sedimentar em experimentos de deslocamento em colunas, indicando um comportamento conservador. Os resultados mostraram que o KBr possui um fator de retardo muito próximo de 1,0, reafirmando sua eficácia como traçador não reativo.

A não interação do KBr com biochar e zeólita, demonstrando ser um bom traçador, é comprovada ao realizar os balanços de massa de cada coluna, quando o KBr foi praticamente todo recuperado nas alíquotas coletadas nos coletores de

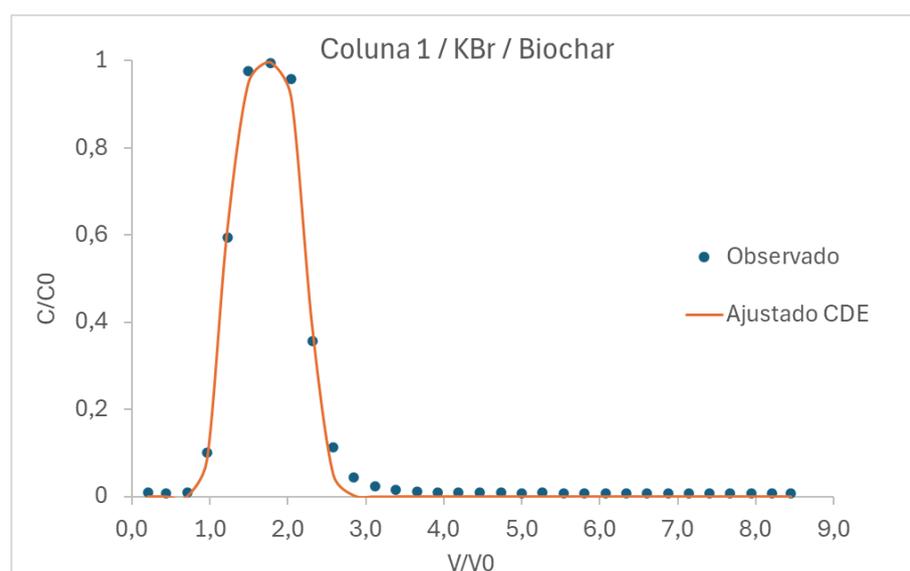
fração. Para o biochar, as taxas de recuperação do KBr foram 100%, 94,08% e 98,57% para as colunas 1, 2 e 3, respectivamente. Nas colunas contendo zeólita, a recuperação de KBr foi de 100%, 96,58% e 100% para as colunas 1, 2 e 3, respectivamente.

Além disso, o estudo de Labrecque e Blanford (2021) também sustenta que o brometo segue predominantemente processos advectivos e dispersivos, sem reações significativas com os materiais sedimentares. A recuperação quase total do brometo nas colunas de biochar e zeólita reforça sua eficácia como traçador, em consonância com os resultados deste estudo.

Ao analisar os valores de r^2 , percebe-se que o modelo CDE se ajustou bem aos pontos das curvas de eluição do KBr, com coeficientes de determinação apresentando uma média de 99%. Quanto aos valores do número de Péclet (Pe), é possível constatar que o transporte do íon Br foi predominantemente convectivo (Pe > 10) em todas as colunas.

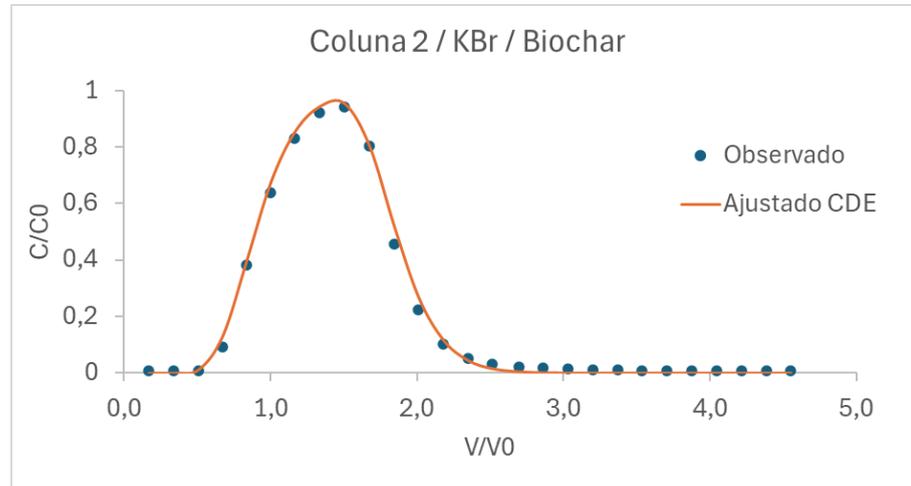
Nas Figuras 09, 10 e 11 são apresentadas as curvas de eluição do KBr para as colunas de biochar, enquanto nas Figuras 12, 13 e 14 estão as curvas correspondentes para as colunas de zeólita, obtidas experimentalmente e ajustadas ao modelo CDE.

Figura 9 – Curva de eluição do KBr na coluna 1 de biochar, ajustada ao modelo CDE.



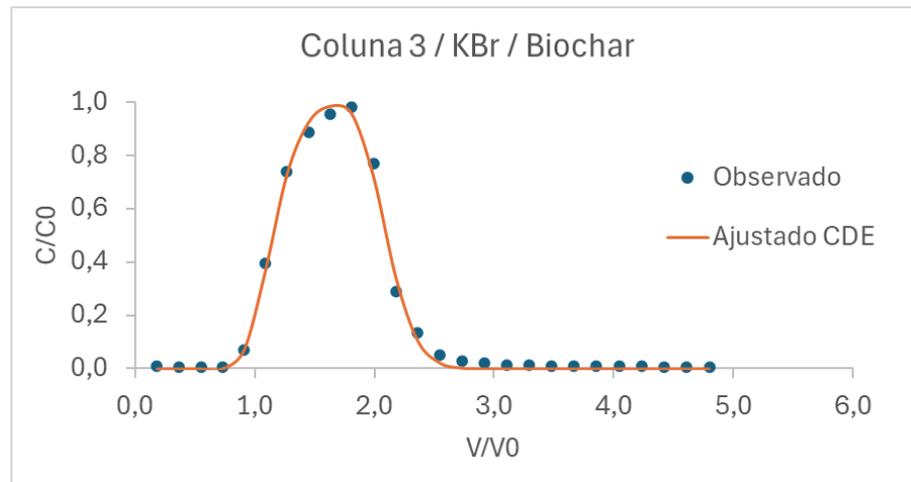
Fonte: Elaborado pelo Autor (2024)

Figura 10 – Curva de eluição do KBr na coluna 2 de biochar, ajustada ao modelo CDE.



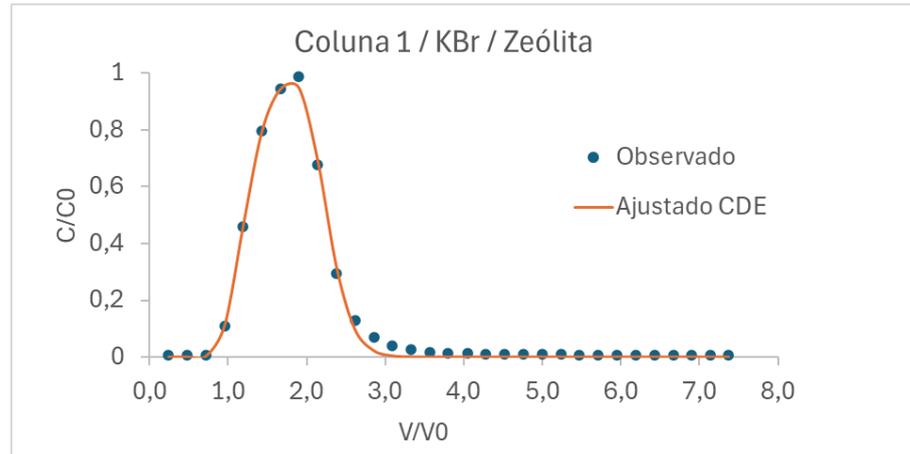
Fonte: Elaborado pelo Autor (2024)

Figura 11 – Curva de eluição do KBr na coluna 3 de biochar, ajustada ao modelo CDE.



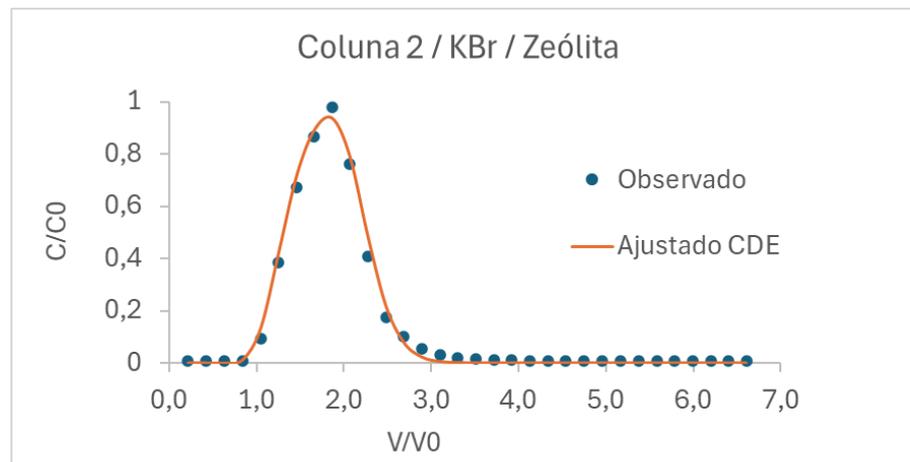
Fonte: Elaborado pelo Autor (2024)

Figura 12 – Curva de eluição do KBr na coluna 1 de zeólita, ajustada ao modelo CDE.



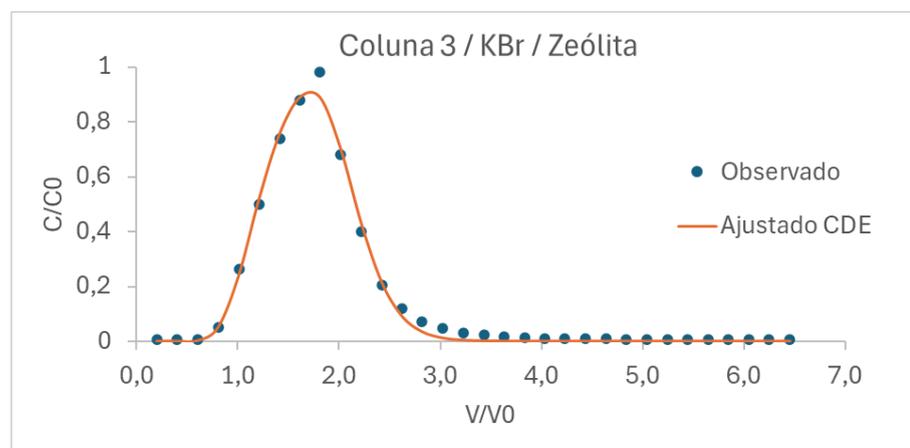
Fonte: Elaborado pelo Autor (2024)

Figura 13 – Curva de eluição do KBr na coluna 2 de zeólita, ajustada ao modelo CDE.



Fonte: Elaborado pelo Autor (2024)

Figura 14 – Curva de eluição do KBr na coluna 3 de zeólita, ajustada ao modelo CDE.



Fonte: Elaborado pelo Autor (2024)

5.2 Interação do diclofenaco com os meios porosos (Biochar e zeólita)

Antes de apresentar os resultados, é importante destacar os parâmetros hidrodispersivos e a metodologia utilizada na estimativa desses parâmetros. A análise foi conduzida utilizando dois modelos: o modelo de convecção-dispersão com dois sítios de sorção e o modelo CDE-MIM (modelo de convecção-dispersão com transferência de massa móvel-imóvel). Essa abordagem dupla permite uma avaliação mais precisa dos processos de transporte e retenção dos contaminantes, garantindo que os resultados sejam robustos e comparáveis.

A seguir, serão detalhados os resultados obtidos para o diclofenaco, com base nos ensaios de deslocamento miscível, considerando ambos os modelos. Os parâmetros hidrodispersivos estimados estão apresentados em duas tabelas: a Tabela 3 mostra os dados obtidos pelo modelo de Convecção-Dispersão com dois sítios de sorção, enquanto a Tabela 4 contém os resultados do modelo CDE-MIM.

Tabela 3 - Parâmetros hidrodispersivos obtidos pelo ajuste ao modelo CDE com dois sítios de sorção, a partir dos ensaios de deslocamento miscível do Diclofenaco em meio ao Biochar da borra do café e da zeólita.

0 – 5 cm	Biochar da borra do café			Zeólita		
	Coluna 1	Coluna 2	Coluna 3	Coluna 1	Coluna 2	Coluna 3
D (cm ² h ⁻¹)	0,38 ± 0,11	0,94 ± 0,11	1,14 ± 0,30	2,65 ± 4,6	2,57 ± 0,22	3,55 ± 1,27
R	12,77 ± 2,38	17,66 ± 1,01	9,04 ± 1,52	1,32 ± 0,03	2,93 ± 1,94	1,22 ± 0,02
β	0,14 ± 0,02	0,11 ± 0,06	0,18 ± 0,03	0,76 ± 0,47	0,48 ± 0,32	0,82 ± 7,4
ω	0,83 ± 0,04	1,11 ± 0,02	0,64 ± 0,04	3,61 ± 15,52	0,09 ± 0,02	11,67 ± 1026
r^2	0,9586	0,9915	0,9663	0,9851	0,9888	0,9915
Pe	47,97	17,27	16,29	6,38	6,39	4,67
K_d (cm ³ g ⁻¹)	12,97	20,59	8,69	0,18	1,13	0,13

Fonte: Elaborado pelo Autor (2024)

Tabela 4 - Parâmetros hidrodispersivos obtidos pelo ajuste ao modelo CDE-MIM, a partir dos ensaios de deslocamento miscível do Diclofenaco em meio ao Biochar da borra do café e da zeólita.

0 – 5 cm	Biochar da borra do café			Zeólita		
	Coluna 1	Coluna 2	Coluna 3	Coluna 1	Coluna 2	Coluna 3
D (cm ² h ⁻¹)	0,38 ± 0,11	0,96 ± 0,09	1,13 ± 0,27	0,48 ± 21,14	1,05 ± 5,82	2,54 ± 2,06

R	12,77 ± 2,38	17,33 ± 0,89	8,68 ± 1,36	1,29 ± 0,02	1,43 ± 0,02	1,24 ± 0,02
β	0,14 ± 0,02	0,11 ± 0,01	0,19 ± 0,03	0,0001 ± 2,3	0,0001 ± 3,2	0,0001 ± 8,8
ω	0,83 ± 0,04	1,09 ± 0,02	0,62 ± 0,04	16,5 ± 198,6	24,8 ± 234	50,64 ± 977
r²	0,9586	0,9931	0,97	0,9864	0,9862	0,9907
Pe	77,68	27,37	26,60	57,37	42	10,55
K_d(cm³g⁻¹)	12,97	20,18	8,30	0,16	0,24	0,14

Fonte: Elaborado pelo Autor (2024)

Observando a Tabela 3, que apresenta os parâmetros hidrodispersivos ajustados pelo modelo de dois sítios de sorção, nota-se que os valores do fator de retardo (R) para as três colunas de biocarvão aumentaram 899,3%, 1766% e 664% nas colunas 1, 2 e 3, respectivamente, em comparação ao KBr. Isso indica uma interação significativa do diclofenaco com o biocarvão da borra de café. Para as colunas de zeólita, os valores do fator de retardo (R) nas colunas 1 e 3 foram menores em comparação ao KBr, enquanto a coluna 2 teve um aumento de 200%, sugerindo pouca interação do diclofenaco com a zeólita.

A Tabela 4, que apresenta os parâmetros hidrodispersivos ajustados pelo modelo CDE-MIM, mostra um padrão semelhante. Os fatores de retardo (R) para as colunas de biocarvão aumentaram 899,3%, 1733% e 638% nas colunas 1, 2 e 3, respectivamente, em comparação ao KBr, com valores próximos aos observados na Tabela 3. Em contraste, os valores de R para todas as colunas de zeólita foram menores que os do KBr, confirmando a interação limitada do diclofenaco com a zeólita.

Esses dados evidenciam a significativa interação do diclofenaco com o biocarvão da borra de café, independente do modelo de ajuste utilizado, enquanto a zeólita demonstrou uma interação limitada com o diclofenaco.

No estudo de Scheytt, Mersmann e Heberer (2005), foi obtido um fator de retardo calculado de 4,80 para areias aluviais de granulação fina com baixo teor de

carbono orgânico. Em comparação ao nosso estudo, observamos um aumento do fator de retardo de aproximadamente 166%, 269% e 88% para as colunas 1, 2 e 3 de biochar, respectivamente. Esse aumento pode ser atribuído às características específicas do biochar utilizado, como sua alta capacidade de adsorção e superfície porosa, que influenciam o comportamento de transporte do diclofenaco no meio poroso estudado.

Para o modelo CDE-2S, os valores de β nas colunas de biochar indicam uma fração relativamente baixa e consistente de diclofenaco na fase móvel, sugerindo uma predominância de imobilização. Já os valores de ω se mostram homogêneos e moderados, o que sugere uma troca do composto de forma relativamente uniforme entre as colunas.

No caso do modelo CDE-MIM, os valores de β apresentam comportamento semelhante ao observado no modelo CDE-2S, reforçando a consistência na mobilidade do diclofenaco. Os valores de ω também seguem o padrão observado no modelo CDE-2S.

O parâmetro β representa a fração do conteúdo total de diclofenaco que é móvel, variando entre zero e um. Valores mais baixos de β indicam uma menor fração de diclofenaco móvel, sugerindo uma imobilização predominante, enquanto valores mais altos indicam maior mobilidade.

O parâmetro ω mede a taxa de troca entre as regiões móvel e imóvel de diclofenaco. Valores altos de ω indicam uma troca rápida, resultando em equilíbrio rápido entre as regiões, enquanto valores baixos indicam troca lenta.

Analisando esses resultados, percebe-se que os valores de β e ω são consistentes para as colunas de biochar em ambos os modelos, indicando que ambos capturam de forma semelhante o comportamento de transporte de diclofenaco no biochar. No entanto, para as colunas de zeólita, observou-se diferenças significativas nos valores de β e ω entre os modelos, sugerindo limitações na capacidade de representar adequadamente a dinâmica do diclofenaco em interação com as colunas de zeólita. Essa inadequação é evidenciada pelos altos valores do erro padrão dos coeficientes. Dentre os modelos avaliados, o CDE foi o

que melhor descreveu o comportamento do diclofenaco nas colunas de zeólita, que apresentaram características semelhantes às do traçador KBr. A seguir, na Tabela 5, são apresentados os parâmetros hidrodispersivos obtidos pelo ajuste ao modelo CDE.

Tabela 5 - Parâmetros hidrodispersivos obtidos pelo ajuste ao modelo CDE, a partir dos ensaios de deslocamento miscível da solução de DCF em meio a zeólita.

Colunas	D $\text{cm}^2 \text{h}^{-1}$	R -	r^2 -	Pe
Zeólita				
Coluna 1	3,43 ± 0,25	1,34 ± 0,02	0,9835	13,37
Coluna 2	2,79 ± 0,18	1,46 ± 0,01	0,9855	15,80
Coluna 3	3,29 ± 0,24	1,25 ± 0,01	0,9860	13,57

($x \pm s$): média ± coeficiente de erro padrão

Quanto aos valores do número de Péclet (Pe) mostram que, tanto para o modelo CDE-2S quanto para o modelo CDE-MIM, o transporte de diclofenaco foi predominantemente convectivo (com $Pe > 10$) em todas as colunas de biochar. Em contraste, nas colunas de zeólita, os valores de Pe também indicam que o transporte de diclofenaco foi predominantemente convectivo (com $Pe > 10$) segundo o modelo CDE.

Os valores de K_d (coeficiente de distribuição) obtidos nas colunas de biochar da borra de café revelam características consistentes no transporte de diclofenaco nos meios porosos estudados. Para o modelo CDE-2S, os valores de K_d nas colunas de biochar foram de 12,97 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$, 20,59 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ e 8,69 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ para as colunas 1, 2 e 3, respectivamente, sugerindo uma forte adsorção do diclofenaco.

Já para o modelo CDE-MIM, os valores de K_d foram 12,97 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$, 20,18 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ e 8,30 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ para as colunas 1, 2 e 3, respectivamente. A semelhança nos valores de K_d para ambos os modelos confirma a eficácia do biochar da borra de café na adsorção do diclofenaco.

Além disso, foram realizados balanços de massa para cada coluna experimental. Nas colunas de biochar, verificou-se que o diclofenaco foi parcialmente recuperado nas alíquotas coletadas nos coletores de fração, com as taxas de

recuperação de 59%, 44,6% e 71,3% para as colunas 1, 2 e 3, respectivamente. Em contraste, nas colunas de zeólita, os valores de recuperação foram de 86,8%, 94,1% e 100% para as mesmas colunas.

Esses resultados evidenciam diferenças marcantes na capacidade de adsorção do diclofenaco entre o biochar da borra do café e a zeólita. O biochar demonstrou uma eficiência superior em reter o diclofenaco, especialmente nas colunas 1 e 2, onde a adsorção foi substancialmente maior em comparação com a zeólita.

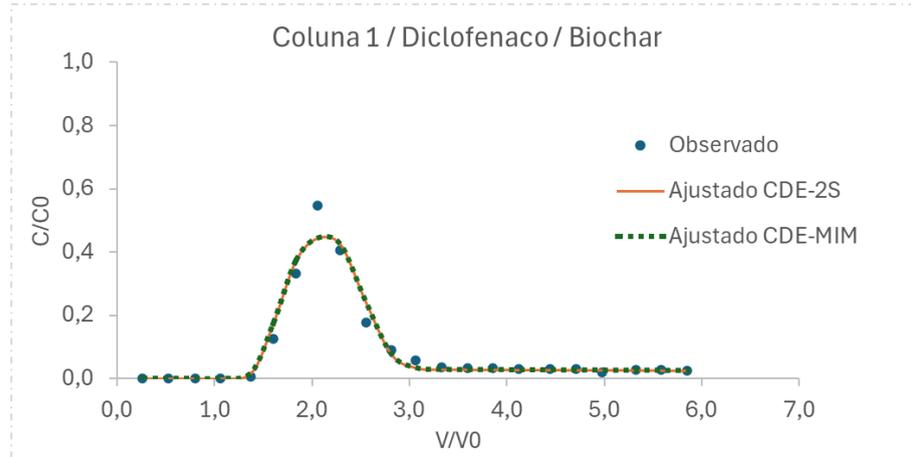
Através do coeficiente de distribuição (K_d), foi possível determinar a capacidade de adsorção do biochar derivado da borra de café, que foi em média de 276,33 mg/g. Comparando com outros estudos, Xie et al. (2023) obtiveram uma capacidade de adsorção significativamente maior de até 967,1 mg/g utilizando biochar de escamas de peixe funcionalizado com H_3PO_4 .

Esta diferença pode ser atribuída às variações nos materiais de origem e nos métodos de funcionalização, já que o biochar de escamas de peixe se beneficia de uma maior área de superfície específica e da presença de grupos funcionais de fósforo.

Por outro lado, Schillo (2020) encontrou uma capacidade de adsorção de 39,77 mg/g utilizando biochar de folhas de mandioca. Embora a capacidade de adsorção do biochar de borra de café seja inferior à de Xie et al. (2023), ela ainda é substancialmente maior que a de Schillo, destacando-se como uma alternativa sustentável e eficaz para a remoção de diclofenaco em sistemas aquáticos.

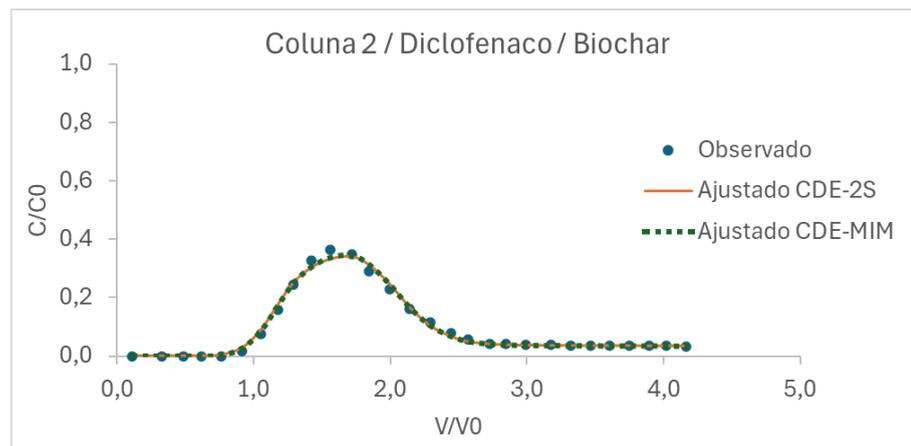
Nas Figuras 15, 16 e 17, são apresentadas as curvas de eluição do diclofenaco para as colunas de biochar, enquanto nas Figuras 18, 19 e 20 estão as curvas correspondentes para as colunas de zeólita, obtidas experimentalmente e ajustadas aos modelos CDE de dois sítios de sorção e CDE-MIM.

Figura 15 – Curva de eluição do diclofenaco na coluna 1 de biochar, ajustada aos modelos CDE de dois sítios de sorção e CDE-MIM.



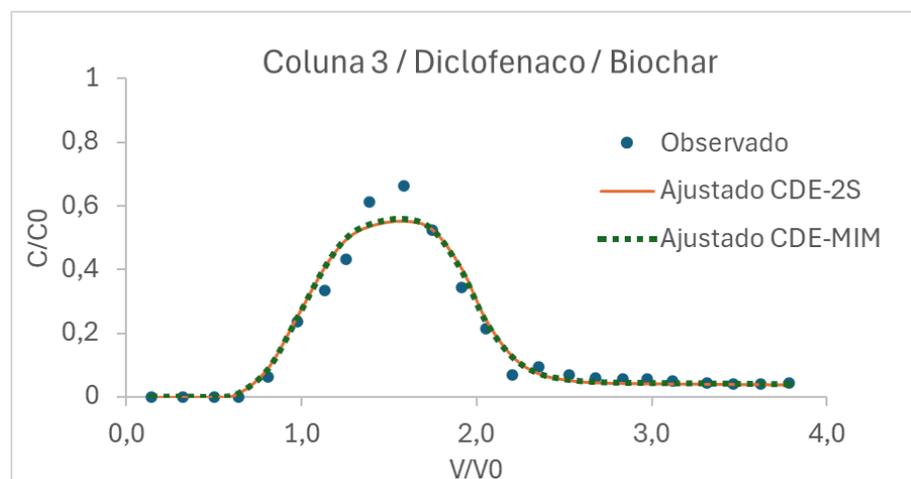
Fonte: Elaborado pelo Autor (2024)

Figura 16 – Curva de eluição do diclofenaco na coluna 2 de biochar, ajustada aos modelos CDE de dois sítios de sorção e CDE-MIM.



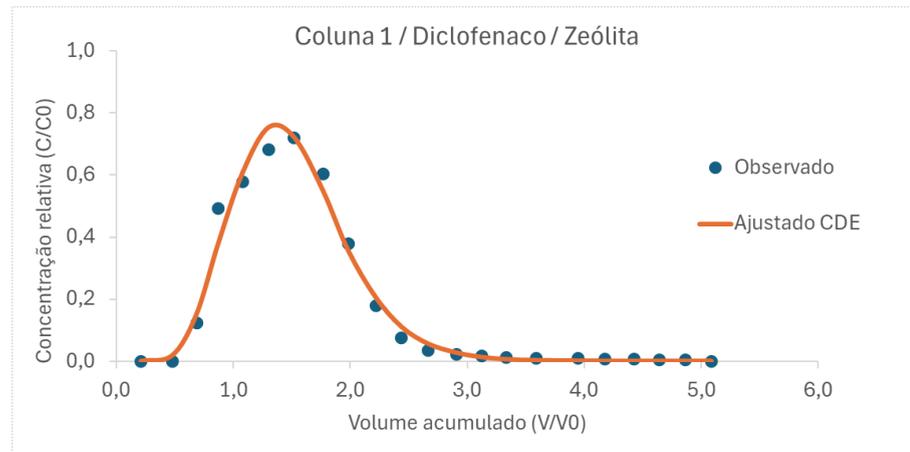
Fonte: Elaborado pelo Autor (2024)

Figura 17 – Curva de eluição do diclofenaco na coluna 3 de biochar, ajustada aos modelos CDE de dois sítios de sorção e CDE-MIM.



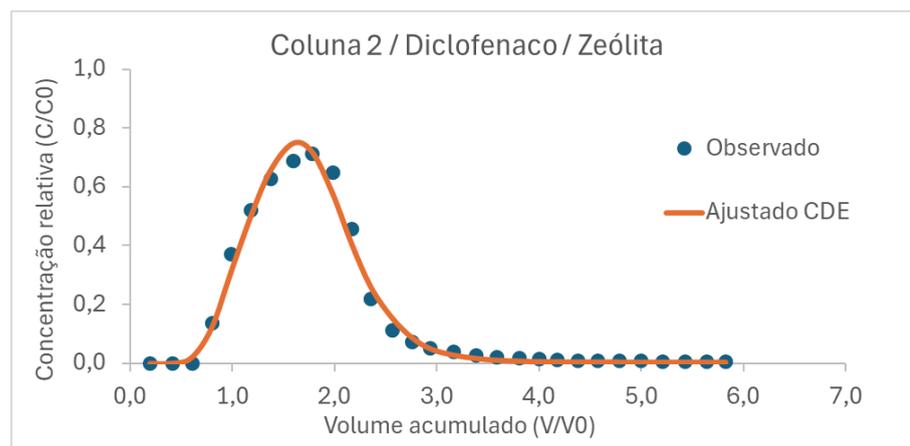
Fonte: Elaborado pelo Autor (2024)

Figura 18 – Curva de eluição do diclofenaco na coluna 1 de zeólita, ajustada ao modelo CDE.



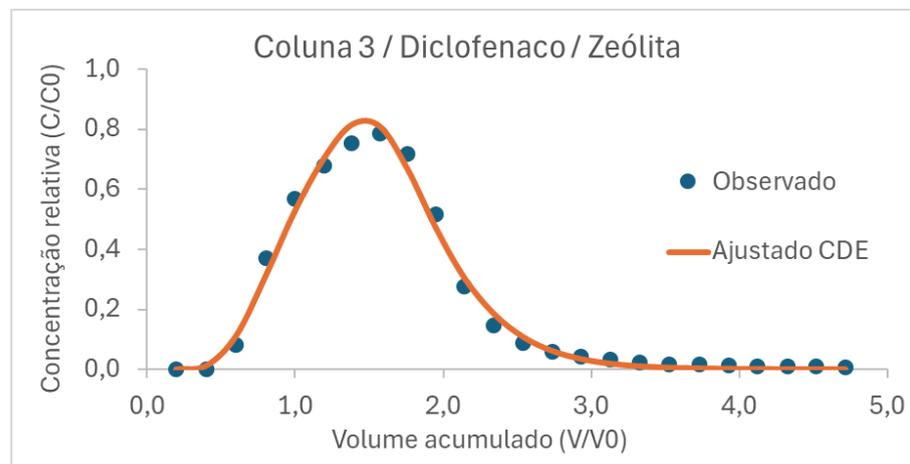
Fonte: Elaborado pelo Autor (2024)

Figura 19 – Curva de eluição do diclofenaco na coluna 2 de zeólita, ajustada ao modelo CDE.



Fonte: Elaborado pelo Autor (2024)

Figura 20 – Curva de eluição do diclofenaco na coluna 3 de zeólita, ajustada ao modelo CDE.



Fonte: Elaborado pelo Autor (2024)

Deste modo, os mecanismos de interação do diclofenaco com o biochar não ativado e a zeólita em colunas de areia, em condições saturadas, foram distintos. O diclofenaco foi retido principalmente pelo biochar da borra de café, o que sugere que a adsorção física, como forças de van der Waals, desempenhou o papel predominante devido à alta área superficial do material poroso. Estudos como o de Wang et al. (2019) indicam que biochars não ativados retêm compostos orgânicos predominantemente por adsorção física, com interações químicas mais limitadas. No entanto, no caso da zeólita utilizada, o diclofenaco passou pelo meio poroso sem ser significativamente adsorvido, comportando-se de forma semelhante ao traçador Kbr. Li et al. (2018) discutem como a estrutura da zeólita pode favorecer a adsorção química via troca iônica, mas no contexto do presente estudo, esses mecanismos não foram eficazes para a retenção do diclofenaco, possivelmente devido à falta de compatibilidade entre a estrutura da zeólita e o diclofenaco.

6 CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos neste estudo, foi possível avaliar a eficiência de adsorção do diclofenaco pelo biochar da borra de café e pela zeólita em condições dinâmicas. Os parâmetros hidrodispersivos (D e R) revelaram que o diclofenaco apresentou maior capacidade de retenção nas colunas de biochar em comparação com as de zeólita, evidenciando a capacidade superior de adsorção do biochar.

Especificamente, os valores do fator de retardo (R) nas colunas de biochar aumentaram significativamente em comparação ao traçador KBr, indicando uma forte interação do diclofenaco com o material. Em contraste, nas colunas de zeólita, os valores de R foram menores, sugerindo menor afinidade do diclofenaco com esse adsorvente.

Além disso, os modelos de Convecção-Dispersão com Dois Sítios de Sorção (CDE-2S) e Transferência de Massa Móvel-Imóvel (CDE-MIM) demonstraram um ajuste satisfatório às curvas experimentais de eluição. Ambos os modelos capturaram de forma semelhante o comportamento de transporte do diclofenaco no biochar. No entanto, nas colunas de zeólita, houve diferenças significativas nos valores de β e ω entre os modelos, sugerindo limitações na capacidade de representar adequadamente a dinâmica do soluto em interação com o meio poroso. Dentre os modelos avaliados, o CDE foi o que melhor descreveu o comportamento do diclofenaco em meio a zeólita.

Complementando esses achados, os valores do K_d (coeficiente de distribuição) obtidos nas colunas de biochar da borra de café revelam características consistentes no transporte de diclofenaco. O biochar apresentou altos valores de K_d , indicando eficaz retenção do diclofenaco. Em contraste, na zeólita, o diclofenaco apresentou um comportamento semelhante ao do traçador, passando praticamente inerte através do meio poroso.

Em síntese, este estudo tentou contribuir para o entendimento dos processos de adsorção e transporte de diclofenaco em meio aquoso, validando a aplicação do biochar da borra do café como potencial adsorvente em sistemas de remediação ambiental. Os resultados demonstram a superioridade do biochar em relação à

zeólita na remoção de diclofenaco, destacando a importância de explorar materiais sustentáveis e eficientes para a purificação de águas contaminadas.

7 REFERÊNCIAS

ACUÑA, V. A.; GINEBRED, A. B.; MOR, J. R. A.; PETROVIC, M. A. C.; SABATER, S. A. D.; SUMPTER, J. E.; BARCELÓ, D. Balancing the health benefits and environmental risks of pharmaceuticals: Diclofenac as an example. **Environment International**, v. 85, p. 327-333, 2015.

AGUIAR, A. P.; MACHADO, K. M. G. Biodegradação do diclofenaco: uma revisão. **Leopoldianum**, n. 134, p. 79-93, 2022.

AGUIAR, F. A. **Caracterização das propriedades do estado sólido do diclofenaco de sódio e avaliação destas propriedades no perfil in vitro de dissolução e no efeito farmacológico**. 2009. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) - Universidade de São Paulo. Ribeirão Preto, p.104, 2009.

AMÉRICO-PINHEIRO, J. H. P.; ISIQUE, W. D.; TORRES, N. H. T; MACHADO, A. A.; CARVALHO, S. L.; Valério Filho, W. V.; FERREIRA, L. F. R. Ocorrência de diclofenaco e naproxeno em água superficial no município de Três Lagoas (MS) e a influência da temperatura da água na detecção desses anti-inflamatórios. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 03, n. 22, 2017.

AQUINO, S. F.; BRANDT, E. M. F.; CHERNICHARO, C. A. L. Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: revisão da literatura. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 03, n. 18, 2013.

ARAGÃO, R. B. A.; SEMENSATTO, D.; CALIXTO, L. A.; LABUTO, G. Pharmaceutical market, environmental public policies and water quality: the case of the São Paulo Metropolitan Region, Brazil. **Cadernos de Saúde Pública**, v. 11, n. 36, 2020.

ASSUNÇÃO, E. G.; FALDA, L. P.; KURODA, E. K. Pré-tratamento de águas por biofiltração para a remoção dos contaminantes atrazina, simazina, 17 β -estradiol, diclofenaco e microcistina-LR. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 28, e20220168, 2023.

ATTIA, T. M.; HU, X. L.; YIN, D. Q. Synthesized magnetic nanoparticles coated zeolite for the adsorption of pharmaceutical compounds from aqueous solution using batch and column studies. **Chemosphere**, v. 9, n. 93, p. 2076-2085, 2013.

BAJRACHARYA, K. D. A. BARRY. Nonequilibrium solute transport parameters and their physical significance: numerical and experimental results. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 24, 1997.

BATLOUNI, M. Anti-inflamatórios não esteroides: Efeitos cardiovasculares, cérebro-vasculares e renais. **Arquivos Brasileiros de Cardiologia**, v. 4, n. 94, 2010.

BAUDISCH, S. K.; GOULART, F. A. B.; ANTONELLI, J.; AZEVEDO, J. C.; Emergent contaminants in spring rivers and their relation to the benthic macroinvertebrates. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, Porto Alegre, v. 27, e18, 2022.

BORGES, R. M.; MINILLO, A.; LEMOS, E. G. M.; PRADO, H. F. A.; TANGERINO, E. P. Uso de filtros de carvão ativado granular associado a microrganismos para remoção de fármacos no tratamento de água de abastecimento. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 21, n. 4, p. 709 – 720, 2016.

BRAUKO, K. M. Emergent contaminants in spring rivers and their relation to the benthic macroinvertebrates, **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, Porto Alegre, v. 27, 2022.

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

CARVALHO, R. S.; ARGUELHO, M. L. P. M.; FACCIOLI, G. G.; OLIVEIRA, R. A.; PASSOS, E. S.; SILVA, A. V.; DOS SANTOS, B. F. S. Utilização do biocarvão de bagaço de laranja na remoção de tetraciclina em água residuária. **Revista Matéria**, v. 26, n. 2, 2021.

CAO, J.; LAI, L.; LAI, B.; YAO, G.; CHEN, X.; SONG, L. Degradation of tetracycline by peroxymonosulfate activated with zero-valent iron: Performance, intermediates, toxicity and mechanism. **Chemical Engineering Journal**, v. 364, p. 45–56, 2019.

CHAPMAN, P. M. Emergent substances: emerging problems? **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 25, n. 6, p.1445-1447, 2006.

CISNEROS, M. G. V.; CÁRDENAS, C. V.; BURELO, P. C.; ALEMÁN, R. M. M. Adsorbentes no-convencionales, alternativas sustentables para el tratamiento de aguas residuales. **Revista Ingenierías Universidad de Medellín**, Medellín, v. 16, n. 31, 2017.

DELGADO, L. F.; CHARLES, P.; GLUCINA, K.; MORLAY, C. The removal of endocrine disrupting compounds pharmaceutically activated compounds and cyanobacterial toxins during drinking water preparation using activated carbon - A review. **Science of the Total Environment**, v. 435-436, p. 509-525, 2012.

ESTEVEES, S. N.; CHAGAS, A. C. S.; OLIVEIRA, M. C. S.; BARIONI JÚNIOR, W.; BERNARDI, A. C. C. Zeolite supplementation effects on lamb growth and gastrointestinal nematode infection, and economic analysis. **Revista Ciência Agronômica**, v. 53, 2022.

FALDA, L. P.; ASSUNÇÃO, E. G.; KURODA, E. K. Concepções de biofiltração aplicada ao pré-tratamento de águas de abastecimento para remoção de contaminantes emergentes. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 28, 2023.

FENT, K.; WESTON, A. A.; CAMINADA, D. Ecotoxicology of human pharmaceuticals. **Aquatic Toxicology**, v. 76, n. 2, p. 122-159, 2006.

FERREIRA, B. L.; FERREIRA, D. P.; BORGES, S. F.; FERREIRA, A. M.; HOLANDA, F. H.; UCELLA-FILHO, J. G. M, CRUZ, R. A. S.; BIROLI, W. G.; LUQUE, R.; FERREIRA, I. M. Diclofenac, ibuprofen, and paracetamol biodegradation: overconsumed non-steroidal anti-inflammatories drugs at COVID-19 pandemic. **Frontiers in Microbiology**, v. 30, n,14, 1207664, 2023.

FERREIRA, P. A.; GARCIA, G. O.; MATOS, A. T.; RUIZ, H. A.; BORGES JUNIOR, J. C. F. Transporte no solo de solutos presentes na água residuária do café Conilon. **Acta Scientiarum Agronomy**, v. 28, n. 1, p. 29-35, 2006.

FETTER, C. W. **Contaminant hydrogeology**. Macmillan Publish Company, New York. 1993.

FISCHER, H. C. V.; LIMA, L. S.; FELSNER, M. L.; QUINÁIA, S. P. Estudo da capacidade de adsorção de carvões ativados comerciais versus tempo de armazenamento. **Ciência Florestal**, v. 29, n. 3, 2019.

FUKUMOTO, A. A. F.; KURODA, E. K. Seleção de carvões ativados para adsorção de microcistinas. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 24, n. 02, 2019.

FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J. C.; ALMEIDA, R. S. Remoção de compostos tóxicos de solução aquosa por adsorção com zeólita sintetizada a partir de cinzas de carvão **Eclética Química**, v. 30, n. 2, p. 31 - 35, 2005.

GAMARRA, J. S.; GODOI, A. F. L.; VASCONCELOS, E. C.; SOUZA, K. M. T.; OLIVEIRA, C. M. R. Environmental Risk Assessment (ERA) of diclofenac and ibuprofen: A public health perspective. **Chemosphere**, v. 120, p. 462-469, 2015.

GAN, T. J. Diclofenac: an update on its mechanism of action and safety profile. **Current Medical Research and Opinion**, v. 26, n. 7, p. 1715-1731, 2010.

GAVRILESCU, M.; DEMNEROVÁ, K.; AAMAND, J.; AGATHOS, S.; FAVA, F. Emerging pollutants in the environment: present and future challenges in biomonitoring, ecological risks and bioremediation. **New Biotechnology**, v. 32, p.147-156, 2015.

GELLER, M.; KRYMCHANTOWSKI, A. V.; MARCIO STEINBRUCH, M.; CUNHA, K. S.; RIBEIRO, M. G.; OLIVEIRA, L.; OZERI, D.; DAHER, J. P. L. Utilização do diclofenaco na prática clínica: revisão das evidências terapêuticas e ações farmacológicas. **Revista da Sociedade Brasileira de Clínica Médica**, v. 10, n. 1, p. 29-38, 2012.

GHISELLI, G. **Avaliação da qualidade das águas destinadas ao abastecimento público na região de Campinas: ocorrência e determinação dos interferentes endócrinos (IE) e produtos farmacêuticos e de higiene pessoal (PFHP)**. 2006. Tese (Doutorado em Química Analítica) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

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.

JOÃO, J. J.; SATIRO JÚNIOR, W.; VIEIRA, J. L. Use of zeolite synthesized from coal ash from Santa Catarina for removal of iron, manganese and methylene blue dye in water. **Revista Ambiente e Água**, v. 13, n. 4, 2018.

JURY, W. A.; ROTH, K. **Transfer function and solute movement through soils. Theory and applications.** Birkhäuser Verlag, Baser. 1990.

KHAKSARFARD, Y.; BAGHERI, A.; RAFATI, A. A. Synergistic effects of binary surfactant mixtures in the adsorption of diclofenac sodium drug from aqueous solution by modified zeolite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 15, n.644, p. 186-199, 2023.

KOLLARAHITHLU, S. C.; BALAKRISHNAN, R. M. Adsorption of pharmaceuticals pollutants, Ibuprofen, Acetaminophen, and Streptomycin from the aqueous phase using amine functionalized superparamagnetic silica nanocomposite. **Journal of Cleaner Production**, v. 294, p. 126-155, 2021.

KRAJIŠNIK, D.; DAKOVIĆ, A.; MILOJEVIĆ, M.; MALENOVIĆ, A.; KRAGOVIĆ, M.; BOGDANOVIĆ, D. B.; DONDUR, V.; MILIĆ, J. Properties of diclofenac sodium sorption onto natural zeolite modified with cetylpyridinium chloride. **Colloids Surf B Biointerfaces**. v. 83 n.1, p.165-172, 2011.

LABRECQUE, S. P.; BLANFORD, W. J. Fate and transport of bromide and mononuclear aromatic hydrocarbons in aqueous solutions through Berea Sandstone. **Science of the Total Environment**, v. 766, 2021.

LI, H.; DONG, X.; DA SILVA, E.B.; DE OLIVEIRA, L.M.; CHEN, Y.; & MA, L.Q. Mechanisms of metal sorption by biochars: Biochar characteristics and modifications. **Chemosphere**, 178, 2018.

LONAPPAN, L.; BRAR, S. K.; DAS, R. K.; VERMA, M.; SURAMPALLI, R. Y. Diclofenac and its transformation products: Environmental occurrence and toxicity - A review. **Environment International**, v. 96, p. 127-138, 2016.

LONAPPAN, L.; ROUISSI, T.; BRAR, S. K.; VERMA, M.; SURAMPALLI, R. Y. Adsorption of diclofenac onto different biochar microparticles: Dataset – Characterization and dosage of biochar. **Data Brief**, v. 16, p. 460-465, 2010.

LOPES, D. F. **Transporte de contaminantes em meios porosos: aplicação da técnica da transformada integral.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Pará. Belém, 130p. 2005.

MAGED, A.; DISSANAYAKE, P. D.; YANG, X.; PATHIRANNAHALAGE, C.; BHATNAGAR, A.; OK, Y. S. New mechanistic insight into rapid adsorption of pharmaceuticals from water utilizing activated biochar. **Environmental Research**, v. 202, 111693, 2021.

MARSON, E. O.; PANIAGUA, C. E. S.; GOMES JÚNIOR, O.; GONÇALVES, B. R.; SILVA, V. M.; RICARDO, I. A. V. M.; STARLING, M. C.; AMORIM, C. C.; TROVÓ, A. G.. A review toward contaminants of emerging concern in Brazil: Occurrence, impact and their degradation by advanced oxidation process in aquatic matrices. **Science of The Total Environment**, v. 836, 155605, 2022.

MASTROCICCO, M.; PROMMER, H.; PASTI, L.; PALPACELLI, S.; COLOMBANI, N. Evaluation of saline tracer performance during electrical conductivity groundwater monitoring. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 123, p.157–166, 2011.

MINILLO, A.; ISIQUE, W. D.; CARDOSO, C. A. L.; SÚAREZ, Y. R. Occurrence and ecological risk assessment of pharmaceutically active compounds in neotropical small basins, **Brazil Acta Limnology**, v. 35, 2023.

MOTA, K. F.; PEREIRA, M. L.; COELHO, E. B.; REIS, T. M.; NASCIMENTO, M. M. G.; OBRELI-NETO, P. R.; BALDONI, A. O. Medicamentos isentos de prescrição (MIP): o farmacêutico pode prescrever, mas ele sabe o que são? **Revista de la OFIL**, v. 30 n. 1, 2021.

MONTAGNER, C. C.; VIDAL, C.; ACAYABA, R. D. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. **Química Nova**, v. 40, n. 9, p. 1094-1110, 2017.

NORONHA, J. I.; GIARDINI, I. J. M.; PASOTTI, D. V.; TEIXEIRA, C. M. P. P. Análise da prevalência da automedicação com anti-inflamatórios não esteroidais em uma drogaria de Espírito Santo do Pinhal-SP. **Revista Faculdades do Saber**, v. 6, n. 12, p. 814 - 822, 2021.

NOVY QUADRI, M. G. **Transferts de solutes dans les sols saturés Et non saturés application au pentachlorophenol**. 1993. 204p. (Doutorado em Génie Mécanique) Laboratoire d'étude des transferts en Hydrologie et Environnement, Université de Grenoble, France, 1993.

NUNES, C. S.; CASTILHO, A. S.; RAMOS, J. P.; GOMES, L. G.; CARDOSO, F. J. B.; VILHENA, K. S. S. Potencial de resíduo não processado proveniente da obtenção do silício metálico como adsorvente do corante vermelho de metila. **Matéria**, v. 28, n.1, 2023.

ONU, **Resolução nº 64/292**, de 28 de julho de 2010. O direito humano à água e ao saneamento.

PETROVIC, M.; HERNANDO, M. D.; DIAS-CRUZ, M. S.; BARCELÓ, D. Liquid chromatography-tandem mass spectrometry for the analysis of pharmaceutical residues in environmental samples: a review. **Journal of Chromatography A**, v. 1067, n. 1/2, p.1-14, 2005.

REIS FILHO, R. W.; BARREIRO, J. C.; VIEIRA, E. M.; CASS, Q. B. Fármacos, ETEs e corpos hídricos. **Revista Ambiente e Água**, v. 2, n. 3, p. 54-61, 2007.

ROTH, K. **Lecture notes in soil physics**. Institute of Soil Science, University of Hohenheim. Version 3.2. 1996.

RUIZ, B.; CABRITA, I.; MESTRE, A. S.; PARRA, J. B.; PIRES, J.; CARVALHO, A. P.; ANIA, C. O. Surface heterogeneity effects of activated carbons on the kinetics of paracetamol removal from aqueous solution. **Applied Surface Science**, v. 256, n. 17, p. 5171-5175, 2010.

SANTOS, A. M.; AZEVEDO, I .C .D. D.; ASSIS, I. R.; NASCENTES, R.; CÂNDIDO, E. S. Solo tratado com cimento para sorção de Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} e As^{5+} em barreiras reativas permeáveis. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 25 n. 3, 2020.

SARMAH, A. K.; MEYER, M. T.; BOXALL, A. B. A. A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (VAs) in the environment. **Chemosphere**. v. 65, n. 5, p. 725-759, 2006.

SAUVÉ, S; DESROSIERS, M. A review of what is an emerging contaminant **Chemistry Central Journal**, v. 8, n. 15, 2014.

SCHEYTT, T. J.; MERSMANN, P.; HEBERER, T. Mobility of pharmaceuticals carbamazepine, diclofenac, ibuprofen, and propyphenazone in miscible-displacement experiments. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 83, p. 53 – 69, 2006.

SCHILLO, H. C. F. L.; **Adsorção do fármaco diclofenaco em biocarvão de folhas de mandioca com uso de planejamento experimental.** Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Cascavel, p.72. 2020.

SEIJÓ ECHEVARRÍA, M.; DEL TÓRO DÉNIZ, M.; MARTINEZ CASTELLANOS, E.; SHERBAKOV, G. A.; RODRIGUEZ MOYA, J. J. Uses of natural zeolite in the removal of Pb²⁺ from contaminated water. **Eclética Química**, v. 22, 1997.

SILVA, J. O.; GRANJA, H. S.; SANTOS, J. F.; FREITAS, L. S.; SUSSUCHI, E. M. Biochar and Hydrochar in the Development and Application of Electrochemical Devices in the Sensing and Degradation of Target Compounds: A Mini-Review of the Recent Contributions of 2020-2023. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 35, n.1, 2024.

SILVA, V. W. P.; FIGUEIRA, K. L.; SILVA, F. G.; ZAGUI, G. S.; MESCHÉDE, M. S. C. Descarte de medicamentos e os impactos ambientais: uma revisão integrativa da literatura **Ciência e Saúde Coletiva**. v. 28, n.4, 2023.

SQUINCA, M.; ARCURI, A. F. G.; PEREIRA, J. T. R.; RIBEIRO, T. O.; MARINI, D. C. Consumo de medicamentos durante a pandemia da Covid-19. **Revista de Atenção à Saúde**. v. 20, n. 72, p. 19-32, 2022.

STUMM, W.; MORGAN, J. J. Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters. **John Wiley & Sons**, 1996.

SUN, K.; SHI, Y.; WANG, X.; LI, Z. Sorption and retention of diclofenac on zeolite in the presence of cationic surfactant. **Journal of Hazardous Materials**. v. 5, n.323, p. 584-592, k2017.

SUNDARARAMAN, S.; ARAVIND KUMAR, J.; DEIVASIGAMANI, P.; DEVARAJAN, Y. Emerging pharma residue contaminants: Occurrence, monitoring, risk and fate assessment – A challenge to water resource management. **Science of the Total Environment**, v. 825, 153897, 2022

TERNES, T. A.; MEYER, M.; STUBER, J.; SUCHETTA, R.; WILKEN, R. D.; SERVOS, M.; HALLER, M. Ozonation: a tool for removal of pharmaceuticals, contrast media and musk fragrances from wastewater? **Water Research**, v. 37, n. 8, 2003.

THOMÉ, A.; KNOP, A. **Movimento de Contaminantes no Solo**. In: II Simpósio Nacional de Uso da Água na Agricultura, Passo Fundo, 2006. Anais.

VEIGA, T. R. L. A.; LIMA, T. L.; 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, 2017.

WANG, J.; WANG, S. Preparation, modification and environmental application of biochar: A review. **Journal of Cleaner Production**, 227, 2019.

WANG, J.; WANG, S. Removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from wastewater: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 182, 2018.

XIE, J.; LIU, M.; HE, M.; LIU, Y.; LI, J.; YU, F.; LV, F.; LIN, C.; YE, X. Ultra-efficient adsorption of diclofenac sodium on fish-scale biochar functionalized with H₃PO₄ via synergistic mechanisms. **Environ Pollut**, v.1, n. 322, 121226, 2023.

XU, L.; ZHANG, H.; XIONG, P.; ZHU, Q.; LIAO, C.; JIANG, G. Occurrence, fate, and risk assessment of typical tetracycline antibiotics in the aquatic environment: A review. **Science of the Total Environment**, v. 753, 141975, 2021.