



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

MILENA ADDNA MARINHO LOPES

**AVALIAÇÃO DO TRANSPORTE DE ANTIBIÓTICOS SULFAMETOXAZOL (SMX) E  
SULFADIAZINA (SDZ) EM MEIO POROSO, CONTENDO BIOCHAR E ZEÓLITA**

Recife

2024

MILENA ADDNA MARINHO LOPES

**AVALIAÇÃO DO TRANSPORTE DE ANTIBIÓTICOS SULFAMETOXAZOL (SMX) E  
SULFADIAZINA (SDZ) EM MEIO POROSO, CONTENDO BIOCHAR E ZEÓLITA**

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(a) em Tecnologias Energéticas e Nucleares. Área de concentração: Aplicações de Radioisótopos na Agricultura e Meio-Ambiente

Orientador (a): Dr. Antonio Celso Dantas Antonino

Coorientador (a): Marcus Metri Corrêa

Recife

2024

.Catalogação de Publicação na Fonte. UFPE - Biblioteca Central

Lopes, Milena Addna Marinho.

Avaliação do transporte de antibióticos sulfametoxazol (SMX) e sulfadiazina (SDZ) em meio poroso, contendo biochar e zeólita / Milena Addna Marinho Lopes. - Recife, 2024.

68 f.: il.

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

Orientação: Antonio Celso Dantas Antonino.

Inclui referências.

1. Antibióticos emergentes; 2. Contaminação hídrica; 3. Modelos de transporte; 4. Sorção em colunas. I. Antonino, Antonio Celso Dantas. II. Título.

UFPE-Biblioteca Central

# AVALIAÇÃO DO TRANSPORTE DE ANTIBIÓTICOS SULFAMETOXAZOL (SMX) E SULFADIAZINA (SDZ) EM MEIO POROSO, CONTENDO BIOCHAR E ZEÓLITA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares da Universidade Federal de Pernambuco, 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: 30/10/2024.

## BANCA EXAMINADORA

Documento assinado digitalmente  
 SEVERINO MARTINS DOS SANTOS NETO  
Data: 22/11/2024 16:18:56-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

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

Documento assinado digitalmente  
 EDUARDO SOARES DE SOUZA  
Data: 22/11/2024 16:02:40-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

Dr. Eduardo Soares de Souza (Examinador Externo) Universidade Federal Rural de Pernambuco - UFRPE

Documento assinado digitalmente  
 YAICEL GE PROENZA  
Data: 22/11/2024 16:36:19-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

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

## DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho aos meus pais que nunca mediram esforços para ajudar nos meus estudos, as vezes abdicando das próprias necessidades para garantir que eu me formasse, sou eternamente grata por tudo que fizeram e fazem por mim, essa vitória é de vocês e para vocês. Dedico também ao meu tio e padrinho Lucélio (in memoriam) que no seu pouco tempo de vida me incentivava a cursar a graduação que eu tanto sonhava, seja indo me levar para fazer o vestibular ou me encorajando a concluir o curso. Sei que onde quer que esteja, está orgulhoso da pessoa e da profissional que me tornei.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus, só eu e ele sabemos que não foi fácil chegar até aqui, mas ele sempre esteve ali me encorajando e não me deixando fraquejar. Deus é bom o tempo todo, o tempo todo Deus é bom.

Agradeço a meu orientador Antonino e ao meu coorientador Marcus Metri por terem me acolhido na equipe, por todo incentivo, conhecimento compartilhado, toda ajuda e disponibilidade, sem vocês eu não teria conseguido. Agradeço também a Diogo pela paciência em me ensinar a rodar meus dados e pela disposição em ajudar sempre que eu precisava.

Agradeço aos meus pais José Almir e Lucineide, pelos seus esforços incansáveis para que eu me tornasse uma profissional melhor a cada dia, investindo tudo de si em meus estudos, a vocês sou eternamente grata. A meu irmão Michel pelo apoio, incentivo e suporte emocional. A minha avó Girleide pelas orações e velas ascendidas, sempre intercedendo por mim. A minhas tias Zenaide, Zildete e Zildene, que estiveram e estão sempre me incentivando, vibrando com minhas conquistas e orando por mim.

Agradeço aos meus amigos (as) Beatriz, Felipe, Jeanne, Iracilda, Juciara, Clarissa, Daniely, Débora, Alessa, e amigos em geral pelo suporte emocional, orações e ajuda com a proficiência na língua inglesa.

Agradeço à Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), pela oportunidade de realizar a pós-graduação.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

“Quando tiver que escolher  
entre estar certo e ser gentil,  
escolha ser gentil.”  
(R. J. Palacio, 2013)

## RESUMO

A contaminação de águas por antibióticos, como o sulfametoxazol (SMX) e a sulfadiazina (SDZ), tornou-se uma questão crítica devido à sua contribuição para o desenvolvimento de resistência bacteriana. Este estudo buscou avaliar a eficiência do biochar de borra de café e da zeólita na sorção desses antibióticos em colunas de areia sob condições saturadas, além de caracterizar os parâmetros de transporte com o uso de brometo de potássio (KBr) como traçador inerte. Inicialmente, as colunas foram saturadas com uma solução de cloreto de cálcio ( $\text{CaCl}_2$ ), e o traçador KBr foi injetado para determinar os parâmetros hidrodispersivos, como o coeficiente de dispersão (D) e o fator de retardo (R). A recuperação praticamente completa do KBr confirmou o comportamento conservador do traçador, sem interação significativa com o biochar ou a zeólita. Esse dado validou a adequação do traçador para a caracterização do sistema, assegurando que o transporte observado para os antibióticos foi exclusivamente devido às propriedades dos adsorventes. Após a fase com o traçador, pulsos de antibióticos SMX e SDZ foram introduzidos nas colunas para avaliar a sorção pelos dois materiais. Os dados experimentais foram ajustados ao modelo de Convecção-Dispersão (CDE), que revelou um comportamento predominantemente convectivo nos dois casos, com coeficientes de dispersão elevados e pouca retenção dos antibióticos. O biochar apresentou um fator de retardo levemente superior em relação à zeólita, indicando uma maior interação com os compostos. Contudo, essa diferença foi insuficiente para garantir uma sorção eficiente, já que ambos os materiais demonstraram baixa capacidade de retenção dos contaminantes. Conclui-se que, nas condições avaliadas, o biochar da borra de café e a zeólita não foram eficazes na remoção dos antibióticos SMX e SDZ. A aplicação do traçador KBr confirmou o comportamento convectivo do sistema, e os resultados indicam a necessidade de explorar novos materiais adsorventes ou modificações nos existentes para otimizar a remoção de contaminantes emergentes em sistemas de tratamento de água.

**Palavras-chave:** Antibióticos emergentes; Contaminação hídrica; Modelos de transporte; Sorção em colunas.

## **ABSTRACT**

The contamination of water by antibiotics such as sulfamethoxazole (SMX) and sulfadiazine (SDZ) has become a critical issue due to their contribution to the development of bacterial resistance. This study aimed to evaluate the efficiency of coffee ground biochar and zeolite in adsorbing these antibiotics in sand columns under saturated conditions, as well as to characterize the transport parameters using potassium bromide (KBr) as an inert tracer. Initially, the columns were saturated with a calcium chloride ( $\text{CaCl}_2$ ) solution, and KBr was injected to determine hydrodynamic dispersion parameters such as the dispersion coefficient (D) and the retardation factor (R). The near-complete recovery of KBr confirmed its conservative behavior, with no significant interaction with the biochar or zeolite. This validated the tracer's suitability for system characterization, ensuring that the observed antibiotic transport was solely due to the properties of the adsorbents. Following the tracer phase, pulses of SMX and SDZ were introduced into the columns to assess adsorption by both materials. The experimental data were adjusted to the Convection-Dispersion (CDE) model, which revealed a predominantly convective behavior in both cases, with high dispersion coefficients and low antibiotic retention. The biochar showed a slightly higher retardation factor compared to the zeolite, suggesting greater interaction with the compounds. However, this difference was insufficient to ensure effective adsorption, as both materials demonstrated low contaminant retention capacity. In conclusion, under the evaluated conditions, coffee ground biochar and zeolite were ineffective in removing SMX and SDZ antibiotics. The application of KBr confirmed the system's convective behavior, and the results suggest the need to explore new adsorbent materials or modify existing ones to optimize the removal of emerging contaminants in water treatment systems.

**Keywords:** Column adsorption; Emerging antibiotics; Transport models; Water contamination.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Percurso do Esgoto bruto.....	22
Figura 2: Etapas de tratamento .....	22
Figura 3- Meios de entrada dos fármacos no meio ambiente .....	23
Figura 4: Rotas de contaminação de ambientes aquáticos por CPEs .....	26
Figura 5- Ciclo de produção e aplicação do biochar como fertilizante .....	29
Figura 6: Esquematização do ensaio em laboratório.....	36
Figura 7: Biochar utilizado.....	37
Figura 8: Zeólita utilizada .....	38
Figura 9: Areia utilizada .....	38
Figura 10: Zeólita, Biochar e Areia .....	39
Figura 11: Concentração do SDZ + SMX .....	40
Figura 12: Traçador utilizado- KBR .....	41
Figura 13: Modelo de colunas .....	42
Figura 14: Separação dos materiais.....	43
Figura 15: Montagem das colunas .....	43
Figura 16: Coluna de Biochar e Zeólita respectivamente .....	44
Figura 17- Leitor de Frações .....	45
Figura 18: Leitor de íons Thermo Scientific - Orion Star A214.....	46
Figura 19: Filtro utilizado nas amostras.....	46
Figura 20: Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência (CLAE) modelo ArchPLC .....	47
Figura 21: Configuração inicial do STANMOD .....	49
Figura 22- Modelo de ajuste para o KBR .....	49
Figura 23- Modelo de ajuste para os Contaminantes .....	50
Figura 24 - Dados de entrada (Tempo e C/C0) .....	51
Figura 25- Gráficos KBR .....	53
Figura 26- Gráficos da interação do SDZ com a Zeólita .....	61
Figura 27- Gráficos da interação do SMX com a Zeólita .....	62
Figura 28- Gráficos da interação do SDZ com o Biochar.....	63
Figura 29- Gráficos da interação do SMX com o Biochar .....	64

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Estrutura de Saneamento Básico .....	21
Tabela 2: Características físicas e químicas da Sulfadiazina e do Sulfametoxazol .....	40
Tabela 3 - Dados coletados das amostras (Fonte: Autor, 2024).....	52
Tabela 4- Resultados obtidos para o KBR .....	54
Tabela 5 - Média das amostras de KBR.....	54
Tabela 7- Parâmetros hidrodispersivos obtidos pelo ajuste ao modelo CDE, a partir dos ensaios de deslocamento miscível da solução de SDZ em meio ao biocarvão e a zeólita. ..	56
Tabela 8- Média das amostras do SDZ.....	56
Tabela 10- Parâmetros hidrodispersivos obtidos pelo ajuste ao modelo CDE, a partir dos ensaios de deslocamento miscível da solução de SMX em meio ao biocarvão e a zeólita...	56
Tabela 11- Média das amostras do SMX .....	57

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>14</b>
<b>2 OBJETIVOS.....</b>	<b>18</b>
2.1 Objetivo Geral .....	18
2.2 Objetivos Específicos.....	18
<b>3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....</b>	<b>19</b>
3.1 Saneamento no Brasil.....	19
3.2 Processo de Filtração (Barreiras Reativas Permeáveis).....	23
3.3 Contaminantes Emergentes.....	24
3.4 Os Antibióticos Sdz e Smx.....	26
3.5 Materiais Adsorventes Alternativos .....	28
3.6 Mecanismos de Transferência de Poluentes em Meio Poroso .....	30
3.6.1 Modelo de Convecção-Dispersão (CDE) .....	30
3.6.2 Modelo de Convecção - Dispersão a Duas Frações de Água (CDE-MIM).....	33
3.6.1 Modelo de Convecção - Dispersão a Dois Sítios de Sorção.....	34
<b>4 MATERIAL E MÉTODOS .....</b>	<b>36</b>
4.1 Materiais adsorventes estudados .....	36
4.2 Fármacos utilizados .....	39
4.3 Traçador utilizado.....	41
4.4 Transporte de SMX e SDZ em colunas de lixiviação .....	41
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>52</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>67</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Dentre os recursos naturais, a água desempenha um papel indispensável à vida. Por muito tempo ela foi considerada um recurso inesgotável, e isso contribuiu para seu uso irracional e sua má gestão, fazendo com que, atualmente, nem todos os brasileiros tenham acesso à água de boa qualidade.

O Brasil tem uma das maiores reservas de água do planeta, mas, atualmente, mananciais para abastecimento público de grandes centros urbanos vêm recebendo esgotos domésticos e efluentes industriais sem tratamento adequado.

Diante disso, o despejo de efluentes sem tratamento está se tornando um dos problemas ambientais mais urgentes do momento. A qualidade de vida da população é prejudicada pela disposição irregular de efluentes, que também tem impactos negativos diretos na saúde, por apresentarem substâncias perigosas para a população.

Em cada residência, e nos centros de saúde, medicamentos, itens de higiene e cosméticos são descartados no esgoto. A enorme quantidade de substâncias farmacêuticas despejadas no esgoto doméstico tornou-se um desafio quando seus produtos de transformação começaram a ser detectados em áreas distantes, evidenciando a grande disseminação através dos cursos d'água. Com o crescimento populacional, essas substâncias tornaram-se cada vez mais presentes no ambiente e já chamam a atenção das autoridades de saúde pública, pois a água tratada, considerada segura para consumo humano e irrigação agrícola, tem mostrado concentrações crescentes desses resíduos, conhecidos como "contaminantes emergentes". Embora não aparentem toxicidade imediata, há suspeitas de que esses contaminantes possam estar relacionados a diversos problemas, tanto para a saúde humana quanto para os ecossistemas, afetando a reprodução, a fisiologia e o desenvolvimento dos seres vivos.

Dentre as diversas substâncias nocivas, encontra-se os fármacos, que mesmo em baixas concentrações, podem contaminar o ambiente aquático. Em geral, comprimidos, cápsulas e xaropes são descartados inadequadamente e poluem as águas de mananciais, em vez de serem retornados às farmácias ou outros locais

especializados na venda de medicamentos. As principais rotas de contaminação dos antibióticos ao meio ambiente são oriundas da utilização deliberada, seja por via oral ou por meio de injeção, na qual a parcela do medicamento não aproveitada pelo organismo é eliminada por excreção, além do descarte de medicamentos vencidos ou que já não são mais utilizados no esgoto ou lixo comum (CARVALHO et al., 2009). Após sua chegada à rede de esgoto, a água que contém os resíduos do fármaco é enviada para estações de tratamento de esgoto, onde não é tratada para neutralizar esses compostos químicos sendo despejada em um manancial, onde é considerada água de esgoto tratada. Em seguida, as estações de tratamento coletam a água que contém medicamentos, pesticidas e hormônios e a transformam em água potável, sem nenhum tipo de tratamento específico para remover os compostos químicos presentes nela. Finalmente, essa água é considerada potável e é distribuída para a população, embora contenha traços desses compostos que não foram removidos totalmente.

Logo, há uma necessidade de desenvolver tecnologias eficazes que impeçam a disposição de fármacos no meio ambiente, evitando a contaminação, pois o lançamento de antibióticos, por exemplo, pode levar ao surgimento de superbactérias. Os processos de atenuação natural que usam adsorventes minerais e orgânicos complementam os sistemas de tratamento convencionais. Isso cria uma etapa adicional conhecida como Barreiras Reativas Permeáveis (BRP) (POWELL et al., 1998; SANTONASTASO et al., 2016; SANTONASTASO et al., 2018).

Barreiras reativas permeáveis são utilizadas quando uma pluma de contaminação de proporções limitadas é mobilizada pelo fluxo d'água subterrâneo (DANIEL, 1993). A barreira, geralmente vertical, é construída de forma a interceptar a pluma de contaminação. Esta, ao transpor a barreira, interage físico-quimicamente com o material reativo, de forma que a carga de contaminantes seja reduzida a níveis aceitáveis ou controláveis (TAZIOLI et al., 2002; GUSMÃO et al., 2004). A principal vantagem das barreiras reativas permeáveis consiste em sua natureza passiva para o tratamento in situ de contaminantes (SUTHERSAN, 1997).

Barreiras reativas permeáveis normalmente são constituídas de carvão ativado, por este ser material poroso, com grande área superficial específica podem resultar em aplicações bem-sucedidas na remediação in situ de solos contaminados. Este tipo de material possui propriedades de sorção que têm sido utilizadas industrialmente para purificação e eliminação de componentes tóxicos em fases líquidas e gasosas, além do emprego em reações de catálise. Carvões ativados podem ser produzidos a

partir de vários materiais, tais como: materiais lignocelulósicos diversos e carvão vegetal (“char”).

Devido ao alto custo de implementação de carvões ativados nessas barreiras permeáveis, o presente trabalho visa mostrar uma alternativa de substituir o carvão por materiais mais baratos. Neste sentido, estudos vêm sendo conduzidos e os resultados têm mostrado que a zeólita e o biochar se comportam como bons adsorventes de contaminantes.

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos hidratados que podem ser encontrados naturalmente ou produzidos artificialmente e apresentam uma estrutura tridimensional coordenada por tetraedros TO<sub>4</sub> (T = Si, Al, B, Ge, Fe, P e Co). Os átomos de oxigênio compartilhados nos vértices dos tetraedros os conectam uns aos outros (AMEH et al., 2017).

Atualmente as zeólitas são utilizadas como trocadores iônicos em detergentes, adsorventes, separação de gases, agricultura, horticultura e principalmente nas indústrias de refino do petróleo e petroquímica. (MAESEN e MARCUS, 2001).

Por definição, biochar é uma matriz heterogênea, rica em carbono aromático e elementos minerais presentes em suas cinzas, produzido pela pirólise de biomassa obtida por critérios sustentáveis, mediante tecnologias limpas e sob condições controladas. É um material de baixo custo que vem demonstrando um potencial promissor na remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos (XU et al., 2012; LU et al., 2014).

As propriedades do biochar dependem da biomassa de que ele é feito. No presente estudo foi utilizado a borra do café por existir poucos trabalhos que utilizaram essa biomassa na fabricação do biochar e por ser um resíduo encontrado facilmente em nosso país, sendo o Brasil, segundo a Organização Internacional do café (OIC), o maior produtor de café do mundo, e o segundo maior consumidor, se tornando a segunda bebida mais consumida, atrás apenas da água.

Os antibióticos são uma classe importante de medicamentos, e devido à sua atividade biológica específica, são causadores de um impacto ambiental significativo. A presença desses fármacos no meio ambiente, chamou atenção a partir da década de 70, mas somente em meados dos anos 90, com a intensificação do uso desses medicamentos e o desenvolvimento de novas tecnologias de análise, que a sua presença passou a causar uma certa preocupação. Isso se deu pelo fato de que vários desses compostos foram encontrados em efluentes de Estações de Tratamento de

Esgotos (ETEs) e em águas superficiais e subterrâneas em concentrações na faixa de  $\mu\text{g L}^{-1}$  e  $\text{ng L}^{-1}$  em vários países (ANDREOZZI et al., 2004; LONGHIN, 2008; MELO et al., 2009; COSTA JUNIOR et al., 2014; LOPES, 2014).

As sulfonamidas (SAs) representam uma das classes de antibióticos mais utilizados na medicina humana e veterinária (HU; ZHOU; LUO, 2010; KWON et al., 2011; ZHANG et al., 2017), sendo a sulfadiazina (SDZ) e o sulfametoxazol (SMX) representantes da classe das SAs com maiores concentrações no meio ambiente (YAN et al., 2013), equivalentes a  $17 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$  de SDZ (KÜMMERER, 2009) e  $1,1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  de SMX em águas subterrâneas (BARNES et al., 2008).

Na literatura há diversos trabalhos sobre o uso do biochar e da zeólita usados como fontes alternativas na sorção de antibióticos. Como Vasconcelos (2024), onde o biochar da borra de café se mostrou mais eficiente na adsorção do diclofenaco comparado com a zeólita. Gustavo Junior (2022) também estudou a eficiência do biochar de cana-de-açúcar no transporte de potássio mostrando que o biochar foi um importante aliado no processo de melhoria da qualidade físico-química do solo. Rabelo (2018) mostrou que SDZ oferece risco real de contaminação das águas subterrâneas, uma vez que a sua adsorção é baixa. Silva (2024) estudou o comportamento do SDZ num biochar da borra de café ativado com ácido sulfúrico é um adsorvente promissor para remoção de sulfadiazina das águas superficiais e subterrâneas.

Através das pesquisas pôde-se observar que os estudos se limitavam a injeção de apenas um contaminante. Diante do exposto, o presente trabalho teve como objetivo verificar a capacidade de sorção do biochar produzido a partir de borra de café e zeólita à aplicação simultânea dos antibióticos SMX e SDZ, uma vez que eles representam uma série ameaça a vida humana se dispostos no meio ambiente.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo Geral**

Avaliar a capacidade do biocarvão de borra de café e zeólita, acondicionados em colunas de lixiviação, em condições saturadas, em sorver simultaneamente os antibióticos sulfametoxazol (SMX) e sulfadiazina (SDZ).

### **2.2 Objetivos Específicos**

- Obter os parâmetros de transporte dos antibióticos SMX e SDZ, a partir das soluções das equações matemáticas dos modelos dispersivos-convectivos, utilizando as curvas de eluição dos antibióticos nas colunas de biocarvão e zeólita.
- Comparar a eficiência de sorção do biocarvão de borra de café e zeólita aos antibióticos SMX e SDZ.

## 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 3.1 Saneamento no Brasil

Segundo a Organização Mundial de Saúde (OMS), saneamento é o controle de todos os fatores do meio físico do homem, que exercem ou podem exercer efeitos nocivos sobre o bem-estar físico, mental e social. De outra forma, pode-se dizer que saneamento caracteriza o conjunto de ações socioeconômicas que têm por objetivo alcançar Salubridade Ambiental.

Os avanços nos serviços de saneamento básico oferecidos iniciaram-se com a chegada da família Real em 1808, quando foram criadas leis com o objetivo de fiscalizar os portos, dificultando a entrada de navios com pessoas que estivessem doentes. O Brasil foi um dos pioneiros na implantação de redes de coleta para escoamento da água da chuva. No entanto, o sistema foi instalado apenas na cidade do Rio de Janeiro, atendendo assim unicamente à área da cidade onde se instalava a aristocracia (CAVINATTO, 1992).

O abastecimento de água primeiramente era feito através de chafarizes e fontes próprias, sendo as vilas as responsáveis pela captação e distribuição das águas, neste período o processo de coleta de lixo era feito pelas famílias (SOUZA, 2009).

Em 1750, durante o governo de Gomes Freire de Andrade, foram construídos os Arcos de pedra e cal do aqueduto conhecidos como Arcos da Lapa (HERMANN, 2012). Em 1864, na cidade do Rio de Janeiro foi concluída a instalação da primeira rede de esgoto (AZEVEDO NETTO, 1959).

Embora tenham sido realizadas obras de abastecimento e esgotamento sanitário, essas eram insuficientes pois abrangiam apenas os grandes centros urbanos, devido à falta de serviços para as pequenas populações, os serviços de infraestrutura passaram a ser feitos através de concessão à iniciativa privada, bem como os serviços de água e esgotos (SILVA, 1998).

A partir do avanço, avanço das epidemias trazidas da Europa, tornou-se necessário uma maior vigilância sanitária. Como resultados, o primeiro Código Sanitário do Estado de São Paulo foi promulgado em 1894, com 520 artigos, reunindo as normas de higiene e saúde pública (SÃO PAULO, 1894; MIRANZI et al., 2010).

Uma infraestrutura sanitária exerce influência direta na realidade da saúde pública e nas condições de vida das populações, principalmente quando se trata de países em fase de desenvolvimento, em que doenças infecciosas representam índices preocupantes de mortalidade, evidenciando, a vulnerabilidade dos sistemas de saneamento (DANIEL et al., 2001).

Atualmente o saneamento básico no Brasil é um direito assegurado pela Constituição e pela Lei nº. 11.445/2007. Esse é definido como o conjunto dos serviços, infraestrutura e instalações operacionais de abastecimento de água, esgotamento sanitário, limpeza urbana, drenagem urbana, manejos de resíduos sólidos e de águas pluviais.

A Organização das Nações Unidas (ONU) reconhece como essencial e como direito humano o acesso à água e ao saneamento quando declara — por meio da Resolução 64/292, em sua Assembleia Geral, realizada no dia 28 de julho de 2010 — ser “fundamental para o gozo pleno da vida e de todos os outros direitos humanos” (MILARÉ e MILARÉ, 2020).

Mesmo com o amparo legal e sua importância para a saúde e para o meio ambiente, no que se refere a saneamento básico, o Brasil está distante do ideal, existindo um déficit de acesso domiciliar aos serviços de saneamento no país. De acordo com dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2010), apenas 55% dos municípios possuem coleta de esgoto sanitário, e 28% contam com sistema de tratamento de esgoto (DANTAS et al., 2012).

Segundo a Agência do Senado 2023 pelo menos metade da população sofre com problemas de saneamento básico. Dados oficiais indicam que 40 milhões de famílias não têm sequer um banheiro dentro de casa. E dados do Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento indicam mais de 100 milhões de brasileiros sem acesso à coleta de esgoto e 35 milhões sem água tratada.

De acordo com Heller (2014), relator especial das Nações Unidas para o direito humano à água e ao saneamento, destacou a desigualdade no acesso ao saneamento básico no Brasil. Ele apontou que as populações mais vulneráveis, como moradores de favelas e áreas rurais, são as mais afetadas pela falta de serviços de saneamento. Nesse sentido, ele defendeu a implementação de políticas inclusivas e equitativas.

A cobertura de saneamento básico no Brasil ainda é extremamente precária, apesar de uma pequena melhora nos últimos anos. Isso significa que os setores

público e privado precisam fazer mais para corrigir o déficit. O Marco Legal do Saneamento Básico (Lei 14.026/2020) prevê que os serviços sejam universalizados até 2033, garantindo que 99% da população tenha acesso a abastecimento de água e 90%, a coleta e tratamento de esgoto.

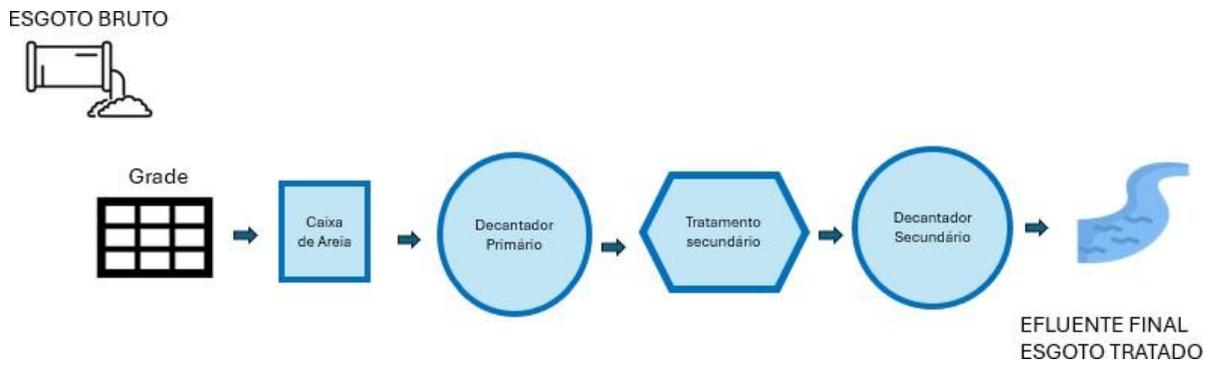
Tabela 1: Estrutura de Saneamento Básico

	Ano 2000	Ano 2010	Ano 2022
Sudeste	81%	85,7%	90,7%
Sul	62%	70,4%	83,9%
Centro-Oeste	40,2%	50,7%	73,4%
Norte	33,5%	31,1%	46,4%
Nordeste	36%	43,2%	58,1%
Brasil	59,2%	64,5%	75,7%

Fonte: Censo 2022/IBGE

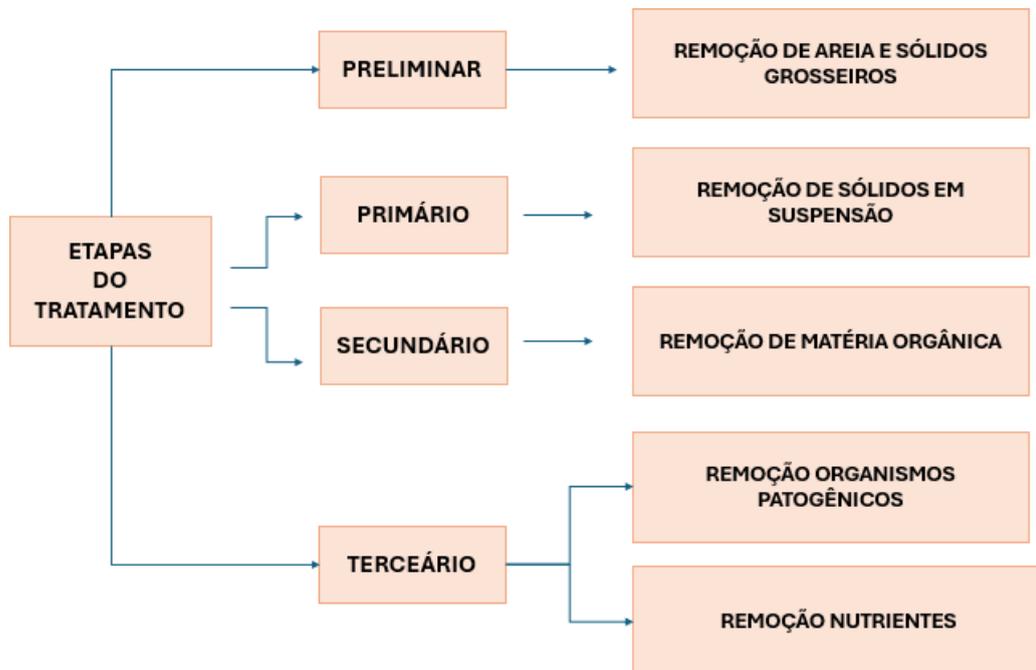
A maioria das cidades brasileiras adotam o seguinte processo de tratamento do esgoto: a primeira etapa do processo de tratamento de efluentes é o tratamento preliminar do esgoto bruto que chega na estação de tratamento. Nesta etapa, os grandes sólidos, como galhos e folhas, são removidos do esgoto. Isso é feito usando telas e grades. Seguindo para o tratamento primário onde os sólidos em suspensão mais finos são retirados da água neste ponto. Isso é feito por meio da sedimentação. A água é deixada descansar em grandes tanques. No fundo desses tanques, os sólidos se depositam. A terceira etapa é o tratamento secundário, nesta etapa, a matéria orgânica dissolvida é removida da água. Isso é feito usando um processo chamado biodegradação. Os microrganismos são usados para quebrar a matéria orgânica em compostos mais simples. O tratamento terciário é a última etapa, neste ponto, todos os poluentes são removidos da água, alguns tipos de tratamento são: filtração, desinfecção e cloração, dependendo do tipo da ETE. Após isso o efluente tratado é destinado a um corpo hídrico mais próximo daquela localidade.

Figura 1: Percurso do Esgoto bruto



Fonte: Autor,2024

Figura 2: Etapas de tratamento



Fonte: Autor,2024

### 3.2 Processo de Filtração (Barreiras Reativas Permeáveis)

Os restos de medicamentos, ao serem descartados de forma inadequada conforme mostrado na Figura 3, podem atingir os mananciais, formando zonas de contaminação que, se não forem contidas e/ou tratadas, têm o potencial de poluir o meio ambiente. Uma alternativa é através do processo de filtração no tratamento terciário de ETEs, onde podem ser utilizadas barreiras reativas permeáveis (BRPs). Essa técnica envolve a purificação das águas contaminadas, por meio da introdução de um material reativo, reduzindo a carga de contaminantes a um nível seguro para o meio ambiente. As BRPs são projetadas para serem mais permeáveis do que o lençol freático em questão, permitindo que a água subterrânea flua facilmente através da estrutura sem alterar significativamente a hidrologia local (SANTOS et al., 2020).

Figura 3- Meios de entrada dos fármacos no meio ambiente



Fonte: Araujo et al, 2010

É necessário utilizar meios reativos adequados nas Barreiras Reativas Permeáveis (BRPs) que sejam compatíveis com o ambiente subterrâneo, de modo a não serem fonte de contaminação por si mesmos, nem desencadear reações químicas indesejadas ao interagirem com os componentes da pluma contaminante.

Segundo Lourenço, Cardoso e Mateus (2010), existem diferentes tipos de meios reativos que podem atuar na contaminação por meio de sorção ou reações de redox, que envolvem um doador e um receptor de elétrons. A sorção em materiais de carbono é uma técnica estabelecida e eficaz, comumente utilizada no tratamento de águas residuais. O carvão ativado é um dos adsorventes mais utilizados para a remoção de poluentes em baixas concentrações, devido à sua grande área superficial e volume de poros, além da possibilidade de regeneração

Madeira, carvão, lignina, cascas de coco e outros materiais carbonáceos podem ser usados para produzir carvão ativado. O carvão é geralmente usado em forma de pó (carvão ativado em pó) ou granular (carvão ativado granular). Uma das razões pelas quais o carvão ativado não pode ser usado em larga escala é o alto custo de produção, que limita sua utilização no tratamento de águas residuais. Como resultado, há uma demanda crescente por adsorventes baratos, renováveis, principalmente naturais e acessíveis localmente.

A utilização do biochar como filtro na remoção de medicamentos tem sido objeto de pesquisas (SCHILLO, 2020; CARVALHO et al., 2021; XIE, 2023). Como resultado, a biomassa estudada é transformada em biocarvão. No entanto, é necessário realizar uma seleção de precursores antes de transformar a biomassa em biocarvão. Isso ocorre porque cada biomassa tem uma composição diferente e reage de forma diferente quando carbonizada. Existem evidências de que a biomassa ou matéria-prima da madeira de eucalipto, bem como a casca de café, podem ser usadas como biochar (VEIGA et al., 2017; CARVALHO et al., 2021).

A zeólita é um material mineral muito usado no tratamento de água e efluentes, principalmente no setor industrial, ela ajuda a melhorar a turbidez e o sabor da água, e eliminando odores e alterações de cor dos efluentes. Conhecida por sua estrutura porosa, ela permite que íons e moléculas sejam adsorvidos seletivamente. A zeólita é útil para uma variedade de aplicações, incluindo remoção de poluentes e purificação de água, catálise e amaciamento de água em detergentes. Elas funcionam como filtros, removendo substâncias prejudiciais da água e a preparando para uso em processos industriais, agronegócios ou consumo humano (FUGARO, IZIDORO e ALMEIDA, 2005).

### **3.3 Contaminantes Emergentes**

A expressão “contaminantes emergentes” é uma alusão aos produtos tóxicos que não são removidos ou eliminados pelos processos tradicionais de tratamento de água para consumo humano. Entre eles, estão os hormônios endógenos, hormônios sintéticos, anticoncepcionais, fármacos de diversas composições, alguns deles (e.g. anticoncepcionais, analgésicos, antibióticos e antidepressivos) (NASCIMENTO, ARAÚJO e ALVAREZ, 2015) e que podem ser prejudiciais a diferentes organismos (LIU et al., 2018; POMATI et al., 2008).

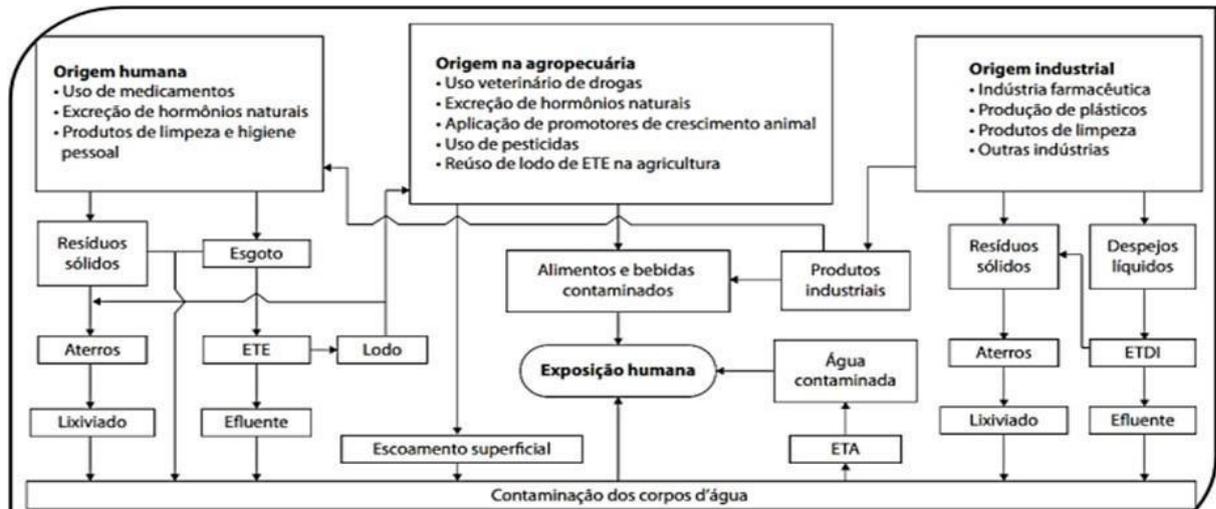
A entrada dos fármacos no ambiente aquático ocorre, principalmente, por meio da disposição irregular de esgotos domésticos e industriais, e até mesmo por intermédio dos efluentes tratados nas estações de tratamento de esgoto, as quais não necessariamente são capazes de remover esses compostos (KÜMMERER, 2008; NÖDLER et al., 2011; AQUINO, BRANDT e CHERNICHARO, 2013; ARPIN-POINT et al., 2016).

Os estudos sobre contaminantes emergentes (CE) se tornaram mais comuns no país, devido ao número crescente de geração desses produtos, e posteriormente descarte ou eliminação no meio ambiente, principalmente nos cursos d'água. Por se tratar de estudos recentes, ainda há carência de dados referentes à sua ocorrência em matrizes ambientais brasileiras.

Os contaminantes emergentes são ainda pouco conhecidos em relação a sua presença, impacto e tratamento (GIL et al., 2012). Segundo o professor Eduardo Bessa Azevedo, do Instituto de Química de São Carlos (IQSC) da USP, o Brasil ainda não possui uma legislação que determine quantidades seguras desses contaminantes na água. O Professor ainda enfatiza que “são substâncias encontradas em pequenas concentrações, mas que, se consumidas por anos, podem trazer algum risco” (Jornal da USP, 2019).

Esses compostos são provenientes, em sua grande maioria, de resíduos de atividades domésticas, industriais, agrícolas e do uso de produtos farmacêuticos e de cuidados pessoais como demonstrado na Figura 03. Tais espécies, apesar de ditas emergentes, não são necessariamente recentes, mas dada a sua faixa de concentração relativamente baixa nas matrizes em que são detectadas, vêm sendo estudados de forma mais intensa apenas nas últimas décadas, devido ao avanço das tecnologias analíticas disponíveis (BILA e DEZOTTI, 2007; BARRIOS-ESTRADA et al., 2018).

Figura 4: Rotas de contaminação de ambientes aquáticos por CPEs



Fonte: Alves, 2021

Dentre os produtos farmacêuticos, os antibióticos são uma classe importante de medicamentos, e devido à sua atividade biológica específica, são causadores de um impacto ambiental significativo. A presença desses compostos no meio ambiente, chamou atenção a partir da década de 70, mas somente em meados dos anos 90, com a intensificação do uso desses medicamentos e o desenvolvimento de novas tecnologias de análise, que a sua presença passou a causar uma certa preocupação. Isso se deu pelo fato de que vários desses compostos foram encontrados em efluentes de Estações de Tratamento de Esgotos (ETEs) e em águas superficiais e subterrâneas em concentrações na faixa de  $\mu\text{g L}^{-1}$  e  $\text{ng L}^{-1}$  em vários países (ANDREOZZI et al., 2004; LONGHIN, 2008; MELO et al., 2009; LOPES, 2014; COSTA JUNIOR et al., 2014).

### 3.4 Os Antibióticos Sdz e Smx

A Sulfadiazina (SDZ) é um antibiótico pertencente à classe das sulfonamidas, usado principalmente no tratamento de infecções bacterianas. Ela atua inibindo a síntese de ácido fólico nas bactérias, o que é essencial para a sua multiplicação e sobrevivência. É comumente usada em combinação com outros medicamentos para tratar toxoplasmose, uma infecção parasitária, e pode ser utilizada no tratamento de infecções do trato urinário e outras infecções bacterianas. Como todas as

sulfonamidas, a sulfadiazina pode causar efeitos colaterais e reações alérgicas em algumas pessoas.

Desenvolvida na década de 1930, é um dos três fármacos utilizados no tratamento da toxoplasmose. Praticamente insolúvel em água (BRASIL, 2010b), não é disponível em forma farmacêutica líquida de fácil administração, apenas como comprimidos de 500 mg, dose convencional para adultos, dificultando tratamento desse grupo específico (GLASS; HAYWOOD, 2006).

O sulfametoxazol é um antibiótico bacteriostático que pode agir sozinho ou na forma combinada, quando está associado ao trimetoprima, em uma razão de 5:1, obtendo efeito sinérgico minimizando o desenvolvimento de estirpes resistentes. Dessa forma, ele é utilizado na atividade pecuária para o tratamento em amplo espectro para infecções intestinais e respiratórias, tais como: DCR (doença crônica respiratória), colibacilose, pasteureose, tifo aviário, purulose, coriza infecciosa, infecções primárias e secundárias, purulentas ou não (BARROS, 2016). Apesar de ser eficaz, o uso de sulfametoxazol pode causar efeitos colaterais, como reações alérgicas, problemas gastrointestinais, e, em casos raros, efeitos mais graves como síndrome de Stevens-Johnson e agranulocitose. Por isso, é importante o acompanhamento médico durante o tratamento com este medicamento.

O SMX apresenta alta absorção e excreção, podendo causar cristalúria (presença de cristais na urina) quando sua forma acetilada (N4-acetilsulfametoxazol) encontra-se em altos níveis (COUTINHO et al., 2009).

Sulfadiazina (SDZ) e Sulfametoxazol (SMX), dois antibióticos que podem ser usados em humanos e animais. A dose recomendada para adultos é de 4 g de SDZ por dia, e é usada no tratamento de infecções gonocócicas, estafilocócicas, estreptocócicas e meningocócicas. Por apresentar risco às mulheres grávidas, pode causar necrose hepática, nefrites, eritemas, dermatites, pancreatite, convulsões, hipotireoidismo e outros problemas, seu uso deve ser feito com cuidado.

Antes de iniciar o tratamento com sulfadiazina, é importante que um profissional de saúde avalie o histórico médico do paciente e quaisquer outras medicações em uso para evitar complicações e interações adversas.

### 3.5 Materiais Adsorventes Alternativos

Visando uma maior economia, visto a crescente necessidade de utilização de materiais adsorventes alternativos, o presente trabalho optou por estudar a eficácia da utilização do biochar e da zeólita. Por serem materiais de fácil acesso e baixo custo.

O biochar tem atraído atenção mundial no setor agrícola nos últimos anos, devido às suas características físicas e químicas, que o tornam um dos principais agentes na mitigação das mudanças climáticas e no avanço da agricultura sustentável.

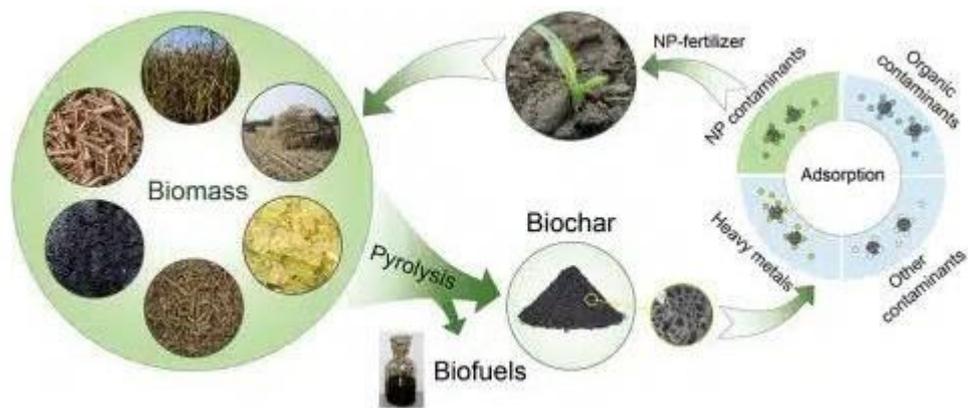
Os resíduos provenientes da agricultura e da indústria oferecem matéria-prima com potencial para a produção de biocarvão. A conversão dessa biomassa residual em biocarvão apresenta uma solução para alcançar o sequestro de carbono a longo prazo, além de proporcionar diversos outros benefícios para as propriedades do solo e para o meio ambiente

O biocarvão pode ser usado para substituir o carvão ativado no processo de tratamento de águas residuais, é um produto derivado da biomassa que é barato, sustentável e rico em carbono. Ele é feito por decomposição térmica da matéria-prima orgânica em condições com pouco oxigênio e temperaturas relativamente baixas (400-700 °C). O biochar pode ser feito com biomassa de resíduos de madeira, casca de arroz e lodo de esgoto, que são descartados no ambiente.

A pirólise mostrada na Figura 4, se refere ao processo em que a matéria-prima de biomassa é submetida à conversão térmica em um ambiente com restrição de oxigênio, a temperaturas geralmente entre 250 e 900 °C. Ou seja, trata-se da carbonização controlada da biomassa vegetal. Como não há oxigênio disponível no processo de combustão, a biomassa não se queima, mas é carbonizada (dessa forma, "captura" o carbono). Durante o processo de pirólise, os compostos orgânicos presentes na biomassa são termoquimicamente fragmentados. Além do biochar, são gerados água, calor e uma mistura de gases inflamáveis (H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, entre outros hidrocarbonetos). Esses gases inflamáveis são convertidos em energia e reutilizados no processo de produção do biocarvão, assim como o calor produzido, que também é aproveitado. Se a biomassa fosse queimada ou decomposta naturalmente no ambiente, o carbono seria liberado na forma de CO<sub>2</sub>. Com a pirólise, o carbono permanece no biochar e é reintroduzido no ambiente. No processo de produção do biochar ocorre justamente o oposto: o carbono fica preso no material orgânico e é devolvido ao solo. São necessários aproximadamente 449 ~ 1847 dólares

para produzir 1 tonelada cúbica de biochar em larga escala, valor que é comparável a outros fertilizantes e agentes de imobilização do solo (NEMATIAN et al., 2021).

Figura 5- Ciclo de produção e aplicação do biochar como fertilizante



Fonte: Tan et al. 2015

A remoção de micropoluentes é um componente crucial das estações de tratamento de água ou águas residuais municipais. Em uma estação de tratamento de água na Suíça, um experimento demonstrou que o biochar é eficaz na sorção e eliminação de substâncias nocivas. Quando o lodo de esgoto foi tratado diretamente com biochar, ou carvão ativado em pó, quase todas as substâncias perigosas foram eliminadas das águas residuais.

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 sorção da tetraciclina de 100% em águas residuais domésticas e a eficiência da filtração com biochar foi em média 25% maior do que com o carvão comercial.

As zeólitas são minerais microporosos que possuem uma estrutura cristalina única com poros de tamanho específico, o que lhes permite filtrar e adsorver moléculas com base em tamanho e forma. Já o carvão ativado é um material amorfo com uma superfície altamente porosa, capaz de adsorver uma ampla gama de moléculas, independentemente do tamanho. O carvão ativado é geralmente mais eficaz na remoção de compostos orgânicos e impurezas devido à sua vasta área de superfície e variedade de tamanhos de poros. As zeólitas, por outro lado, são mais

seletivas e são especialmente úteis na remoção de íons específicos, como metais pesados, e na troca iônica. Zeólitas: Usadas em processos de purificação de gases, tratamento de águas duras, remoção de metais pesados, catálise química, e em alguns casos, purificação de ar. Portanto, embora as zeólitas possam substituir o carvão ativado em algumas situações, a escolha entre os dois materiais deve ser baseada nas necessidades específicas do processo de purificação ou sorção

### 3.6 Mecanismos de Transferência de Poluentes em Meio Poroso

A transferência de poluentes em meio poroso envolve diversos mecanismos físicos e químicos que influenciam o movimento e a dispersão dessas substâncias no solo, aquíferos e outros materiais porosos.

#### 3.6.1 Modelo de Convecção-Dispersão (CDE)

A conservação de massa em um elemento de volume elementar representativo (VER) sem fontes e sumidouros. Conforme representado na equação (01):

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

Sendo:

- $C_t$  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;
- $z$  é a profundidade.

Já que  $C_t = \theta C + \rho S$ , a equação (02) transforma-se em:

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

Sendo:

- $\theta$  é a umidade volumétrica;
- $S$  é a fração do soluto adsorvida aos sólidos.

O fluxo de massa  $J_s$  é composto pelo fluxo dispersivo-difusivo  $J_d$  fluxo convectivo  $J_c$  (JURY e ROTH, 1990), por:

$$J_d = -D\theta \cdot \frac{\partial C}{\partial z} \quad (03)$$

$$J_c = q \cdot C \quad (04)$$

Sendo:

- $q$  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.

Logo 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):

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

A equação (07), pode ser reescrita como:

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

Sendo:

- $R$  é o fator de retardo
- $P$  é o número de Péclet.

O fator retardamento pode ser definido como a capacidade de retenção ou efeito-tampão do solo para o deslocamento de determinado elemento ou composto existente no solo (CAMPOS e ELBACHÁ, 1991; MATOS, 1995). Ele representa a defasagem existente entre a velocidade de avanço do soluto e a velocidade de avanço da frente de molhamento da solução percolante, sendo a primeira menor quando há interação entre os solutos e os componentes da fase sólida do solo (VALOCCHI, 1984)

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

Sendo  $K_d$  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 ele. Com base nos valores de  $R$ , tem-se:  $R > 1$  (sorção 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 representa a relação entre a transferência de massa devido a convecção e difusão, representado na equação 09.

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

- $v$  é a velocidade média da água nos poros;
- $L$  é o comprimento da coluna;
- $D$  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)

Segundo 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), simultaneamente:

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

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

Sendo:

- $D_L$  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;
- $v$  é a velocidade média da água nos poros, representada na equação (12):

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

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

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

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

O transporte de soluto e água neste meio poroso resulta na equação de convecção-dispersão, que representa o modelo CDE-MIM, representado pela equação 14.

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

Sendo:

- $v_m$  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 Koide (1997), a difusão molecular é pequena diante da dispersão hidrodinâmica. Logo,  $D_{im}$  é considerado desprezível, o que é demonstrado na Equação 20.

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

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  $\alpha$  o coeficiente de transferência de massa entre as duas frações de água.

### 3.6.1 Modelo de Convecção - Dispersão a Dois Sítios de Sorção

É possível dizer se a interação do soluto com a matriz sólida do solo foi instantânea ou não. Onde as Equações 17 e 18 mostram um modelo adimensional do não equilíbrio químico em dois sítios de sorção.

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

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

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;
- $\mu$ , a constante de degradação;
- $\beta$ , o coeficiente de partição entre os dois sítios de sorção;
- $\omega$ , o número de Damköhler, representando o coeficiente de transferência de massa adimensionalizado;

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

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

Sendo:

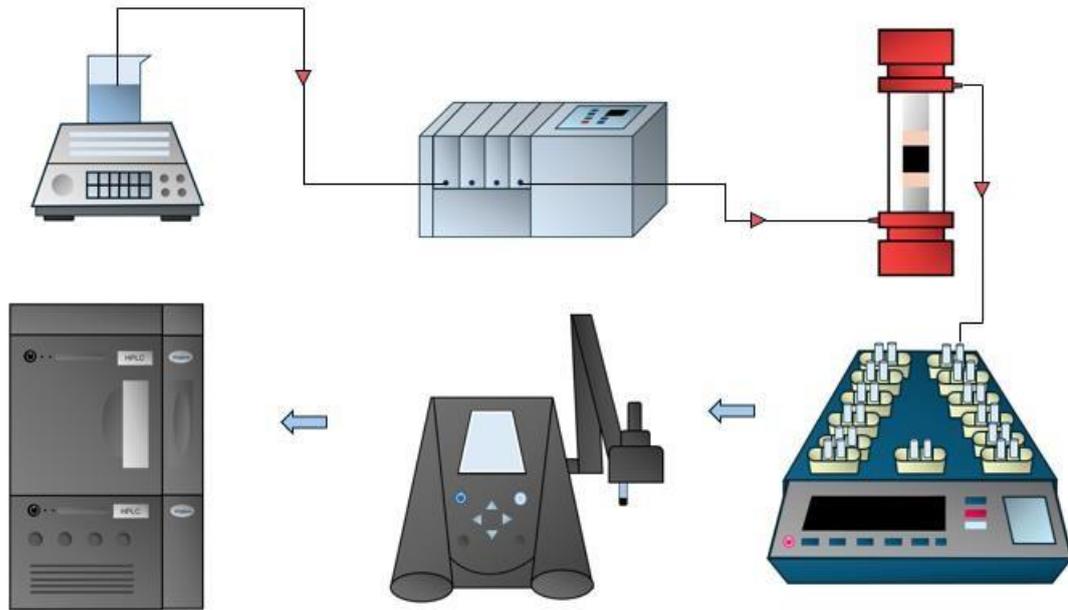
- $f$  é a fração de sítios em equilíbrio;
- $\alpha$  é a taxa de cinética de primeira ordem para os sítios em não-equilíbrio;
- $L$  é o comprimento da coluna;
- $\theta$  é a umidade volumétrica;
- $v$  é a velocidade média da água nos poros;
- $\rho_d$  é a massa específica do solo;
- $\omega$  é o número de Damköhler e indica o tempo que o soluto passa na coluna;
- $\beta$  é o coeficiente de partição e indica a quantidade de soluto que participa da reação.

Esses mecanismos podem atuar de forma isolada ou combinada, dependendo das características do poluente, do meio poroso, e das condições ambientais. A compreensão desses mecanismos é essencial para a modelagem e gestão do transporte de contaminantes em subsuperfícies.

## 4 MATERIAL E MÉTODOS

O ensaio consistiu resumidamente na esquematização conforme a Figura 04, que será explicado mais detalhadamente nos tópicos abaixo.

Figura 6: Esquematização do ensaio em laboratório



Fonte: Autor, 2024

### 4.1 Materiais adsorventes estudados

O biochar usado neste estudo foi feito com borra de café da indústria local da cidade de Garanhuns. Estes resíduos foram queimados por dez a doze horas em um forno caseiro de metal a 530°C, sob condições limitadas de oxigênio, em um processo de pirólise lenta, não obtendo-se mais informações sobre as condições da sua pirólise. As características físico-químicas do material produzido foram examinadas e encontradas: pH = 10,31, área superficial específica = 244 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, carbono = 67,11%, nitrogênio = 2,05% e capacidade de troca catiônica 22,54 (LIMA et al., 2018). A produção e a lavagem do biochar foram realizadas pelo Laboratório de Transporte de Solutos do Departamento de Energia Nuclear da UFPE.

Figura 7: Biochar utilizado



Fonte: Autor,2024

A zeólita utilizada foi disponibilizada pelo Laboratório de Transporte de Solutos do Departamento de Energia Nuclear da UFPE, não sendo possíveis obter mais informações sobre a sua procedência. A granulometria da zeólita usada é de apenas 1mm, e sua estrutura porosa, que permite a sorção seletiva de íons e moléculas, a tornou o meio adsorvente adequado. A alta área de superfície específica deste material facilita a captura e retenção de contaminantes.

Figura 8: Zeólita utilizada



Fonte: Autor,2024

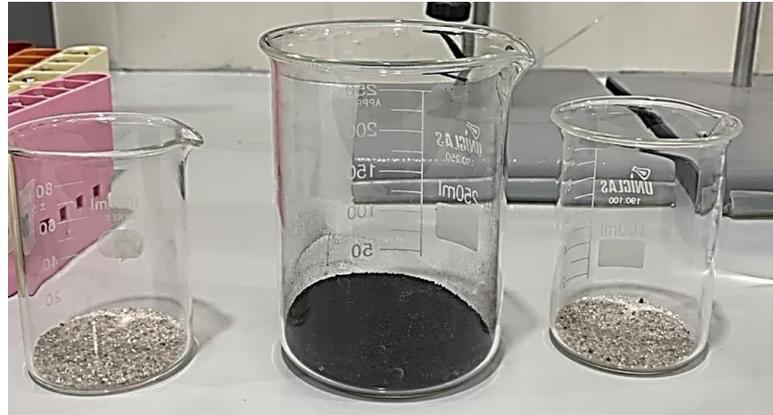
A areia utilizada possui partículas com diâmetro médio de 0,5mm. A granulometria uniforme da areia permite que ela seja usada como material de suporte para sistemas de filtração, o que a torna ideal para os testes de colunas de filtração neste estudo. Esta já tinha estoque no laboratório de Transporte e Solutos, apenas utilizei a que estava disponível.

Figura 9: Areia utilizada



Fonte: Autor, 2024

Figura 10: Zeólita, Biochar e Areia



Fonte: Autor, 2024

#### 4.2 Fármacos utilizados

Os contaminantes selecionados foram dois antibióticos humanos e animais: Sulfadiazina (SDZ) e Sulfametoxazol (SMX), estes foram adquiridos da Sigma-Aldrich® (São Paulo, Brasil) e foram utilizados em sua forma pura, ou padrão analítico.

Foi utilizada uma concentração de  $10^{-4}$  M, com base nos estudos anteriores de (GONDIM, 2014 e BARROS, 2016).

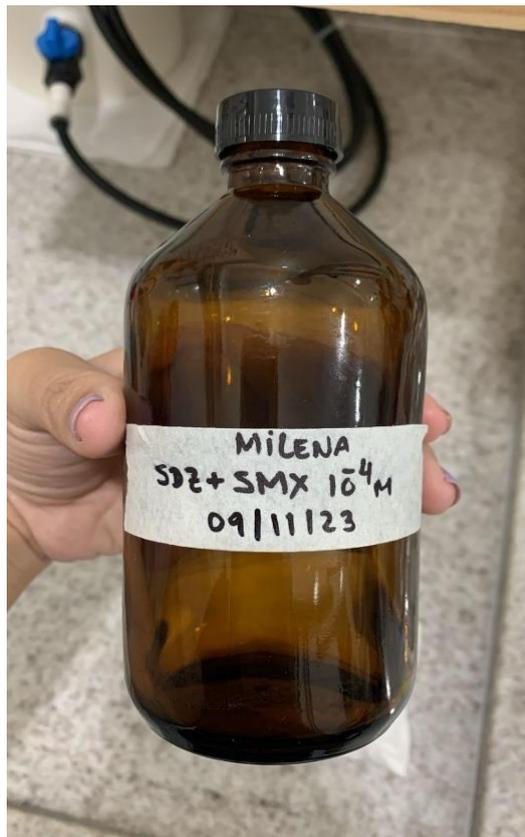
- A solução estoque de SMX foi preparada a partir da pesagem de 0,253 g sulfametoxazol sólido, com 99,8% de pureza, em uma balança de precisão em 10ml MeOH ( $10^{-1}$  M), após isso foi diluído 1ml em 100ml de água destilada ( $10^{-3}$  M).
- A solução estoque para o SDZ foi diluído 0,0025g em 100ml de MeOH, após isso foi diluído 40ml em água destilada, onde foi acrescentado 10ml de SMX ( $10^{-3}$  M) e para finalizar foi completado com água destilada no balão de 100ml.
- Após a diluição a solução foi injetada nas amostras.

Características físicas e químicas da Sulfadiazina e do Sulfametoxazol:

Tabela 2: Características físicas e químicas da Sulfadiazina e do Sulfametoxazol

Contaminante	Fórmula Molecular	Peso Molecular [g mol <sup>-1</sup> ]	Ponto de Fusão [K]	Densidade [g cm <sup>-3</sup> ]	pKa <sub>1</sub>	pKa <sub>2</sub>	Aspecto Visual
Sulfadiazina (SDZ)	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S	250,28	526	1,4703	2,0	6,5	Pó branco e inodoro
Sulfametoxazol (SMX)	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S	253,28	439	1,179	1,8	6,0	Pó branco e inodoro

Figura 11: Concentração do SDZ + SMX

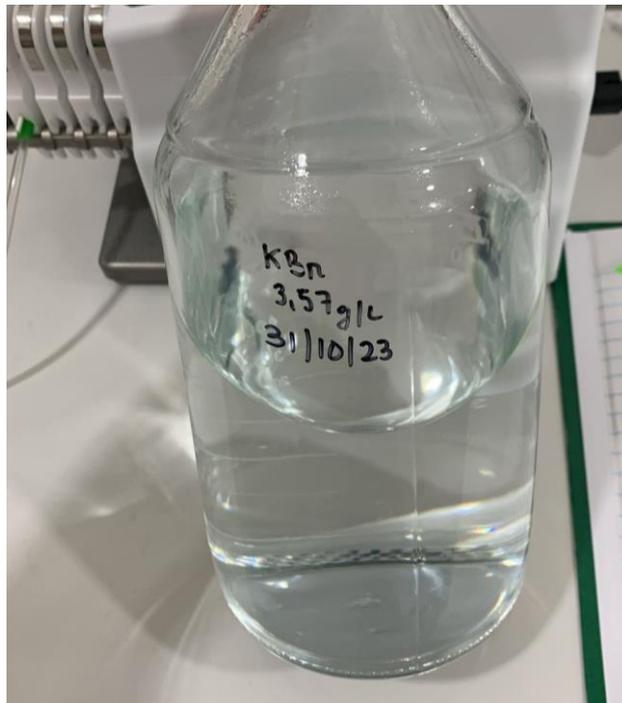


Fonte: Autor, 2024

### 4.3 Traçador utilizado

O traçador utilizado neste estudo é um soluto com características essenciais para a análise do transporte de contaminantes no solo. Ele não pode ser adsorvido, não deve estar naturalmente presente no solo em estudo e precisa ser conservativo, ou seja, não deve se degradar. Entre os traçadores comumente usados estão o nitrato, o trítio, o deutério e o brometo ( $\text{Br}^-$ ), sendo este último o mais indicado para este estudo por atender às principais premissas mencionadas (ZEHE e FLUHLER, 2001). Portanto, o brometo foi utilizado neste trabalho na forma de sal, KBr na concentração de 3,57 g/L.

Figura 12: Traçador utilizado- KBr



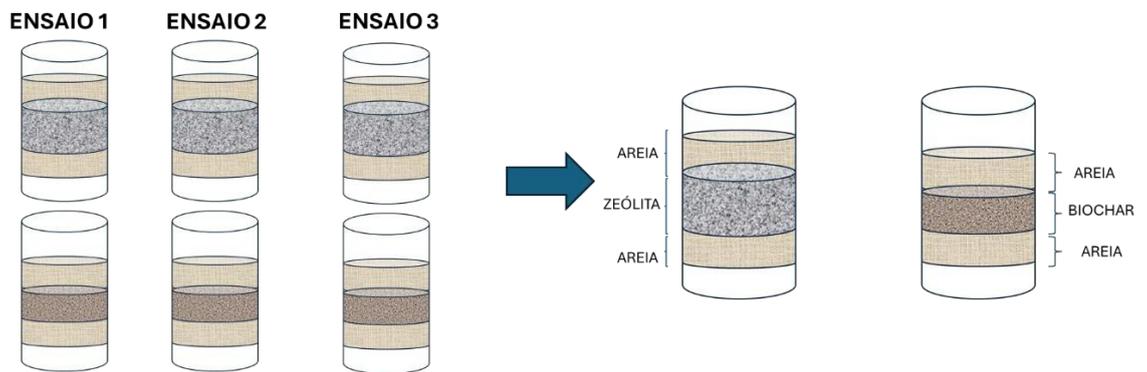
Fonte: Autor, 2024

### 4.4 Transporte de SMX e SDZ em colunas de lixiviação

Os ensaios de transporte dos antibióticos estudados foram realizados seguindo o protocolo experimental descrito por Carmo et al. (2012). Para isso, um experimento foi montado composto por colunas de vidro com 100 mm de comprimento e 26 mm de diâmetro interno, modelo XK 26/20 da Cytiva®, uma bomba peristáltica, modelo

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

Figura 13: Modelo de colunas



Fonte: Autor, 2024

As colunas de meio poroso foram montadas em três camadas conforme mostrado nas figuras 15 e 16. A primeira camada foi composta de areia quartzosa com 1 cm de espessura, onde foram gastos 8,5g de material. A segunda camada foi composta de biochar ou zeólita com 2,8 cm de espessura e onde foram gastos, respectivamente: 8,06g de biochar ou 16,9g de zeólita. A terceira camada voltou a ser de areia quartzosa com 1 cm de espessura e com as mesmas características da primeira camada, a separação dos materiais foi mostrada na figura 14. Todas as camadas foram montadas compactando suavemente em pequenas quantidades, procurando manter o meio com o mínimo de espaços vazios.

Figura 14: Separação dos materiais



Fonte: Autor,2024

Figura 15: Montagem das colunas



Fonte: Autor,2024

Figura 16: Coluna de Biochar e Zeólita respectivamente



Fonte: Autor,2024

Após a montagem, as colunas foram saturadas no sentido ascendente com solução água e  $\text{CaCl}_2$  com uma concentração de 5,5 g/L, a qual foi aferida com um condutivímetro, modelo DM-31 da Digimed®, para que os coloides presentes nas amostras de biochar e zeólita não sofressem nenhuma alteração, não comprometendo a permeabilidade devido à redução das forças iônicas (JOHNSON et al., 1996).

Os ensaios consistiram, em essência, no deslocamento do volume da solução de  $\text{CaCl}_2$  ( $V_0$ ), que preenchia o espaço poroso da coluna de sorção, utilizando uma solução com KBr ou SDZ+SMX na concentração  $C_0$ , movendo-se a uma velocidade aparente média  $v$ , enquanto a concentração  $C$  do efluente era medida ao longo do tempo. A evolução da razão  $C/C_0$  em relação ao número de volumes de poros acumulados ( $V/V_0$ ) do efluente coletado resultou na obtenção da curva de eluição para o KBr e o SDZ+SMX.

Os ensaios foram realizados em triplicata, inicialmente com o traçador KBr, aplicando-se um pulso de um volume de poros, com uma vazão de  $0,3 \text{ mL min}^{-1}$  e uma concentração de  $3,57 \text{ g L}^{-1}$ , com o objetivo de caracterizar a hidrodinâmica e dispersividade das duas camadas adsorventes estudadas. Em seguida, foi aplicado um pulso de um volume de poros de uma solução contendo SDZ+SMX, com concentração de  $10^{-4} \text{ M}$  e vazão de  $0,3 \text{ mL min}^{-1}$ . As amostras foram coletadas com a

ajuda de um coletor de frações, que recolhia as soluções efluentes das colunas a cada 8 minutos, tanto para o traçador quanto para o contaminante.

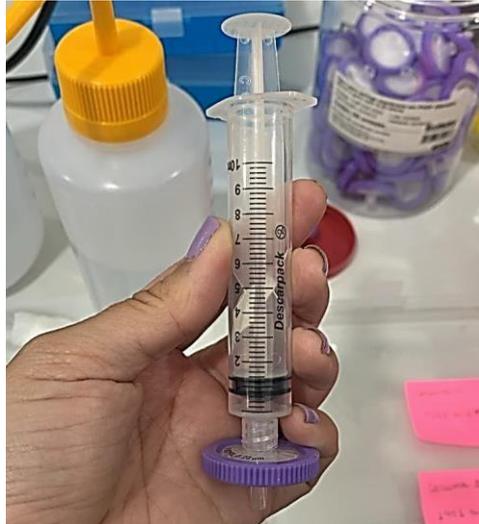
Figura 17- Leitor de Frações



Fonte: Autor,2024

A aplicação do KBr e da solução (SDZ+SMX) foi feita de forma sequencial, com um intervalo de 24 horas entre a aplicação dos dois compostos. Durante esse intervalo, as colunas foram lavadas com solução de  $\text{CaCl}_2$  esta solução à base de água foi crucial em várias utilizações laboratoriais devido à sua elevada dissolução em água para manter o estado de saturação. No âmbito desta pesquisa, o  $\text{CaCl}_2$  foi utilizado para saturar as colunas de filtração, assegurando a correta preparação e estabilização do meio filtrante antes da execução dos testes de adsorção





Fonte: Autor,2024

O CLAE do modelo ArchPLC da Waters (Figura 20), é acoplado a um detector de arranjo de fotodiodos (PDA) modelo 2998, uma coluna cromatográfica C18-XSelect da Waters de 150 mm de comprimento e 4,6 mm de diâmetro, um filme de fase estacionária de espessura de 5  $\mu\text{m}$  e uma pré-coluna da mesma marca. A fase móvel foi feita de forma isocrática, com a proporção dos solventes de ácido fórmico, água ultrapura e metanol (0,1;9,9;90). O fluxo foi de 1  $\text{mL min}^{-1}$ , o comprimento de onda era de 204 nm, o volume de injeção era de 50  $\mu\text{L}$  e o forno estava a 30  $^{\circ}\text{C}$ .

Figura 20: Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência (CLAE) modelo ArchPLC



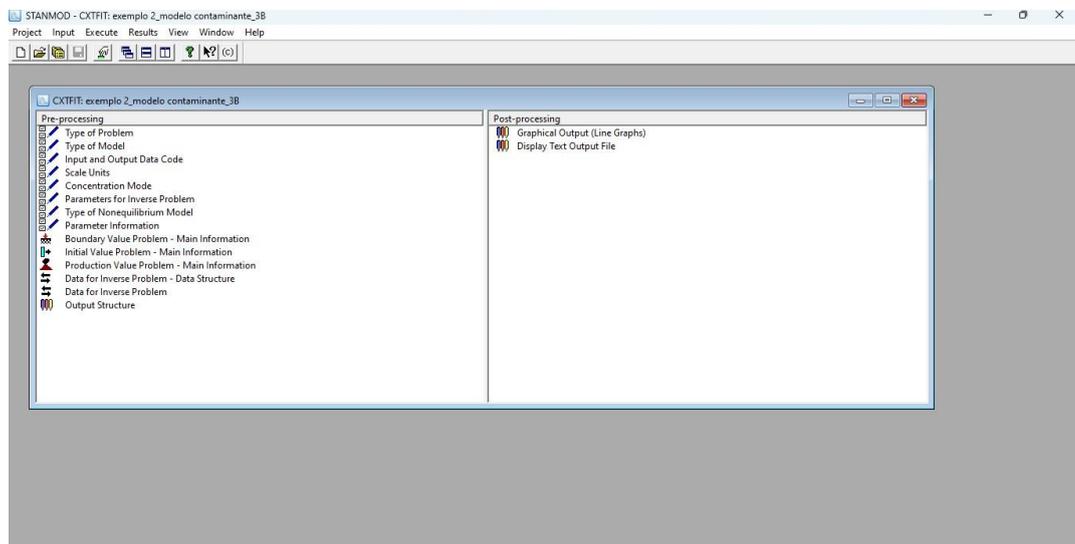
Fonte: Autor,2024

Finalmente, com os valores de concentração relativa ( $C/C_0$ ) e os respectivos números de volumes de poros, os dados foram processados no software Stanmod, que permitiu a obtenção dos parâmetros hidrodispersivos do KBr e do SDZ+SMX, possibilitando a avaliação da interação do contaminante com os materiais adsorventes estudados.

O STANMOD (Studio of Analytical Models) é um pacote de modelos utilizado para avaliar o transporte de solutos em meios porosos, baseado em soluções analíticas da equação de convecção-dispersão. O pacote inclui uma versão modificada e atualizada do código CXTFIT, desenvolvido por Toride et al. (1995), que permite estimar parâmetros de transporte de solutos por meio de um método de otimização não linear de mínimos quadrados. Esse método pode ser aplicado tanto para estimar parâmetros a partir de concentrações observadas (problema inverso) quanto para prever concentrações de solutos (problema direto), utilizando as equações de convecção-dispersão como modelo de transporte. O software incorpora vários outros modelos, incluindo os seguintes para problemas unidimensionais de transporte: CFITM (van GENUCHTEN, 1980), CFITIM (van GENUCHTEN, 1981), CHAIN (KOOL; PARKER; van GENUCHTEN, 1985), 3DADE (LEIJ; BRADFORD, 1994) e N3DADE (LEIJ; TORIDE, 1997).

Para determinar com precisão o movimento de solutos no solo a partir de modelos, é necessário calcular alguns parâmetros de transporte específicos para cada tipo de solo, como o coeficiente de dispersão ( $D$ ), a dispersividade ( $\lambda$ ) e o fator de retardamento ( $R$ ). Esses parâmetros podem ser obtidos por meio de softwares, como o STANMOD (ŠIMŮNEK et al., 2008) mostrado na Figura 21, que estima os parâmetros de transporte de solutos utilizando concentrações medidas em laboratório (problema inverso) ou prediz as concentrações de solutos em condições de escoamento permanente (problema direto), baseando-se nas equações de convecção-dispersão

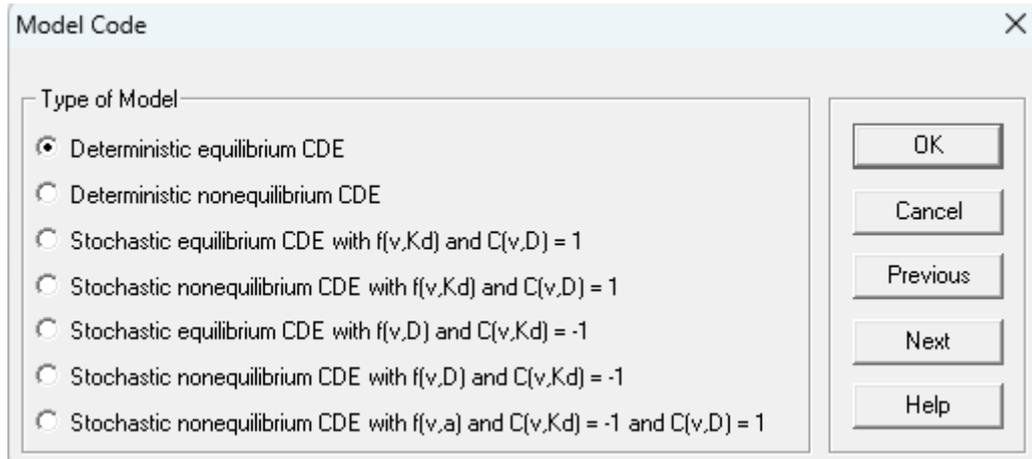
Figura 21: Configuração inicial do STANMOD



Fonte: Autor,2024

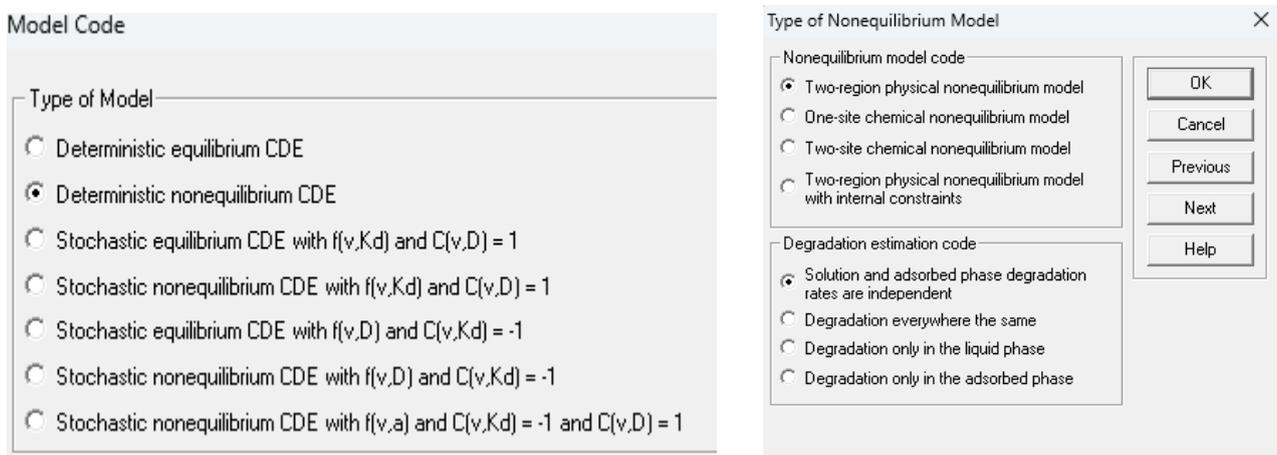
No caso do KBR foi utilizado o modelo de convecção-dispersão (CDE), já para o contaminante foi utilizado o CDE de dois sítios de sorção, os quais foram criados com o intuito da realização dos ajustes das curvas de eluição, conforme estudos anteriormente realizados por Zhao, Wu e Yu (2022), mostrados nas Figuras 22 e 23.

Figura 22- Modelo de ajuste para o KBR



Fonte: Tela do STANMOD

Figura 23- Modelo de ajuste para os Contaminantes



Fonte: Tela do STANMOD

Pela Figura 22 pode-se conferir a entrada de dados no modelo STANMOD, do tempo que foi injetado o contaminante em cada amostra e a concentração relativa ( $C/C_0$ ), cujos dados foram dados obtidos experimentalmente, para que fosse realizado o ajuste numérico para obtenção dos parâmetros de transporte do SMXe SDZ em cada tratamento. Os parâmetros de saída do modelo são: número de Peclet ( $P$ ), fator de retardamento ( $R$ ), difusividade ( $D$ ), soma dos quadrados dos resíduos ( $R_s$ ) e o coeficiente de determinação ( $R^2$ ).

Figura 24 - Dados de entrada (Tempo e C/C0)

	Time	Concentration
1	8	0,00808642
2	16	0,00796296
3	24	0,00765432
4	32	0,0858025
5	40	0,361728
6	48	0,587654
7	56	0,722222
8	64	0,932099
9	72	0,962963
10	80	0,901235
11	88	0,851852

Fonte: Tela do STANMOD

Após a determinação do valor de P (Peclet Number), os coeficientes de dispersão (D) e dispersividade ( $\lambda$ ) foram determinados. O tempo de coleta das amostras e o volume de efluente coletado determinaram a velocidade média da água nos poros. É crucial obter esses valores para a utilização em modelos de simulação do deslocamento de solutos no solo, especialmente em circunstâncias específicas deste estudo, onde o solo é condicionado com biochar e zeólita.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

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

É crucial apresentar os parâmetros específicos adotados para uma compreensão aprofundada das condições experimentais e da caracterização das colunas empregadas nos testes. Estes parâmetros, juntamente com as condições empregadas nos testes de deslocamento miscível com KBr, e da solução (SDZ + SMX), estão descritos na Tabela 3.

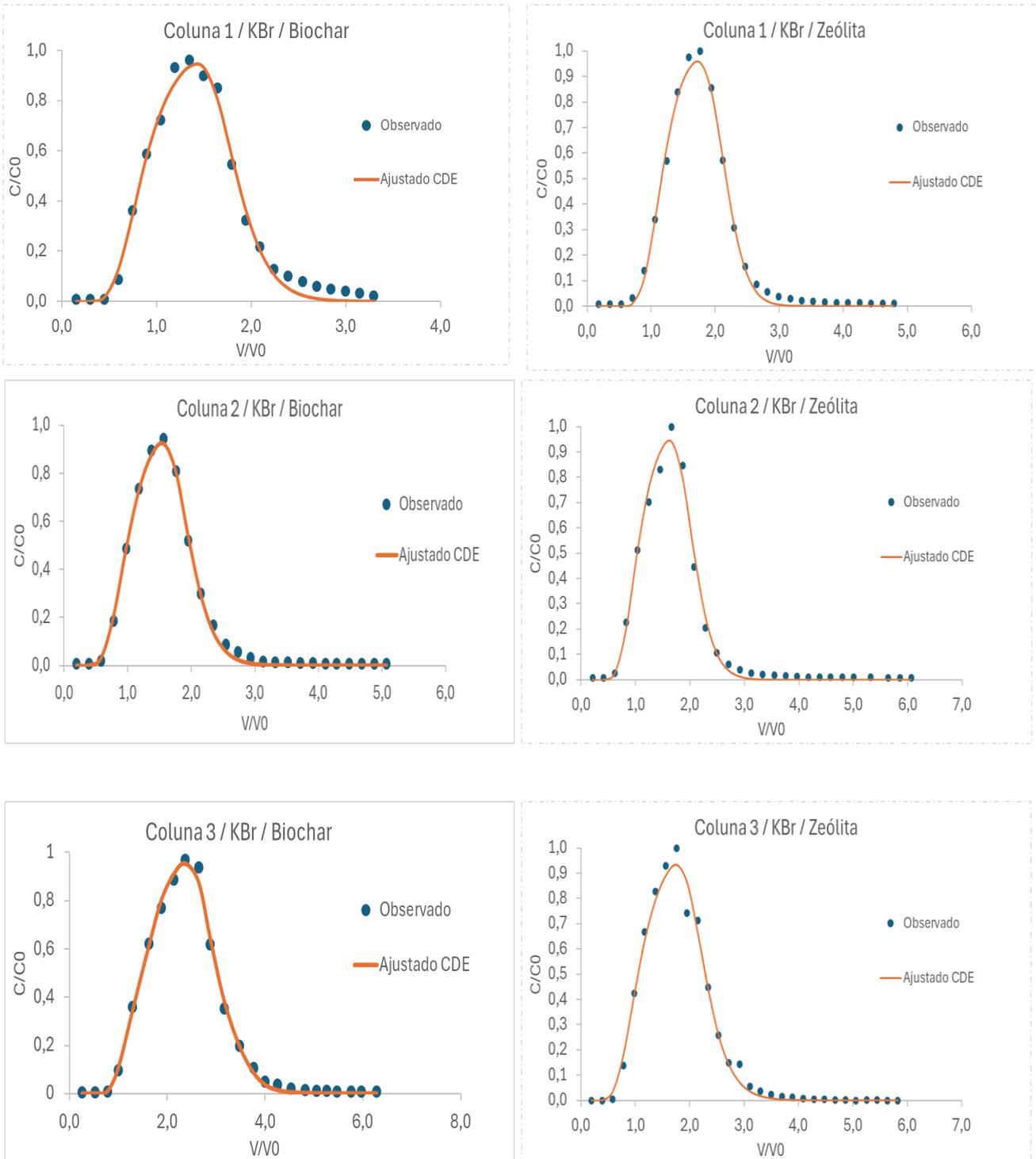
Tabela 3 - Dados coletados das amostras (Fonte: Autor, 2024)

Colunas	$\rho_s$ g cm <sup>-3</sup>	Vp cm <sup>3</sup>	$\theta_s$ cm <sup>3</sup> cm <sup>-3</sup>	q (KBr) cm h <sup>-1</sup>	v (KBr) cm h <sup>-1</sup>	Tpulse (KBr) h	q (SDZ +SMX) cm h <sup>-1</sup>	v (SDZ +SMX) cm h <sup>-1</sup>	Tpulse (SDZ +SMX) h
B1	1,55	10,54	0,394	2,201	5,58	0,65	2,201	5,58	0,66
B2	1,62	11,29	0,442	3,087	6,98	0,77	3,087	6,98	0,75
B3	1,55	10,6	0,396	2,468	6,23	0,87	2,468	6,23	0,69
Z1	1,96	9,45	0,353	2,349	6,65	0,67	2,349	6,65	0,73
Z2	1,99	9,76	0,365	2,943	8,06	0,67	2,943	8,06	0,63
Z3	1,93	9,16	0,342	2,494	7,29	0,85	2,494	7,29	0,58

$\rho_s$  – densidade do meio poroso, Vp – Volume de poros,  $\theta_s$  – umidade volumétrica saturada, q – densidade de fluxo, v – velocidade média da água nos poros e Tpulse – tempo de pulso aplicado

A partir desses dados e ajustando o modelo CDE para os ensaios com o traçador KBr, obteve-se os parâmetros hidrodispersivos apresentados na tabela 4 que resultaram nas curvas de eluição apresentadas na figura 25.

Figura 25- Gráficos KBR



Fonte: Autor, 2024

Tabela 4- Resultados obtidos para o KBR

Colunas	D cm <sup>2</sup> h <sup>-1</sup>	R -	r <sup>2</sup> -	Pe
Zeólita 1	0,66 ± 0,48	1,00 ± 0,07	0,99	50,00
Zeólita 2	1,30 ± 0,1	1,00 ± 0,08	0,99	25,38
Zeólita 3	2,00 ± 0,17	1,00 ± 0,12	0,99	16,50
Biochar 1	1,52 ± 0,18	1,00 ± 0,02	0,99	21,71
Biochar 2	1,57 ± 0,08	1,05 ± 0,01	0,99	21,02
Biochar 3	1,25 ± 0,09	1,04 ± 0,01	0,99	26,40

Fonte: Autor,2024

Tabela 5 - Média das amostras de KBR

MÉDIA DAS AMOSTRAS	D cm <sup>2</sup> h <sup>-1</sup>	R -	r <sup>2</sup> -	Pe
Zeólita	1,32	1,00	0,99	30,62
Biochar	1,45	1,0,	0,99	23,04

Fonte: Autor,2024

Em um meio completamente saturado, onde toda a água é considerada móvel, a curva de eluição de um traçador ideal atinge o ponto 0,5 C/C<sub>0</sub>; 1,0 V/V<sub>0</sub>, ou seja, R= 1 (Melo et al., 2006). Ao analisar os dados obtidos na tabela 4 podemos observar que fator de retardo (R) em todos os casos ficou próximo de 1,0, demonstrando que o KBr se comportou como um bom traçador.

Já para o número de Péclet pode-se observar que P>10 em todas as amostras, o que indica que o transporte por convecção é o predominante, ou seja, o movimento do fluido carrega a maior parte da quantidade de calor ou massa, segundo Novy Quadri (1993).

Para cada coluna foram ajustados os valores de D e R até chegar em um coeficiente de determinação (r<sup>2</sup>) ~1, conforme mostrado na tabela 4, o que indica que o modelo CDE se ajustou bem aos pontos das curvas de eluição do KBr, com coeficientes de determinação apresentando uma média de 0,99.

Quanto ao valor de D, observou-se maior variação quando o material adsorvente foi a zeólita. De acordo com Breck (1974), no livro clássico Zeolite

Molecular Sieves, a variabilidade nas características físicas das zeólitas, como área superficial, volume de poros e composição química, pode ser alta devido à diversidade de estruturas e métodos de preparação. Isso pode resultar em uma dispersão significativa nas medições dessas propriedades, elevando a variação do coeficiente de dispersão. Outro estudo de Cundy e Cox (2003), intitulado *The Hydrothermal Synthesis of Zeolites: Precursors, Intermediates and Reaction Mechanisms*, destaca que diferenças nos parâmetros de síntese, como temperatura, tempo de reação e fontes de silício e alumínio, podem produzir zeólitas com características bastante distintas, aumentando a variabilidade entre amostras e, conseqüentemente, o coeficiente de dispersão. Esses exemplos mostram que, conforme a literatura, o coeficiente de dispersão pode ser alto em amostras de zeólitas devido à diversidade nas suas propriedades estruturais e químicas, causadas por fatores como diferentes métodos de preparação e variações nas condições de síntese.

## **5.2 Interação do Contaminante (SDZ+SMX) com os meios porosos (Biochar e zeólita)**

A interação dos antibióticos sulfadiazina (SDZ) e sulfametoxazol (SMX) com os meios porosos de biochar e zeólita foi avaliada através de experimentos de sorção em colunas. Nesta seção, serão apresentados e discutidos os parâmetros hidrodispersivos obtidos para o SDZ e o SMX. As Tabelas 6 a 9 sumarizam os valores de  $D$  (coeficiente de dispersão),  $R$  (fator de retardo),  $r^2$  (coeficiente de determinação), e o número de Péclet para as colunas de biochar e zeólita. Esses parâmetros são cruciais para a compreensão do transporte e da eficiência de remoção desses antibióticos pelos materiais estudados. A Tabela 6 apresenta os resultados referentes ao SDZ, enquanto a Tabela 8 apresenta os valores observados para o SMX.

Tabela 6-Parâmetros hidrodispersivos obtidos pelo ajuste ao modelo CDE, a partir dos ensaios de deslocamento miscível da solução de SDZ em meio ao biocarvão e a zeólita

<b>Colunas SDZ</b>	<b>D cm<sup>2</sup> h<sup>-1</sup></b>	<b>R -</b>	<b>r<sup>2</sup> -</b>	<b>Pe</b>
Zeólita 1	1,3±0,071	1,18±0,07	0,99	35,31
Zeólita 2	1,47±0,11	1,00±0,00	0,99	31,22
Zeólita 3	1,14±0,01	1,01±0,1	0,99	41,05
Biochar1	1,42±0,01	1,13±0,01	0,99	33,80
Biochar2	1,69±0,01	1,69±0,01	0,99	42,65
Biochar3	1,15±0,01	1,45±0,01	0,99	40,70

Fonte: Autor,2024

Tabela 7- Média das amostras do SDZ

<b>MÉDIA DAS AMOSTRAS</b>	<b>D cm<sup>2</sup> h<sup>-1</sup></b>	<b>R -</b>	<b>r<sup>2</sup> -</b>	<b>Pe</b>
Zeólita	1,30	1,06	0,99	35,86
Biochar	1,20	1,42	0,99	39,05

Fonte: Autor,2024

Tabela 8- Parâmetros hidrodispersivos obtidos pelo ajuste ao modelo CDE, a partir dos ensaios de deslocamento miscível da solução de SMX em meio ao biocarvão e a zeólita.

<b>Colunas SMX</b>	<b>D cm<sup>2</sup> h<sup>-1</sup></b>	<b>R -</b>	<b>r<sup>2</sup> -</b>	<b>Pe</b>
Zeólita 1	1,6±0,92	1,29±0,01	0,99	30,00
Zeólita 2	1,59±0,15	1,00±0,13	0,98	27,36
Zeólita 3	1,14±0,93	1,00±0,1	0,99	41,05
Biochar1	1,41±0,01	0,99±0,01	0,98	34,04
Biochar2	1,48±0,01	1,63±0,01	0,99	32,43
Biochar3	1,07±0,01	1,25±0,01	0,99	30,84

Fonte: Autor,2024

Tabela 9- Média das amostras do SMX

<b>MÉDIA DAS AMOSTRAS</b>	<b>D cm<sup>2</sup> h<sup>-1</sup></b>	<b>R -</b>	<b>r<sup>2</sup> -</b>	<b>Pe</b>
<b>Zeólita</b>	1,44	1,10	0,99	32,80
<b>Biochar</b>	1,52	1,16	0,99	29,85

Fonte: Autor,2024

Conforme apresentado na Tabela 6, o coeficiente de dispersão (D) para a interação entre SDZ e zeólita variou de 1,14 a 1,47 cm<sup>2</sup> h<sup>-1</sup>, apresentando uma média de 1,3 cm<sup>2</sup> h<sup>-1</sup> entre as amostras, confirmando a variação na dispersão-difusão do contaminante neste material. O fator de retardo (R) apresentou variação de 1,00 a 1,18, com uma média de 1,06 cm<sup>2</sup> h<sup>-1</sup> entre as amostras sugerindo que, houve pouca interação do contaminante com o material adsorvente. Fazendo um balanço de massa entre as amostras pode-se ter como resultado que as amostras de zeólita conseguiram reter 3,23% do contaminante. O coeficiente de determinação (r<sup>2</sup>) foi de 0,99, demonstrando um ajuste adequado do modelo de convecção-dispersão (CDE) aos dados experimentais. O número de Péclet (Pe), por sua vez, foi consistentemente maior que 10 em todas as colunas, o que indica um transporte predominantemente convectivo, ou seja, o movimento do fluido foi o principal responsável pelo deslocamento do contaminante, superando os efeitos de dispersão, ou seja, o movimento do fluido carrega a maior parte da quantidade de calor ou massa, segundo Novy Quadri (1993).

Os resultados para a interação entre SDZ e biochar, também apresentados na Tabela 6, mostraram que o coeficiente de dispersão (D) variou de 1,15 e 1,69 cm<sup>2</sup> h<sup>-1</sup>, com uma média de 1,20 cm<sup>2</sup> h<sup>-1</sup> entre as amostras, valor em média um pouco menor em comparação com as colunas contendo zeólita, o que pode ser atribuído às características estruturais do biochar, que possui maior área superficial e porosidade. Fazendo um balanço de massa entre as amostras pode-se ter como resultado que o biochar conseguiu reter, em média 15,07%, do contaminante sendo um pouco mais eficaz do que a zeólita na retenção dos antibióticos estudados. O fator de retardo (R) variou de 1,13 a 1,69, com uma média de 1,42. O coeficiente de determinação (r<sup>2</sup>) foi de 0,99, indicando um excelente ajuste do modelo. Assim como para a zeólita, o número de Péclet foi maior que 10, confirmando que o transporte por convecção

prevaleceu sobre a dispersão também nas colunas de biochar. Os coeficientes de determinação ( $r^2$ ) para os ajustes das curvas de eluição de 0,99 evidencia uma boa correspondência do modelo CDE com os dados experimentais, tanto para o Biochar quanto para a Zeólita.

Na Tabela 8, os parâmetros obtidos para a interação do SMX com a zeólita revelaram que o coeficiente de dispersão (D) variou de 1,14 a 1,60  $\text{cm}^2 \text{h}^{-1}$ , com uma média de 1,44  $\text{cm}^2 \text{h}^{-1}$  entre as amostras, sendo em média igual em comparação aos valores obtidos para o SDZ, o que indica uma mobilidade do SMX igual ao SDZ no meio poroso. O fator de retardo (R) apresentou valores entre 1,11 e 1,27, com uma média de 1,19 entre as amostras, apresentando um comportamento que reflete uma menor retenção do SMX pela zeólita em relação ao SDZ. O coeficiente de determinação ( $r^2$ ) variou de 0,98 a 0,99, demonstrando que o ajuste do modelo também foi satisfatório. O número de Péclet, como nos casos anteriores, permaneceu acima de 10, o que reforça o transporte convectivo dos contaminantes estudados.

Para a interação do SMX com o biochar, o coeficiente de dispersão (D) variou de 1,07 a 1,48  $\text{cm}^2 \text{h}^{-1}$ , com uma média de 1,52 indicando uma dispersão bem parecida comparação à zeólita. O fator de retardamento (R) variou de 0,99 a 1,63, com uma média de 1,16. Fazendo um balanço de massa tem-se que a zeólita conseguiu reter 7,83% do SMX em média e o biochar 3,33%, em média, mostrando que a zeólita conseguiu reter mais esse contaminante em relação ao biochar. O coeficiente de determinação ( $r^2$ ) manteve-se entre 0,98 e 0,99, reforçando a qualidade do ajuste do modelo CDE. A variação no  $r^2$  revela que, em algumas colunas, os ajustes foram um pouco inferiores, o que pode ser justificado pela heterogeneidade dos materiais adsorventes ou pelas interações variáveis entre o contaminante e o meio poroso. O número de Péclet continuou superior a 10 em todas as colunas, novamente sugerindo que o transporte convectivo predominou.

A análise da interação de traçadores e contaminantes no solo é fundamental para prever o movimento de poluentes, proteger fontes de água, planejar remediação eficaz, e evitar riscos à saúde humana e ao meio ambiente. Traçadores fornecem um ponto de referência para entender o fluxo e a dispersão, enquanto a análise dos contaminantes revela como eles interagem e afetam o ambiente onde são introduzidos. De maneira geral, os resultados indicam que, apesar da variação nos parâmetros hidrodispersivos, tanto o biochar quanto a zeólita apresentaram comportamento semelhante ao traçador KBr conforme mostrado na tabela 10, o que

pode sugerir uma limitação desses materiais na retenção dos antibióticos SDZ e SMX. Com isso, analisando a Tabela 11, consegue-se verificar que ambos os materiais não apresentaram a propriedade de reter de forma significativa os contaminantes, mostrando que esses materiais adsorventes conseguiram reter melhor o SDZ em relação ao SMX. Sugere-se que pesquisas sejam desenvolvidas para testar novos materiais adsorventes mais eficientes para essa classe de poluentes estudados. Deve-se mencionar que as condições de fabricação do biochar, no presente trabalho, não foram controladas, e a falta de controle pode ter influenciado de forma negativa a eficiência de retenção do biochar de borra de café.

Tabela 10- Resumo comparativo entre o KBR e os contaminantes

<b>RESUMO COMPARATIVO</b>	<b>D cm<sup>2</sup> h<sup>-1</sup></b>	<b>R -</b>	<b>r<sup>2</sup> -</b>
Zeólita - KBR	1,65	1,49	0,98
Zeólita - SDZ	1,3	1,06	0,99
Zeólita - SMX	1,2	1,42	0,99
Biochar - KBR	1,45	1,03	0,99
Biochar - SDZ	1,44	1,1	0,99
Biochar - SMX	1,52	1,16	0,99
Desvio Padrão SDZ $\sigma$	0,24	0,23	0,01
Desvio Padrão SMX $\sigma$	0,04	0,07	0,00

Fonte: Autor,2024

Tabela 11- Percentual retido dos contaminantes

<b>Balanço de Massa</b>	
<b>Amostras</b>	<b>% Retido em média</b>
Zeólita SMX	7,83%
Biochar SMX	3,30%
Zeólita SDZ	3,23%
Biochar SDZ	15,07%

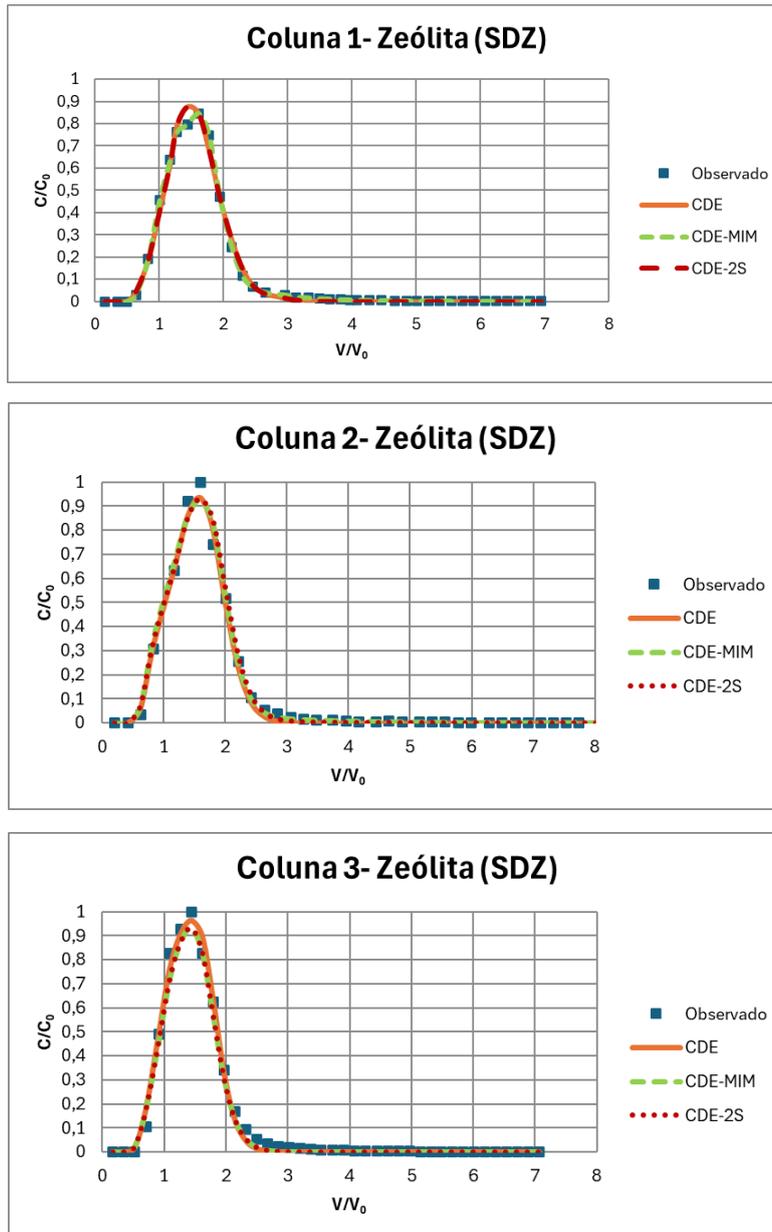
Fonte: Autor,2024

As curvas de eluição para cada contaminante estão representadas nas Figuras 26 a 29, destacando o comportamento dos contaminantes nas colunas de biochar e

zeólita. O fator de retardo é utilizado para quantificar a redução do soluto durante seu transporte (Chen et al., 2023). Logo, um fator de retardo acima de um, indica que houve interação do contaminante com o material adsorvente (CARMO et al., 2013), de modo que a curva acaba sendo deslocada para a direita do ponto  $V/V_0 = 1$  e  $C/C_0 = 0,5$ , conforme observado na coluna 1 da zeólita com o SMX e em todas as colunas de biochar representadas nas figuras 26 e 27.

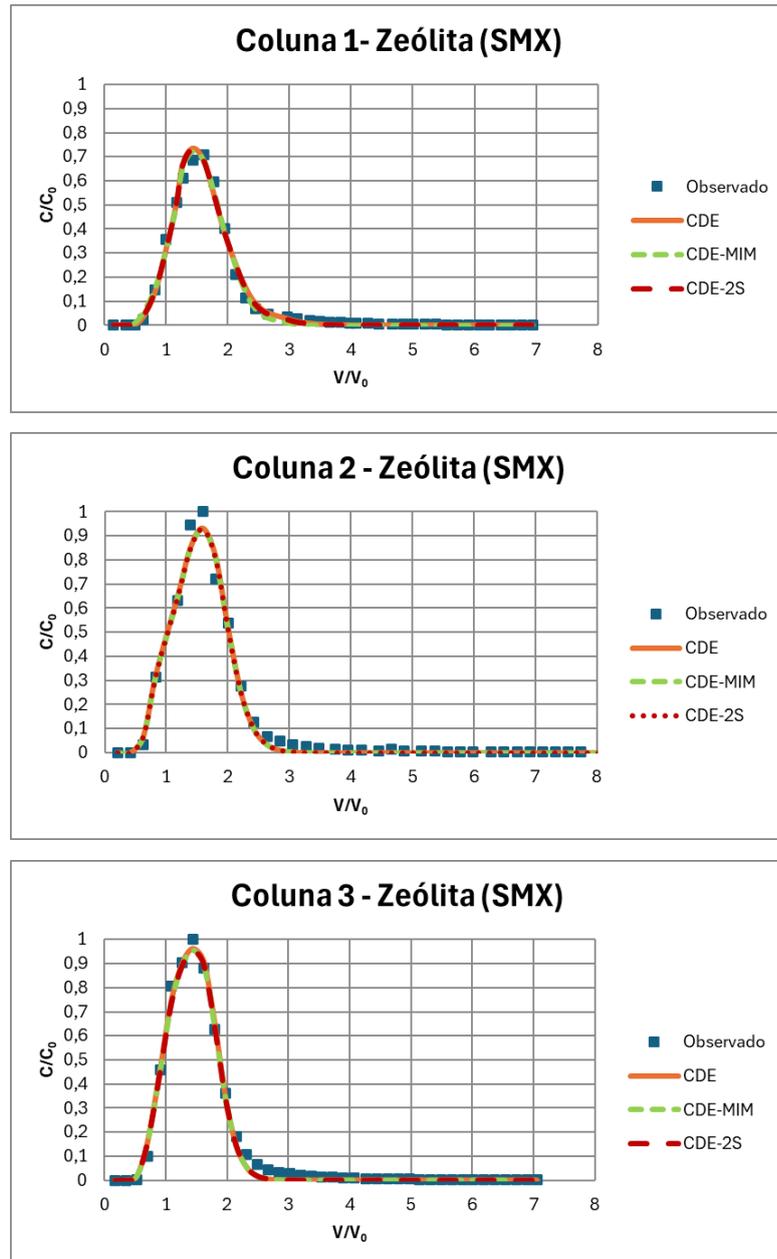
Em resumo, não existe um valor padrão para o coeficiente de dispersão de um contaminante em relação a um traçador ideal, pois isso depende de diversos fatores. Um coeficiente de dispersão maior que o de um traçador ideal pode indicar que o contaminante está se dispersando mais rapidamente, enquanto um valor menor sugere que o contaminante está sendo retido ou tem menor mobilidade.

Figura 26- Gráficos da interação do SDZ com a Zeólita



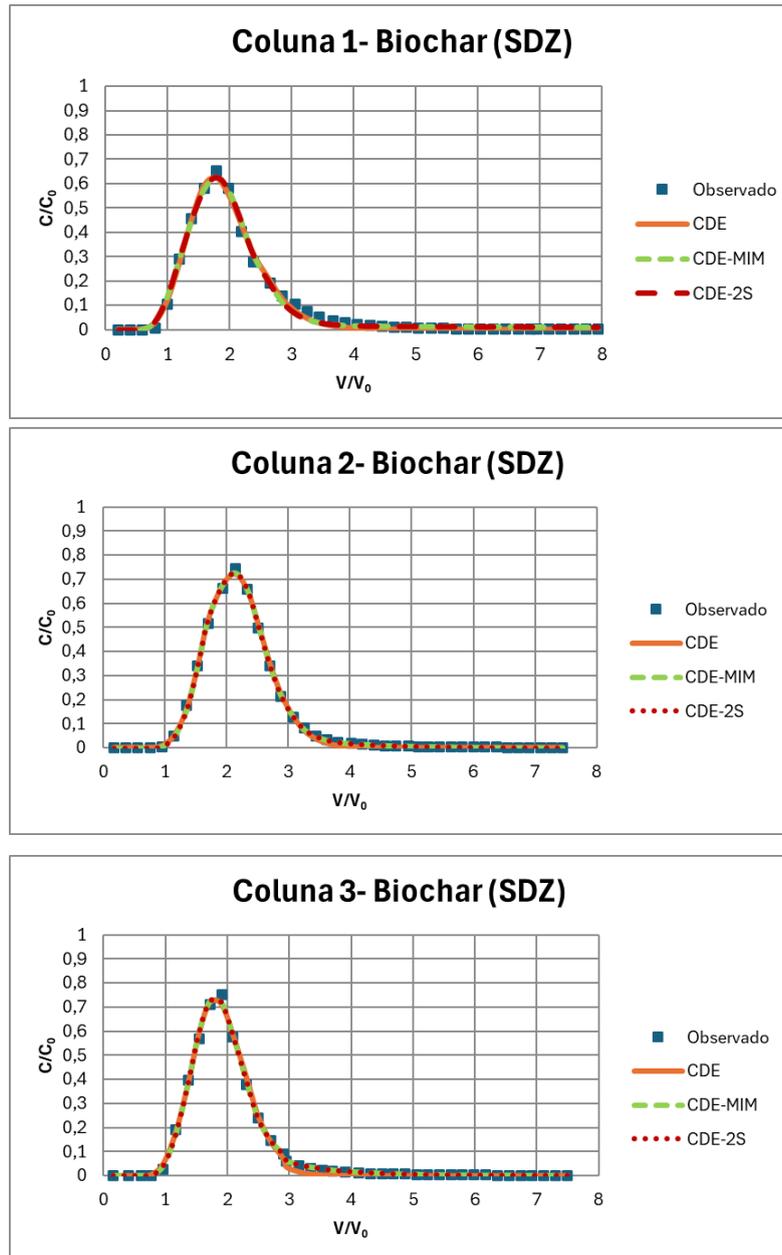
Fonte: Autor, 2024

Figura 27- Gráficos da interação do SMX com a Zeólita



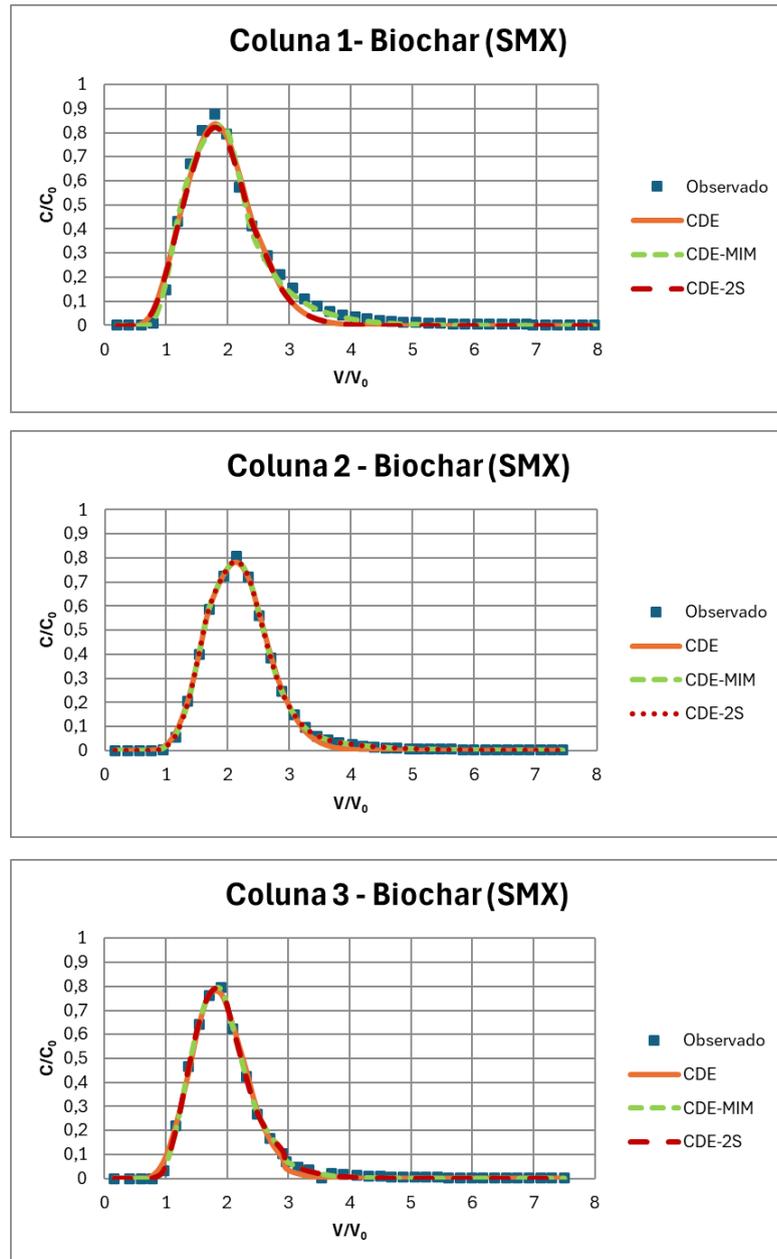
Fonte: Autor, 2024

Figura 28- Gráficos da interação do SDZ com o Biochar



Fonte: Autor,2024

Figura 29- Gráficos da interação do SMX com o Biochar



Fonte: Autor, 2024

## 6 Conclusão

Este estudo teve como objetivo avaliar a capacidade de sorção dos antibióticos sulfadiazina (SDZ) e sulfametoxazol (SMX) em colunas contendo biochar feito a partir da borra de café e zeólita. Embora esses materiais tenham sido analisados por suas potencialidades no tratamento de contaminantes emergentes, os resultados indicaram que ambos apresentaram limitações na retenção eficaz dos antibióticos.

A caracterização físico-química do biochar e da zeólita mostrou que, apesar do biochar possuir uma área superficial e porosidade favoráveis, essas propriedades não foram suficientes para garantir uma remoção significativa dos contaminantes. Da mesma forma, a estrutura porosa da zeólita também não apresentou uma interação adequada com os antibióticos SDZ e SMX, refletindo em sua limitada capacidade adsorvente.

Ao avaliar os parâmetros de transporte dos antibióticos, os fatores de retardamento (R) e coeficientes de dispersão (D) sugeriram uma baixa interação entre os contaminantes e os materiais estudados. Em ambos os casos, o comportamento dos antibióticos foi similar ao de um traçador, reforçando a limitação dos materiais na retenção dos fármacos. Apesar de o modelo de Convecção-Dispersão (CDE) ter se ajustado bem aos dados experimentais, a remoção dos contaminantes foi modesta em todos os ensaios.

Em relação à comparação entre biochar e zeólita, observou-se que o biochar teve uma leve vantagem em termos de sorção, especialmente para o SMX, mas ainda assim, os valores encontrados indicam uma eficiência limitada de ambos os materiais. O número de Péclet (Pe), maior que 10, indicou que o transporte convectivo predominou em todas as colunas, sugerindo que os contaminantes não foram suficientemente retidos pelos adsorventes.

Conclui-se que, apesar do potencial apresentado pelos materiais, biochar e zeólita não se mostraram plenamente eficazes na remoção dos antibióticos SDZ e SMX nas condições experimentais. Esses resultados indicam a necessidade de explorar melhorias nos materiais adsorventes ou novas estratégias que possam aumentar a eficiência de remoção de contaminantes emergentes, fabricar o próprio biochar em condições adequadas de pirólise ou até mesmo ativar o biochar. Futuros

estudos poderão contribuir para o desenvolvimento de soluções mais eficazes no tratamento de águas contaminadas por fármacos.

## 7 REFERÊNCIAS

- AGÊNCIA DO SENADO.** Situação do saneamento básico ainda é catastrófica no Brasil, aponta audiência. Disponível em: <https://www12.senado.leg.br/noticias/materias/2023/11/16/situacao-do-saneamento-basico-ainda-e-catastrofica-no-brasil-aponta-audiencia>. Acessado em: 27 de julho de 2024.
- ARAUJO, K. et al.** Fármacos residuais: um problema de caráter ambiental. In: **V Congresso de Pesquisa e Inovação da Rede Norte Nordeste de Educação Tecnológica**, 2010, Maceió. Anais... Maceió, 2010
- BARNES, K. K. et al.** Water-quality data for pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants in ground water and in untreated drinking water sources in the United States, 2000-01. *Open File Report U.S. Geological Survey*, v. 2008–1293, 2008
- BARROS, M.** Estudo da interação do sulfametoxazol (SMX) em solos de pastagem do município de São João – PE. 2016. 31 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2016
- BIOCARVÃO: alternativa para remediação de água e solos.** Disponível em: <https://profissaobiotec.com.br/biocarvao-alternativa-para-remediacao-agua-solos/#:~:text=No%20tratamento%20de%20%C3%A1gua%2C%20o,baixo%20custo%2C%20derivado%20de%20biomassa>. Acessado em: 23 de agosto de 2024
- CARMO, A. et al.** Caracterização hidrodispersiva de dois solos da região irrigada do Vale do São Francisco. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, Campina Grande, PB, v. 14, n. 7, p. 698–704, 2010
- CAMPOS, T. M. et al.** Avaliação do fator retardamento por sorção no transporte de zinco em solos argilosos. In: **Simpósio sobre Barragens de Rejeitos e Disposição de Resíduos**, 1991, Rio de Janeiro. *Anais*. Rio de Janeiro, 1991. p. 271-282.

**COUTINHO, R. C. et al.** Determinação simultânea de resíduos de sulfametoxazol e trimetoprima em superfícies de equipamentos de produção. *Química Nova*, v. 32, p. 2214-2217, 2009

**GLASS, B. D. et al.** Stability considerations in liquid dosage forms extemporaneously prepared from commercially available products. *Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*, v. 9, n. 3, p. 398–426, 2006

**GONDIM, M.** Avaliação da transferência de metais pesados em mistura nos solos de sistemas compensatórios de infiltração de águas pluviais da cidade do Recife (BR): experimentação e modelagem. 2014. 44 f. Tese (Doutorado em Tecnologia Ambiental) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2014

**GUSTAVO JUNIOR, J. N.** Parâmetros de transporte do íon potássio via aplicação de vinhaça em solos condicionados com biochar de cana-de-açúcar. 2022. 76 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Sistemas Agrícolas) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2022

**HU, X.; ZHOU, Q.; LUO, Y.** Occurrence and source analysis of typical veterinary antibiotics in manure, soil, vegetables and groundwater from organic vegetable bases, northern China. *Environmental Pollution*, v. 158, n. 9, p. 2992–2998, 2010.

**JAYNES, D. B. Et al;** 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.

**KOIDE, S.; ROCHA, H. A.** *Hidrogeologia: Conceitos e Aplicações*. São Paulo: Edgard Blücher, 1997.

**KÜMMERER, K.** Antibiotics in the aquatic environment - A review - Part I. *Chemosphere*, v. 75, n. 4, p. 417–434, 2009.

**MAESEN, T. et al.** The Zeolite Scene: An Overview. In: BEKKUM, H.; FLANIGEN, E. M. V.; JACOBS, P. A.; JANSEN, J. C. *Introduction to Zeolite Science and Practice*. [S. l.]: Elsevier, 2001. p. 1-9. (Studies in Surface Science and Catalysis, 137)

**MELO, R. F. et al.** Deslocamento miscível de cátions básicos provenientes da água residuária de mandioca em colunas de solo. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v. 10, n. 2, p. 456-465, 2006

**NEMATIAN, M. et al;** A techno-economic analysis of biochar production and the bioeconomy for orchard biomass. *Waste Management*, v. 135, p. 467–477, 2021

**NOVY QUADRI, M. G.** Transferts de solutes dans les sols saturés et non saturés : application au pentachlorophénol. 1993. 204 p. Tese (Doutorado em Génie Mécanique) – Laboratoire d'Étude des Transferts en Hydrologie et Environnement, Université de Grenoble, Grenoble, 1993.

**RABELO, E.** Retenção e mobilidade da sulfadiazina em um aluvionar do alto Capibaribe. 2018. 6 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologias Energéticas e Nucleares) – Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2018.

**SILVA, E.** Os cursos da água na história: simbologia, moralidade e a gestão de recursos hídricos. 1998. Tese (Doutorado) – Escola Nacional de Saúde Pública, Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro, 1998. Disponível em: <http://www.bvsde.paho.org/bvsarg/p/fulltext/brasil/brasil.pdf>. Acessado em: 25 de julho de 2024.

**SILVA, G.** Biochar da casca de café ativado com ácido sulfúrico: comportamento da sorção de sulfadiazina. 2024. 4 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologias Energéticas e Nucleares) – Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2024.

**SOUZA, F.;** O saneamento básico na história da humanidade. 2009. Disponível em:

[http://www.senado.leg.br/comissoes/ci/ap/AP20091130\\_FranciscodeAssisSalvianodeSousa.pdf](http://www.senado.leg.br/comissoes/ci/ap/AP20091130_FranciscodeAssisSalvianodeSousa.pdf). Acessado em: 30 de março de 2024

**TAN, X. et al.** Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions. *Chemosphere*, v. 125, p. 70-85, 2015.

**UZANNE, O.** The end of books. Adelaide: University of Adelaide, 2014. Disponível em: <https://ebooks.adelaide.edu.au/u/uzanne/octave/end/>. Acesso em: 20 de abril de 2024.

**VALOCHI, A.** Describing the transport of ion-exchanging contaminants using an effective Kd approach. *Water Resources Research*, Washington, v. 20, p. 499-503, 1984.

**VASCONCELOS, D.** Eficiência do biochar da borra do café e da zeólita na adsorção de diclofenaco. 2024. 6 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologias Energéticas e Nucleares) – Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2024.