



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

GLAUCE MARIA DE LEMOS SILVA

**BIOCHAR DA CASCA DE CAFÉ ATIVADO COM ÁCIDO SULFÚRICO:
comportamento da sorção de sulfadiazina**

Recife
2024

GLAUCE MARIA DE LEMOS SILVA

**BIOCHAR DA CASCA DE CAFÉ ATIVADO COM ÁCIDO SULFÚRICO:
comportamento da sorção de sulfadiazina**

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

Orientador (a): Dr. Antonio Celso Dantas Antonino

Coorientador (a): Dra. Manuella Virginia Salgueiro Gondim

Recife

2024

Catálogo na fonte
Bibliotecário Gabriel Luz, CRB-4 / 2222

S586b Silva, Glauce Maria de Lemos.
Biochar da casca de café ativado com ácido sulfúrico:
comportamento da sorção de sulfadiazina / Glauce Maria de Lemos
Silva, 2024.
52 f.: il.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Celso Dantas Antonino.
Coorientadora: Profa. Dra. Manuella Virginia Salgueiro Gondim.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco.
CTG. Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e
Nucleares, 2024.
Inclui referências.

1. Tecnologias Energéticas e Nucleares. 2. Antibiótico. 3.
Biocarvão. 4. Cinética de sorção. 5. Isoterma de sorção. I. Antonino,
Antonio Celso Dantas (Orientador). II. Gondim, Manuella Virginia
Salgueiro (Coorientadora). III. Título.

621.4837 CDD (22. Ed.)

UFPE
BCTG / 2024 - 124

GLAUCE MARIA DE LEMOS SILVA

**BIOCHAR DA CASCA DE CAFÉ ATIVADO COM ÁCIDO SULFÚRICO:
COMPORTAMENTO DA SORÇÃO DE SULFADIAZINA**

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 mestra em Tecnologias Energéticas e Nucleares. Área de concentração: Aplicação de Radioisótopos na Agricultura e Meio-Ambiente

Aprovada em: 05 / 03 / 2024.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Marcus Metri Correa (Examinador Externo)
Universidade Federal Rural de Pernambuco – UFRPE

Dr. Claude Hammecker (Examinador Externo)
Institute of Research for Development - IRD – França

Dr. Allan de Almeida Albuquerque (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco – UFPE

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pelo dom da vida, pois sem ele nada seria possível. Está sempre guiando meus passos, não me deixa só em nenhum momento e me protege em todos os meus caminhos.

À família, por todo o apoio que foi me dado e suporte para que eu pudesse concluir o mestrado com sucesso. Em especial, a minha mãe, Marta Lemos, por todas as orações e dedicação, a minha tia, Maria José (In memoriam), por sempre acreditar em mim, as minhas irmãs, Ana Lemos e Otonielly Lemos, por dizerem às palavras que eu precisava ouvir e por sempre ficarem na torcida e a minha querida sobrinha, Lara Alice, que deste o seu nascimento trouxe luz para o meu caminho e me deu lindos motivos para sorrir.

Ao meu orientador, Professor Dr. Antonio Celso Dantas Antonino e à minha coorientadora, Dra. Manuella Virginia Salgueiro Gondim, por todo apoio e incentivo concedidos a mim durante a realização deste trabalho.

À Paola Gondim, pelo companheirismo durante toda a caminhada na pós-graduação e por sempre me lembrar de que sou capaz.

A todos os integrantes do Laboratório Multiusuário em Meios Porosos (LAMMEP), em especial a Marco, pela ajuda durante a realização dos ensaios.

Ao Departamento de Energia Nuclear – UFPE e aos demais professores e funcionários que contribuíram para o funcionamento harmonioso do ambiente.

Enfim, agradeço a todos que contribuíram direta ou indiretamente para obtenção do meu título de mestre e que de alguma forma agregaram mais ao meu conhecimento.

RESUMO

O crescimento populacional, o aumento na demanda por alimentos e as mudanças climáticas que vêm ocorrendo a níveis mundiais estão causando forte pressão nos recursos naturais, sobretudo na água. Além disso, contaminantes emergentes (CEs) também vêm colocando em risco este recurso, pois, em contato com o solo, podem permanecer por longo período. Dos CEs, os antibióticos representam uma preocupação global para a saúde humana e o meio ambiente, pois podem contaminar o solo, as águas superficiais e subterrâneas. Camadas Filtrantes constituídas por materiais adsorventes podem ser utilizadas para retenção de contaminantes de águas subterrâneas e residuais. A utilização de biochar na composição dessas camadas vem se destacando, por serem reutilizáveis, eficazes, econômicos, além da capacidade de sorção, como também têm sido realizadas estratégias de modificações para melhoria das características do biochar. Deste modo, objetiva-se estudar o comportamento da sorção da sulfadiazina (SDZ) em biochar proveniente da casca de café ativado com diferentes concentrações de ácido sulfúrico (H_2SO_4). Os ensaios da cinética e isoterma de sorção foram realizadas pela técnica de batelada e as concentrações de SDZ foram determinadas por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). A cinética de sorção mostrou que o equilíbrio de adsorção de SDZ para os biochars ativados (BAs) a 0,5 M e 0,75 M foi alcançado dentro de 24h, enquanto para os BAs a 1,0 M e 1,5 M foi dentro de 12h, tendo o modelo cinético de segunda ordem mostrado resultados mais satisfatórios, com capacidades de sorção em equilíbrio variando de 196,078 a 255,754 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Os modelos isotérmicos de Freundlich e Langmuir se ajustaram bem aos dados experimentais, indicando a presença de diferentes mecanismos de adsorção do SDZ nos BAs. Esta pesquisa mostrou que o biochar da casca de café ativado com ácido sulfúrico é um adsorvente promissor para remoção de sulfadiazina das águas superficiais e subterrâneas.

Palavras-chave: antibiótico; biocarvão; cinética de sorção; isoterma de sorção.

ABSTRACT

Population growth, increased demand for food and global climate change are putting severe pressure on natural resources, especially water. In addition, emerging contaminants (ECs) are also putting this resource at risk, as they can remain in contact with the soil for a long time. Of the ECs, antibiotics represent a global concern for human health and the environment, as they can contaminate soil, surface water and groundwater. Filter layers made up of adsorbent materials can be used to retain contaminants in groundwater and wastewater. The use of biochar in the composition of these layers has been highlighted, as they are reusable, effective, economical, in addition to their sorption capacity, as well as modification strategies to improve the characteristics of biochar. The aim is to study the sorption behavior of sulfadiazine (SDZ) in biochar from coffee husks activated with different concentrations of sulfuric acid (H_2SO_4). The sorption kinetics and isotherm tests were carried out using the batch technique and the SDZ concentrations were determined using high-performance liquid chromatography (HPLC). Sorption kinetics showed that SDZ adsorption equilibrium for activated biochars (ABs) at 0,5 M and 0,75 M was reached within 24 hours, while for ABs at 1,0 M and 1,5 M it was within 12 hours, with the second-order kinetic model showing more satisfactory results, with equilibrium sorption capacities ranging from 196,078 to 255,754 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. The Freundlich and Langmuir isotherm models fitted the experimental data well, indicating the presence of different SDZ adsorption mechanisms in the BAs. This research showed that coffee husk biochar activated with sulfuric acid is a promising adsorbent for removing sulfadiazine from surface and groundwater.

Keywords: antibiotic; biochar; sorption kinetics; sorption isotherm.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Vias de entrada e destinos dos medicamentos no ambiente.	15
Figura 2 –	Sistema de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência.	27
Figura 3 –	Cinética de sorção do SDZ no biochar ativado com H ₂ SO ₄ nas concentrações 0,5 M 1:1 e 2:1 (A); 0,75 M 1:1 e 2:1 (B); 1,0 M 1:1 e 2:1 (C) e 1,5 M 1:1 e 2:1 (D).	34
Figura 4 –	Modelo da cinética de primeira ordem para biochar ativado com H ₂ SO ₄ nas concentrações 0,5 M 1:1 e 2:1 (A); 0,75 M 1:1 e 2:1 (B); 1,0 M 1:1 e 2:1 (C) e 1,5 M 1:1 e 2:1 (D).	35
Figura 5 –	Modelo da cinética de segunda ordem para biochar ativado com H ₂ SO ₄ nas concentrações 0,5 M 1:1 e 2:1 (A); 0,75 M 1:1 e 2:1 (B); 1,0 M 1:1 e 2:1 (C) e 1,5 M 1:1 e 2:1 (D).	36
Figura 6 –	Isotermas de sorção do SDZ segundo modelo linear no biochar ativado com H ₂ SO ₄ nas concentrações 0,5 M 1:1 e 2:1 (A); 0,75 M 1:1 e 2:1 (B); 1,0 M 1:1 e 2:1 (C) e 1,5 M 1:1 e 2:1 (D).	38
Figura 7 –	Isotermas de sorção do SDZ segundo modelo de Freundlich no biochar ativado com H ₂ SO ₄ nas concentrações 0,5 M 1:1 e 2:1 (A); 0,75 M 1:1 e 2:1 (B); 1,0 M 1:1 e 2:1 (C) e 1,5 M 1:1 e 2:1 (D).	39
Figura 8 –	Isotermas de sorção do SDZ segundo modelo de Langmuir no biochar ativado com H ₂ SO ₄ nas concentrações 0,5 M 1:1 e 2:1 (A); 0,75 M 1:1 e 2:1 (B); 1,0 M 1:1 e 2:1 (C) e 1,5 M 1:1 e 2:1 (D).	40

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Principais sulfonamidas utilizadas na medicina veterinária.	19
Tabela 2 –	Propriedade físico-químicas do biochar da casca de café.	28
Tabela 3 –	Principais características do antibiótico.	28
Tabela 4 –	Leitura do pH da água destilada utilizada para a lavagem do biochar.	29
Tabela 5 –	Características dos poros do BC e dos BAS.....	32
Tabela 6 –	Valores das capacidades de sorção do SDZ em equilíbrio, S_{e1} e S_{e2} ; das taxas de sorção, k_1 e k_2 ; e dos coeficientes de determinação, R^2 ; para os dois modelos e ambas as configurações de ativação do biochar.	37
Tabela 7 –	Valores dos parâmetros para os modelos de isoterma: Linear (K_D), Freundlich (K_F) e Langmuir (K_L) em todas as configurações de ativação do biochar.	41

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	10
1.1	Objetivos.....	13
1.1.1	<i>Objetivo geral.....</i>	13
1.1.2	<i>Objetivos específicos.....</i>	13
2	REFERENCIAL TEÓRICO E REVISÃO DE LITERATURA.....	14
2.1	Contaminação de águas superficiais e subterrâneas por fármacos	14
2.2	Antibióticos	18
2.3	Adsorção.....	20
2.4	Modelagem da cinética de sorção	21
2.5	Modelagem da isoterma de sorção.....	22
2.6	Biochar	23
2.6.1	<i>Biochar ativado com ácido</i>	24
2.7	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)	26
3	MATERIAL E MÉTODOS.....	28
3.1	Biochar.....	28
3.2	Antibiótico	28
3.3	Ativação química do biochar	29
3.4	Coluna teste.....	29
3.5	Cinética de sorção das sulfonamidas	30
3.6	Isoterma de adsorção das sulfonamidas	30
3.7	Análise quantitativa da sulfadiazina.....	31
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
4.1	Área superficial específica (BET).....	32
4.2	Cinética de sorção	33
4.3	Isoterma de sorção	38
5	CONCLUSÕES	43
	REFERÊNCIAS	44

1 INTRODUÇÃO

O crescimento mundial da população, o aumento da demanda por alimentos e os efeitos das mudanças climáticas a nível mundial vêm exercendo uma enorme pressão sobre os recursos naturais, em particular sobre a água. A água é um componente necessário para todos os principais setores socioeconômicos, contribuindo de diversas maneiras em cada um (CHIRNSIDE et al., 2009; KUMAR et al., 2021).

O consumo global de água doce aumentou seis vezes no último século e continua avançando a uma taxa de 1% ao ano desde a década de 1980, em virtude do crescimento populacional, do desenvolvimento econômico e das alterações nos padrões de consumo. A previsão de aumento no uso de água global até 2050 é de 20% a 30% acima dos níveis atuais (WWDR, 2021).

No mundo, a demanda por água é representada em sua totalidade por três setores principais: a agricultura, os usos industriais e o consumo doméstico. A agricultura é responsável por mais de 70% das retiradas globais de água, sendo esta usada principalmente para a irrigação, pecuária e aquicultura. No entanto, o uso agrícola vem enfrentando uma maior concorrência na demanda por água, devido ao crescimento no uso da água por indústrias, setores de energia e consumo doméstico (FAO, 2020).

É esperado, nas próximas décadas, que muitas regiões ao redor do mundo enfrentem condições de escassez hídrica sazonal ou total, sendo impulsionadas não só pelo aumento da competição por água entre a agricultura e outros setores, mas também por uma disponibilidade de água mais variável por conta das mudanças climáticas (GREVE et al., 2018). É importante salientar que a escassez da água não é causada apenas pela falta física do recurso hídrico ou de acesso a ele, mas também devido à deterioração da qualidade da água, acarretando a redução da quantidade de água segura que pode ser utilizada (VAN VLIET; FLORKE; WADA, 2017).

Estima-se que 80% de todas as águas residuais industriais e municipais são lançadas no meio ambiente sem nenhum tratamento prévio, trazendo efeitos prejudiciais à saúde humana e ecossistemas, sendo essa proporção ainda maior em países menos desenvolvidos, por conta da falta de saneamento (WWDR, 2017).

Na agricultura, o uso de águas residuais contaminadas com sais, metais tóxicos e produtos químicos orgânicos e inorgânicos representam riscos à saúde humana e

meio ambiente, uma vez que, esses contaminantes podem se acumular no solo ao longo do tempo, causando danos à qualidade do solo e à saúde das plantas que são cultivadas nele. Além da contaminação do solo por patógenos, como vírus e bactérias, que podem ser transportados pelas águas residuais e acabar se depositando no solo (AL-HAZMI et al., 2023).

Por isso, além da preocupação com a disponibilidade, a qualidade da água tem se tornado uma questão urgente a nível mundial, em particular nas regiões semiáridas. A utilização de produtos químicos antrópicos, classificados como poluentes emergentes, agravam ainda mais esse problema, uma vez que não são regulamentados e possuem um potencial impacto na saúde humana e ambiental (GONZÁLEZ-ACEVEDO; GARCÍA-ZARATE; FLORES-LUGO, 2019).

Os contaminantes emergentes (CEs) são produtos tóxicos que não são removidos pelos processos convencionais de tratamento de água. Entre eles, estão os hormônios endógenos e sintéticos, os anticoncepcionais, os fármacos, os inseticidas, os herbicidas e os produtos de limpeza e higiene pessoal (EMBRAPA, 2018).

Esses CEs podem permanecer no solo por um longo tempo, mesmo após a remoção das fontes poluidoras, representando uma ameaça potencial aos ecossistemas (LUO et al., 2016). Devido ao movimento de água no solo, os solutos são movidos pelo fluxo de massa, sendo que parte poderá ser adsorvida em outros locais, parte poderá ser absorvida pelas plantas, ou mesmo ser precipitada quando sua concentração excede sua solubilidade, como acontece na superfície do solo durante a evaporação.

Os produtos farmacêuticos são utilizados para a promoção da saúde e proteção dos seres humanos e animais contra doenças infecciosas (LIU et al., 2018; CAO et al., 2019; XU et al., 2021), além de serem usados na pecuária como indutores de crescimento. Todavia, a entrada dos produtos farmacêuticos no meio ambiente, seja pelo uso humano ou animal, vem se tornando uma preocupação mundial, por causar a contaminação dos recursos hídricos (SUNDARARAMAN et al., 2022). Seres humanos e animais não conseguem absorver ou metabolizar completamente os antibióticos, e cerca de 30% a 90% dos antibióticos serão excretados inalterados ou como metabólitos ativos no ambiente por meio da urina ou das fezes (AWAD et al., 2014; LI et al., 2022; VAUDIN et al., 2022).

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 $1,1 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ de SMX em águas subterrâneas (BARNES et al., 2008).

O biochar é um material carbonáceo de baixo custo que vem demonstrando um potencial promissor na remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos (XU et al., 2012; LU et al., 2014). Ele é produzido a partir do aquecimento da biomassa em um recipiente hermeticamente fechado com pouca ou nenhuma ventilação (LEHMANN; JOSEPH, 2015), com condições típicas de temperatura variando de 160 a 900°C (CHEN et al., 2021). Devido à alta porosidade e a presença de diversos grupos funcionais, o biochar pode absorver muitos dos contaminantes ambientais, além de atuar na mitigação das mudanças climáticas e melhoria da fertilidade do solo (WU et al., 2012).

Embora o biochar tenha sido utilizado em muitos trabalhos nos últimos anos, ainda existe uma certa lacuna de como aplicá-lo de maneira eficaz a uma circunstância particular de contaminação ambiental (LAP et al., 2021). Também existem muitas dúvidas a respeito dos mecanismos de interação entre o biochar e os antibióticos (PEIRIS et al., 2017; SEN et al., 2023).

Além disso, a fim de melhorar ainda mais a eficiência do biochar na remoção de contaminantes, estratégias de modificação podem ser utilizadas, sendo a modificação com ácidos uma das técnicas comumente empregadas (LIU et al., 2021), tendo, atualmente, como reagentes típicos: ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico e ácido clorídrico (ANTO et al., 2021).

Portanto, objetiva-se desenvolver uma metodologia de ativação com ácido sulfúrico, a fim de melhorar o desempenho de adsorção do biochar produzido a partir da casca de café, possibilitando a criação de uma nova alternativa para remoção e tratamento de antibióticos, uma vez que representam uma séria ameaça aos ecossistemas e a vida humana. Além disso, busca-se investigar quais os mecanismos envolvidos e a eficiência dos novos materiais propostos para remediação de águas contaminadas.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo geral

Compreender o comportamento da sorção da sulfadiazina (SDZ) em biochar ativado com diferentes concentrações de ácido sulfúrico (H_2SO_4).

1.1.2 Objetivos específicos

- Propor uma metodologia de ativação de biochar utilizando ácido sulfúrico (H_2SO_4) a diferentes concentrações;
- Determinar os parâmetros de adsorção referentes aos modelos matemáticos de cinética e isoterma de sorção;
- Investigar os mecanismos envolvidos no processo de sorção da sulfadiazina (SDZ) em biochar ativado;
- Avaliar o uso de biochar ativado na remoção da sulfadiazina de águas superficiais e subterrâneas.

2 REFERENCIAL TEÓRICO E REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Contaminação de águas superficiais e subterrâneas por fármacos

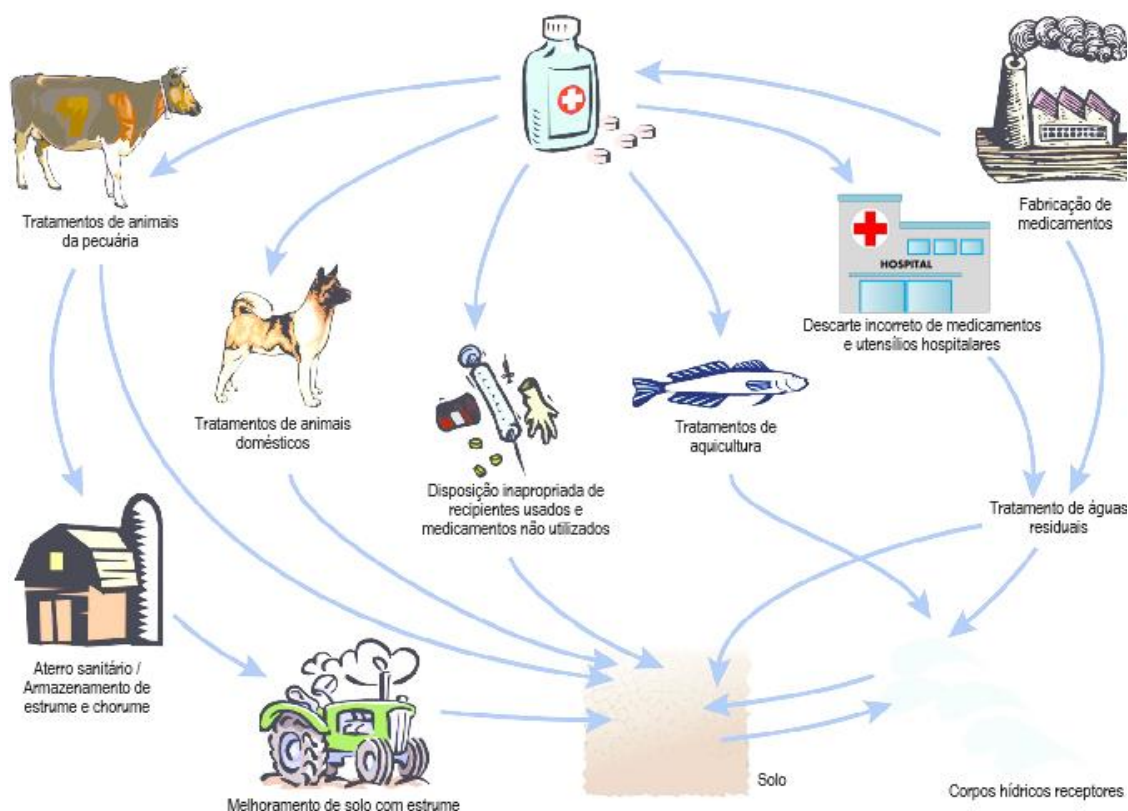
As águas subterrâneas representam aproximadamente 99% de toda a água doce líquida na Terra, sendo responsáveis pelo fornecimento de metade do volume de água captado para uso doméstico pela população mundial, incluindo a água potável utilizada por grande parcela da população rural e cerca de 25% de toda a água retirada para a irrigação (WWDR, 2022).

A identificação de compostos químicos em concentrações reduzidas ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ a $\text{pg}\cdot\text{L}^{-1}$) em compartimentos ambientais como solo, águas superficiais e águas subterrâneas têm se tornando uma preocupação a nível global devido aos malefícios que podem causar à saúde. Fármacos, produtos de cuidados pessoais, agroquímicos, desreguladores endócrinos e compostos aromáticos policíclicos são alguns desses principais compostos químicos encontrados no meio ambiente, referidos na comunidade científica como contaminantes emergentes (CEs) (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017).

Os CEs e seus produtos de transformação podem atingir as águas superficiais e ao fluírem pelos corpos receptores, podem infiltrar-se nas águas subterrâneas ou permanecerem adsorvidos em solos ou sedimentos, a depender de suas propriedades físico-químicas, causando a contaminação do meio ambiente (STARLING; AMORIM; LEÃO, 2019).

Os produtos farmacêuticos promovem o aumento da expectativa de vida, previnem doenças e melhoram a qualidade de vida para humanos e animais (SUNDARAMAN et al., 2022), além de serem usados na pecuária como indutores de crescimento. No entanto, esses medicamentos que são usados na medicina humana ou veterinária podem atingir o meio ambiente por diferentes vias, causando a sua poluição, conforme é demonstrado na Figura 1.

Figura 1 – Vias de entrada e destinos dos medicamentos no ambiente.



Fonte: Adaptado de Boxall (2004).

Os fármacos podem ser excretados pelos organismos diretamente no ambiente, sendo transportados até os corpos hídricos ou serem coletados junto ao esgoto doméstico e levados até uma Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) (STARLING; AMORIM; LEÃO, 2019). Além disso, a própria indústria farmacêutica representa uma potencial fonte poluidora devido ao descarte de efluente não tratado em corpos hídricos ou de resíduos sólidos de sua produção em aterros sanitários que poderão contaminar o solo (ANYAKORA et al., 2011; KUMARI; TRIPATHI, 2019). O descarte incorreto de medicamentos vencidos por seres humanos em vasos sanitários ou aterros sanitários também se configura como uma importante via de contaminação ambiental (NAOMI LUBICK, 2010).

Por não serem removidos pelas tecnologias existentes em Estações de Tratamento de Água (ETA), resíduos de medicamentos podem ser encontrados na água potável, retornando aos organismos. Inclusive, a tendência de bioacumulação de fármacos em peixes podem tornar-se uma via de contaminação para os seres humanos, ao se alimentarem desses animais (BISWAS et al., 2021). Outro fator preocupante é que a presença dos fármacos no ambiente pode causar o surgimento de bactérias resistentes a antibióticos (GU et al., 2021).

Estudos revelaram a presença de fármacos em concentrações significativas em águas superficiais e subterrâneas ao redor do mundo, de modo geral, os trabalhos envolvendo investigações em águas subterrâneas são mais escassos em relação aos de águas superficiais. Shi e colaboradores (2022) analisaram amostras de água subterrânea da principal fonte de abastecimento de uma cidade localizada na Planície norte da China e detectaram a presença de oito antibióticos, sendo cinco sulfonamidas (SAs) e três fluoroquinolonas (FQs) com concentrações máximas variando de $4,4 \cdot 10^{-4} \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ a $0,045 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$. Os antibióticos enrofloxacina, ciprofloxacina, norfloxacina, sulfadiazina e sulfametoxazol representaram riscos aos ecossistemas aquáticos variando de médio a baixo. Branchet e colaboradores (2019) encontraram uma concentração de $1,29 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ de sulfametoxazol nas águas subterrâneas de Yaoundé, Camarões.

Dodgen e colaboradores (2017) avaliaram a contaminação de aquíferos de 13 locais no planalto do Salem (EUA) detectando a presença de produtos farmacêuticos em 89% das amostras, destacando-se o antimicrobiano triclocarban com concentração máxima de $3,7 \cdot 10^{-3} \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$. Yao e colaboradores (2017) estudaram a ocorrência de 14 antibióticos em águas subterrâneas e superficiais na planície de Jiangnan na China, nas águas subterrâneas os antibióticos fluoroquinolonas e tetraciclinas foram predominantes.

Investigações sobre a presença de antibióticos foram feitas na água do rio Kshipra na Índia, que é a principal fonte de abastecimento de água para o distrito de Ujjain. Dentro os antibióticos encontrados estão a norfloxacina na concentração de $0,98 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, a ofloxacina na concentração de $1,46 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, o sulfametoxazol com a maior concentração que foi de $4,66 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, entre outros (HANNA et al., 2020). No delta do rio Mekong, no Vietnã, também foram detectados antibióticos em diferentes amostras de água. As concentrações médias encontradas foram de $0,021 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ de sulfametoxazol; $0,004 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ de sulfadiazina; $0,017 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ de trimetoprima e $0,012 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ de enrofloxacina (NGUYEN DANG GIANG et al., 2015).

Li e colaboradores (2019) estudaram a ocorrência de metronidazol, sulfametoxazol, ciprofloxacina, norfloxacina e enrofloxacina nas águas superficiais do Lago Erlong, na China, constatando concentrações máximas de $3,59 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; $2231 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; $4397 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; $0,39 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ e $0,17 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, respectivamente. Sulfametoxazol e sulfadiazina também foram encontrados nas águas do rio Chaobai com concentrações máximas de $1,18 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ (SMX) e $1,71 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ (SDZ) (SU et al., 2020).

No rio João Mendes, localizado no Rio de Janeiro, foi avaliado o risco ecológico resultante da presença de cinco micropoluentes orgânicos, dentre os quais ibuprofeno e sulfametoxazol com concentrações de máximas de $10,70 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ e $2,42 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente. Foi estimado um índice de risco ecológico extremo para todos os pontos de amostragem desse estudo (SABINO et al., 2021).

A ocorrência de 16 fármacos, entre eles o ibuprofeno e o sulfametoxazol, foi avaliada em amostras de água coletadas em quatro pontos de uma ETA localizada em Natal-RN. A concentração máxima de ibuprofeno em água filtrada foi de $0,95 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ e do sulfametoxazol foi de $0,42 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ encontrada em água tratada. A análise de remoção desses fármacos identificou que eles não foram removidos após o processo de tratamento da água (DINIZ, 2019).

Na bacia hidrográfica do rio Doce, em Minas Gerais, foi investigada a presença de produtos farmacêuticos e herbicidas na água. As concentrações totais dos medicamentos encontrados variaram de $4,60$ a $14,50 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, sendo as fluoroquinolonas e as sulfonamidas as classes de produtos farmacêuticos mais representativas, com sulfadiazina, sulfametoxazol, amoxicilina, ciprofloxacina e enrofloxacin apresentando taxa de detecção de 100% (GOMES et al., 2022).

Jank e colaboradores (2014) identificaram a presença de antibióticos nas águas superficiais do Arroio Dilúvio, no Rio Grande do Sul, detectando a presença de sulfametoxazol, trimetoprima, azitromicina, ciprofloxacina e norfloxacina nas seguintes concentrações: $0,38 - 0,57 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; $0,027 - 0,094 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; $0,024 - 0,04 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; $0,016 - 0,066 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ e $0,03 - 0,054 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente. Veras e colaboradores (2019) avaliaram a contaminação das águas superficiais de um trecho do rio Beberibe/PE, monitorando a presença de ibuprofeno, diclofenaco, paracetamol e dipirona, com o diclofenaco apresentando a maior concentração equivalente a $85 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

A sorção de sulfametoxazol em solos de ambiente tropical e temperado foi analisada por Gondim (2014) utilizando a cinética e isoterma de sorção. Nesse estudo, o SMX foi pouco retido em ambos os solos ($S_{\text{máx}}$ de $0,10$ a $0,12 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), indicando uma mobilidade significativa para os dois tipos de solos.

Silva Júnior e colaboradores (2019) estudaram a sorção da sulfadiazina em solo urbano na cidade de Recife, realizando ensaios de cinética e isoterma de sorção em diferentes profundidades do solo. Os valores dos coeficientes de sorção encontrados nesse estudo ($K_D = 1,3$ a $1,9 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$) indicaram a fraca interação de SDZ

com os sítios de ligação do solo, sugerindo um risco de contaminação das águas superficiais e subterrâneas.

O comportamento da sorção de SDZ em um depósito aluvial no semiárido brasileiro foi estudado por Rabelo e colaboradores (2021). Os coeficientes K_D (0,47 a 0,62 L•kg⁻¹) e K_F (0,009 a 0,49 kg⁻¹•mg^{1-1/n}•L^{1/n}) para esse estudo foram considerados baixos, anunciando alta mobilidade desse contaminante no perfil do depósito aluvial.

Inevitavelmente, antibióticos que persistem no ambiente aquático representam um potencial risco para os ecossistemas e consequentemente para os seres humanos por meio da cadeia alimentar (WU et al., 2021); por isso, são necessárias a criação de medidas eficazes e de baixo custo para sua remoção do ambiente.

2.2 Antibióticos

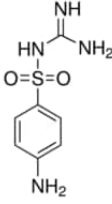
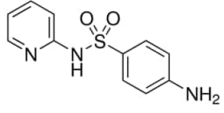
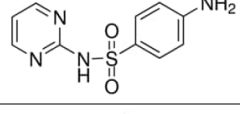
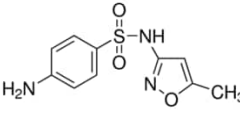
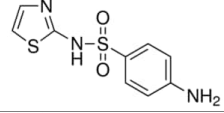
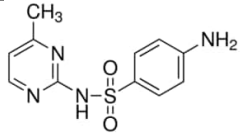
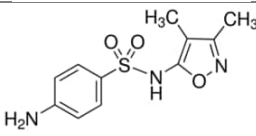
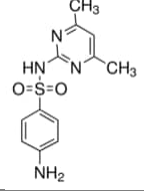
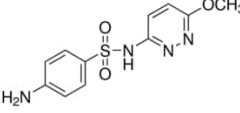
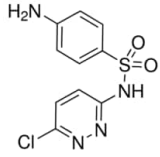
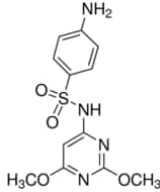
Os antibióticos são amplamente utilizados para promoção da saúde de humanos e animais, em tratamentos medicinais na pecuária e aquicultura e na prevenção de doenças, além de serem usados como aditivos alimentares na criação do gado para a indução do crescimento (RODRIGUEZ-MOZAZ et al., 2015).

Podendo ser de origem natural, sintética ou semissintética, os antibióticos são agentes quimioterápicos que agem na atenuação ou inibição de proliferação e crescimento de microrganismos, incluindo bactérias, protozoários, microalgas, vírus e fungos (BILAL et al., 2020; KOVALAKOVA et al., 2020).

Os antibióticos podem ser divididos em dois grupos conforme o mecanismo de ação, podendo ser bactericida (causa a morte das bactérias) e bacteriostático (inibe o crescimento microbiano), ou com suas estruturas químicas, como, por exemplo, os β -lactâmicos, as quinolonas, as tetraciclínas, os macrolídeos, as sulfonamidas e entre outros (KUMMAR et al., 2012).

As sulfonamidas (SAs) são antibióticos derivados do grupo amônia benzenossulfônico, com estrutura molecular sendo composta por anel benzênico, grupo para-amino e grupo sulfonftalamida. Suas propriedades e funções variam de acordo com seu grupo de radical e sua polaridade varia conforme a mudança do pH (QIANG; ADAMS, 2004). As principais sulfonamidas, Tabela 1, utilizadas na medicina humana e veterinária são: sulfaguanidina (SGD), sulfapiridina (SPY), sulfadiazina (SDZ), sulfametoxazol (SMX), sulfatiazol (STZ), sulfamerazina (SMR), sulfisoxazol (SIZ), sulfametazina (SMZ), sulfametoxipiridazina (SMP), sulfacloropiridazina (SCP) e sulfadimetoxina (SDM) (ZHOU et al., 2022).

Tabela 1 – Principais sulfonamidas utilizadas na medicina humana e veterinária.

Antibiótico	Fórmula molecular	Estrutura	Peso molecular (g mol ⁻¹)
Sulfaguanidina	C ₇ H ₁₀ N ₄ O ₂ S		214,24
Sulfapiridina	C ₁₁ H ₁₁ N ₃ O ₂ S		249,29
Sulfadiazina	C ₁₀ H ₁₀ N ₄ O ₂ S		250,28
Sulfametoxazol	C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O ₃ S		253,28
Sulfatiazol	C ₉ H ₉ N ₃ O ₂ S ₂		255,32
Sulfamerazina	C ₁₁ H ₁₂ N ₄ O ₂ S		264,30
Sulfisoxazol	C ₁₁ H ₁₃ N ₃ O ₃ S		267,30
Sulfametazina	C ₁₂ H ₁₄ N ₄ O ₂ S		278,33
Sulfametoxipiridazina	C ₁₁ H ₁₂ N ₄ O ₃ S		280,30
Sulfacloropiridazina	C ₁₀ H ₉ ClN ₄ O ₂ S		284,72
Sulfadimetoxina	C ₁₂ H ₁₄ N ₄ O ₄ S		310,33

Fonte: Adaptado de Sigma-Aldrich (2022)

A maioria das sulfonamidas são solúveis em água, podendo ser facilmente difundidas pelo ambiente, por conta de suas propriedades que limitam a acumulação em sítios específicos (CONDE-CID et al., 2020). As SAs são o grupo dos antibióticos mais relatado em águas subterrâneas e a razão da forte ocorrência pode ser devido a sua fraca adsorção em solo e baixa biodegradabilidade, facilitando a sua migração para o ambiente aquático (STRAUSS; HARTER; RADKE, 2011).

2.3 Adsorção

Diversas tecnologias para o tratamento de água têm sido desenvolvidas ao longo dos anos, sendo a adsorção a mais utilizada por ser eficiente e apresentar um baixo custo (GUPTA et al., 2016). A adsorção é um processo de transferência de massa que estuda a capacidade dos sólidos de concentrarem em sua superfície substâncias presentes em fluidos líquidos ou gasosos, possibilitando a separação dos componentes dos fluidos (RUTHVEN, 1984).

Quando esses componentes são adsorvidos, eles ficam concentrados na superfície externa do sólido, por isso, quanto maior for a superfície externa por unidade de massa sólida, mais favorável será a adsorção. Adsorvato ou adsorbato é qualquer componente que se acumula na superfície do material sólido, já o adsorvente ou adsorbente é a superfície sólida onde o adsorvato está acumulado. Os adsorventes se constituem como sólidos com partículas porosas (RUTHVEN, 1984).

Existem dois tipos de adsorção a depender da natureza das forças envolvidas, que são: adsorção física e adsorção química. Na adsorção física ou fisissorção, a ligação do adsorvato à superfície do adsorvente é feita por meio de forças de Van der Waals (coesão molecular), sendo uma interação relativamente fraca. Já na adsorção química ou quimissorção, envolve a troca ou compartilhamento de elétrons entre as moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente, resultando em uma ligação química bem mais forte que a fisissorção (ALAQARBEH, 2021).

O processo de adsorção é influenciado por diversos fatores relacionados ao adsorvente, adsorvato e características do meio. Para o adsorvente, tem-se como principais fatores sua área superficial, tamanho dos poros, densidade, grupos funcionais presentes na superfície e hidrofobicidade do material, já a influência do adsorvato está na sua acidez ou basicidade, polaridade, tamanho da molécula e

solubilidade. As características do meio, como temperatura, pH e natureza do solvente também são importantes para o processo de adsorção (COONEY, 1999).

2.4 Modelagem da cinética de sorção

A cinética de sorção pode ser representada pelo modelo de primeira ordem, de acordo com a Equação 1 (LAGERGREN, 1898; YANEVA; KOUMANOVA, 2006):

$$\frac{dS_t}{dt} = k_1(S_{e1} - S_t) \quad (1)$$

em que S_{e1} e S_t são a capacidade de sorção ($M \cdot M^{-1}$) no equilíbrio e no tempo t , respectivamente e k_1 é a taxa de sorção de primeira ordem (T^{-1}). Após a integração e aplicação dos limites $t = 0$ a $t = t$ e $S_t = 0$ a $S_t = S_t$, a Equação 1 pode ser escrita da seguinte maneira:

$$\log(S_{e1} - S_t) = \log S_{e1} - \frac{k_1}{2,303} t \quad (2)$$

A fim de se obter a taxa de sorção (k_1), foram elaborados os gráficos lineares de $\log(S_{e1} - S_t)$ versus t . Se a taxa de sorção seguir um mecanismo de segunda ordem, a cinética de sorção é expressa por (LAGERGREN, 1898; YANEVA; KOUMANOVA, 2006):

$$\frac{dS_t}{dt} = k_2(S_{e2} - S_t)^2 \quad (3)$$

em que S_{e2} e S_t são a capacidade de sorção ($M \cdot M^{-1}$) no equilíbrio e no tempo t , respectivamente e k_2 é a taxa de sorção de segunda ordem ($M \cdot M^{-1} \cdot T^{-1}$). Após a integração e aplicação dos limites $t = 0$ a $t = t$ e $S_t = 0$ a $S_t = S_t$, a Equação 3 pode ser escrita da seguinte maneira:

$$\frac{1}{S_{e2} - S_t} = \frac{1}{S_{e2}} + k_2 t \quad (4)$$

podendo ser reorganizada de forma linear como:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_s} + \frac{1}{S_{e2}} t \text{ com } k_s = k_2 S_{e2}^2 \quad (5)$$

em que k_s pode ser considerado como a taxa de sorção inicial para $S_t/t \rightarrow 0$.

2.5 Modelagem da isoterma de sorção

A isoterma de sorção é a relação entre a concentração de soluto na fase líquida e na fase sólida e pode ser descrita pela Equação 6, sendo η e β os coeficientes empíricos que determinam três tipos de isoterma de sorção: a isoterma de Freundlich ($\eta = 0$), a isoterma de Langmuir ($\beta = 1$) e a isoterma de sorção linear ($\eta = 0$ e $\beta = 1$).

$$S = \frac{K_D \cdot C_e^\beta}{1 + \eta C_e^\beta} \quad (6)$$

em que S é a concentração do soluto na fase sólida ($M \cdot M^{-1}$), C_e é a concentração de SDZ na solução após o equilíbrio ($M \cdot L^{-3}$) e K_D é o coeficiente de partição solo-solução.

O modelo empírico de Freundlich considera a superfície do adsorvente heterogênea e adsorção em multicamadas, aplicando uma distribuição exponencial para os sítios ativos, os quais possuem diferentes energias de adsorção (Freundlich, 1906). A Equação 7 é utilizada para descrever esses fenômenos de adsorção:

$$S = K_F C_e^{1/n} \quad (7)$$

A Equação acima pode ser expressa na forma linearizada, aplicando-se o logaritmo de cada lado, tem-se:

$$\log S = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (8)$$

em que S é a quantidade de soluto adsorvido ($M \cdot M^{-1}$), C_e é a concentração de equilíbrio em solução ($M \cdot L^{-3}$), $1/n$ é a constante relacionada à heterogeneidade da superfície e K_F é a constante de capacidade de adsorção de Freundlich ($M^{-1} \cdot M^{1-1/n} \cdot L^{3/n}$).

O modelo de Langmuir, por sua vez, considera que a adsorção ocorre em monocamada numa superfície homogênea, não existindo qualquer interação entre as moléculas adsorvidas e que os sítios ativos possuem energia de adsorção equivalente (Langmuir, 1916). A Equação 9 representa o modelo de Langmuir:

$$S = \frac{S_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (9)$$

A Equação 9 pode ser reorganizada para forma linear, a fim de se obter os valores de K_L e de $S_{\max}$, sendo expressa por:

$$\frac{1}{S} = \frac{1}{S_{m\acute{a}x}K_L C_e} + \frac{1}{S_{m\acute{a}x}} \quad (10)$$

em que S é a quantidade de soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio ($M \cdot M^{-1}$), $S_{m\acute{a}x}$ é a capacidade máxima de adsorção ($M \cdot M^{-1}$), K_L é a constante de interação soluto/adsorvente ($L^{-3} \cdot M^{-1}$) e C_e é a concentração do soluto em equilíbrio ($M \cdot L^{-3}$).

A isoterma de sorção linear consiste na relação proporcional entre a massa de soluto retida por unidade de massa do adsorvente (S) e a concentração de equilíbrio do soluto na fase líquida (C_e), sendo expressa pela Equação 11:

$$S = K_D \cdot C_e \quad (11)$$

em que K_D é o coeficiente de partição solo-solução.

2.6 Biochar

O Biochar (BC) é um material sólido rico em carbono produzido por meio de tratamento térmico a partir de materiais orgânicos de diferentes origens. Os processos termoquímicos utilizados para sua produção ocorrem na presença de pouco ou nenhum oxigênio, sendo a pirólise um dos métodos utilizados para a fabricação do biochar (MONISHA et al., 2022).

Existem muitas aplicações em que o BC está presente, como sua utilização na agricultura para o aumento da fertilidade do solo e na mitigação da poluição ambiental por gases do efeito estufa mediante a criação de um sumidouro de carbono (AWAD et al., 2012; ENAIME et al., 2020). Além disso, a utilização de BC na remoção de contaminantes vem ganhando muito interesse de pesquisa (PEIRIS et al., 2017; ZHANG et al., 2019; LENG et al., 2020).

As principais vantagens da aplicação de biochar como um adsorvente promissor envolvem a presença de grupos funcionais em sua estrutura, o uso de métodos simples e ecológicos para sua produção, a oferta abundante de matéria-prima, o custo-benefício e a sua possível reutilização (AHMAD et al., 2014; IGALAVITHANA et al., 2017; ZHANG et al., 2019).

O potencial do biochar na remediação ambiental depende muito da matéria-prima e dos métodos de produção que são utilizados (MONISHA et al., 2022). A biomassa de resíduos vegetais tais como cascas, árvores, caules, folhas, sementes e resíduos como palha de arroz, de trigo e de algodão vem demonstrando ser fontes

potenciais no tratamento de compostos farmacêuticos como tetraciclina e sulfonamidas (SUN et al., 2018; ZHANG et al., 2019; MENG et al., 2020; TOMUL et al., 2020; GENG et al., 2021).

O parâmetro que mais contribui na qualidade do biochar que é produzido pela pirólise é a temperatura de reação seguida pela taxa de aquecimento (MONISHA et al., 2022). Temperaturas mais altas utilizadas na pirólise aumentam as superfícies específicas do biochar, os volumes de poros e o grau de carbonização, melhorando o desempenho da adsorção (ZHOU et al., 2010; ZHAO; TA; WANG, 2017).

BCs produzidos em temperaturas variando de 400 a 700°C possuem uma maior quantidade de poros e grande presença de compostos aromáticos (OSAGIE et al., 2021). A presença de estrutura mais aromática pode ser determinante na adsorção de contaminantes orgânicos (TORCHIA et al., 2022).

2.6.1 Biochar ativado com ácido

Estratégias de modificação das características do biochar vêm sendo utilizadas para melhorar o desempenho durante a remediação ambiental e entre elas está a ativação do BC utilizando ácido (VITHANAGE et al., 2015; GUO et al., 2017; MENG et al., 2020). De modo geral, o tratamento ácido do biochar melhora seus parâmetros texturais, removendo impurezas da superfície e desenvolvendo uma estrutura microporosa (SIZMUR et al., 2017). As modificações podem resultar no aumento da porosidade do biochar original, do número sítios de ligação e da quantidade de grupos funcionais de oxigênio (WANG; WANG, 2019).

A ativação do biochar, muitas vezes, torna-se necessária, devido aos parâmetros insuficientes e à deficiência química de superfície, limitando a capacidade de adsorção de contaminantes. Com as modificações químicas, as propriedades do biochar podem ser adaptadas ao uso pretendido, aumentando significativamente a capacidade de sorção (TOMCZYK; KONDRACKI; SZEWCZUK-KARPISZ, 2023).

Chu e colaboradores (2018) verificaram que o biochar modificado por ácido fosfórico aumenta sua área superficial específica, melhorando a capacidade de adsorção de metais pesados. BCs produzidos a partir de cascas de algodão foram ativados com ácido fosfórico e aumentaram significativamente a capacidade de adsorção de SDZ devido à enorme área de superfície específica, podendo ser reciclados pelo menos cinco vezes, mantendo a alta taxa de remoção de SDZ. A

capacidade máxima de absorção nesse estudo foi de $86,89 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ a uma temperatura de 298 K (MENG et al., 2020).

Biochar de resíduos de palma produzido a temperaturas de 250, 450 e 750°C foi ativado com H_2SO_4 a 2,5 M. O biochar ativado com ácido sulfúrico produzido a temperatura de pirólise de 450°C teve um aumento de área superficial, passando de $4,05 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ para $60,3 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ e um aumento na porosidade que foi de $0,02 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ para $0,54 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ em relação ao biochar sem ativação. A alta área superficial do Biochar-450 ativado quimicamente pode ser devido ao alargamento dos poros e esfoliação da superfície por conta do tratamento com ácido (CHOUDHARY; PHILIP, 2022).

Vithanage e colaboradores (2015) fizeram a ativação do biochar produzido de plantas invasoras com 30% de ácido sulfúrico e oxálico, demonstrando um aumento de 250 vezes na área superficial em comparação ao biochar não modificado, com um resultado promissor de sorção de 183 a $229 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$ de sulfametazina para diferentes grupos de solos, por conta do maior desenvolvimento de grupos funcionais de superfície e aumento na área superficial do biochar modificado.

Hamadeen e colaboradores (2022) utilizaram biochar produzido a partir de cascas de romã ativado com ácido fosfórico para remoção de ciprofloxacina de águas residuais. A área de superfície específica do biochar ativado foi maior em 138 vezes em relação ao biochar simples da casca de romã. Liu e colaboradores (2021) também discutiram a modificação de biochar, dessa vez utilizando ácido sulfâmico com o objetivo de melhorar a adsorção de tetraciclina (TC). O biochar modificado apresentou um aumento de área superficial específica e do volume de poros, mais grupos funcionais e capacidade máxima de adsorção de $412,95 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ para TC.

Biochar proveniente de estrume de vaca e ativado com ácido fosfórico mostrou-se promissor na remoção de lactato de ciprofloxacina da água, com eficiência de remoção de 97,77% em águas residuais simuladas. As principais características do biochar ativado nesse estudo incluíram uma grande área superficial específica, abundantes grupos funcionais, alta porosidade, presença de microporos e mesoporos, e aumento da aromaticidade devido à ativação com ácido fosfórico (JIANG et al., 2024).

Assim, a utilização de biochar ativado para remoção de contaminantes mostra-se uma técnica bastante promissora na utilização como uma camada filtrante, visto que melhora a área de superfície específica, a estrutura dos poros e a formação de grupos funcionais na superfície do biochar.

2.7 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)

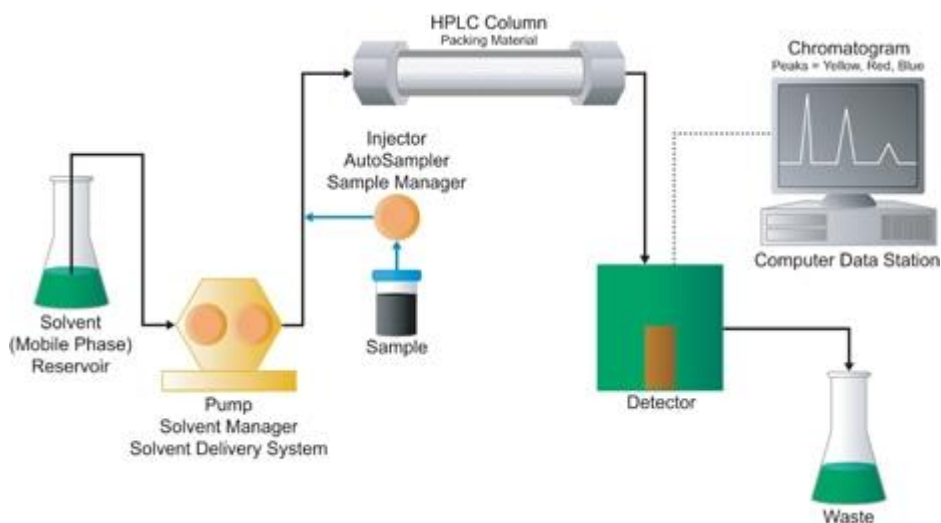
A Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) ou High-Performance Liquid Chromatography (HPLC) é uma técnica analítica usada para a separação, identificação e quantificação de cada constituinte de uma determinada mistura (MEYER, 2005). A reprodutibilidade, a facilidade de manipulação e alta recuperação são características associadas à CLAE, mas a excelente resolução alcançada considerando moléculas com estruturas semelhantes ou distintas, é sua característica mais significativa (RAVISANKAR et al., 2019).

Seu princípio consiste na injeção da solução da amostra em uma coluna de material poroso (fase estacionária) por meio de um líquido (fase móvel) bombeado em alta pressão através da coluna. A separação da amostra é baseada nas distintas taxas de migração através da coluna decorrentes das diferentes partições da amostra entre a fase estacionária e a fase móvel. O componente da amostra que apresente maior afinidade com a fase estacionária viajará mais lentamente e por uma distância menor quando comparados com compostos com menor afinidade que viajam mais rápido e por uma distância maior (NEUE, 1997).

O tempo de retenção depende da natureza da amostra analisada e da composição da fase móvel e estacionária. A fase estacionária pode ser constituída de diferentes materiais, incluindo a sílica, polímeros e alumina (GHANJAOUI et al., 2020). A fase móvel líquida geralmente contém uma combinação miscível de água ou líquidos orgânicos, sendo o metanol e a acetonitrila os mais comuns (REUHS; ROUNDS, 2009).

Os principais componentes utilizados na CLAE são: um recipiente contendo a fase móvel, o sistema de bombeamento, que introduz a fase móvel a uma taxa de fluxo controlada e precisa; o sistema de injeção, que coloca a amostra na fase móvel para ser introduzida na coluna; a coluna cromatográfica, que conecta o detector ao sistema de injeção; o detector do sistema, que traduz as concentrações das amostras no efluente da coluna cromatográfica em sinais elétricos; um sistema para descarte e um sistema de dados, no qual será efetuado o registro das informações, a manipulação de dados, a integração de picos e entre outros (REUHS, 2017), conforme pode ser observado na Figura 2.

Figura 2 – Sistema de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência.



Fonte: Ghanjaoui (2020).

A CLAE possui diversos campos de aplicação, como, por exemplo, na área farmacêutica, em que é utilizada para controle da estabilidade de medicamentos e da qualidade; na área ambiental, para a quantificação e o monitoramento de poluentes e detecção de componentes da água potável; na área forense, para quantificação de drogas e esteroides em amostras biológicas; na área alimentícia, para análise de conservantes e detecção de compostos policíclicos; entre outras (MEYER, 2005).

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Biochar

O biochar utilizado neste estudo foi produzido a partir da casca de café proveniente da indústria local da cidade de Garanhuns. Esses resíduos foram carbonizados por um período de 10 a 12 h em um forno metálico caseiro que atingiu a temperatura de 530°C, sob condições limitadas de oxigênio em um processo de pirólise lenta. A qualidade do biochar foi analisada por meio da medição dos principais parâmetros físico-químicos, conforme demonstra a Tabela 2 (LIMA et al., 2018).

Tabela 2 – Propriedades físico-químicas do biochar da casca de café.

pH	P	Ca	Mg	K	Al	Na	CTC	C	N
1:5	mg•kg ⁻¹	cmol _c •kg ⁻¹						%	
10,31	470,65	0,14	0,12	22,17	0,00	0,06	22,54	67,11	2,05

CTC: Capacidade de Troca Catiônica, C e N: teor elementar de carbono e nitrogênio.

Fonte: Adaptado de Lima et al. (2018).

3.2 Antibiótico

O fármaco escolhido para este estudo foi a sulfadiazina (SDZ), um dos antibióticos da classe das sulfonamidas que apresentam maior importância clínica. A sulfadiazina é utilizada no tratamento das infecções gonocócicas, estafilocócicas, estreptocócicas e meningocócicas.

O SDZ tem aparência de pó branco e ausência de odor característico, sua massa molar é igual a 250,28 g•mol⁻¹ e as constantes de acidez são iguais a pK_{a1} = 2,00 e pK_{a2} = 6,40; sendo caracterizado como uma molécula ionizável (Tabela 3). A sulfadiazina foi adquirida da Sigma-Aldrich.

Tabela 3 – Principais características do antibiótico.

Antibiótico	Fórmula molecular	Massa molar (g•mol ⁻¹)	pK _{a1}
			pK _{a2}
SDZ	C ₁₀ H ₁₀ N ₄ O ₂ S	250,28	2,00
			6,40

Fonte: Adaptado de Carda-Broch e Berthod (2004).

3.3 Ativação química do biochar

Para a ativação química do biochar foi utilizado ácido sulfúrico (H_2SO_4) nas seguintes concentrações: 0,5; 0,75; 1,0 e 1,5 M. O processo de ativação foi realizado em três etapas distintas. Inicialmente, o biochar foi colocado em contato com a solução ácida por 24h, considerando as razões de impregnação de 1:1 e 2:1 (massa de biochar: volume de solução ácida). Em seguida, foi realizado o processo de filtração a vácuo, a fim de se eliminar o excesso de ácido da mistura, em que a pasta de biochar já homogeneizada foi lavada com água destilada até a estabilização do pH da água de descarte, sendo os primeiros 600 ml de água destilada descartados e posteriormente realizado a leitura do pH a cada 300 ml de água destilada (Tabela 4). Após a lavagem, o biochar ativado (BA) foi seco em estufa com temperatura de 100°C por 24h.

Tabela 4 – Leitura do pH da água destilada utilizada para a lavagem do biochar.

Concentração	Proporção	pH		
		1ª leitura	2ª leitura	3ª leitura
0,5 M	1:1	5,02	5,06	5,03
	2:1	8,43	8,35	8,72
0,75 M	1:1	4,29	4,26	4,22
	2:1	7,09	7,24	7,45
1,0 M	1:1	2,73	2,93	3,14
	2:1	5,57	5,69	5,59
1,5 M	1:1	2,89	2,82	3,05
	2:1	3,37	3,36	3,37

Proporção: (massa de biochar: volume de solução ácida).

Fonte: Autor (2023).

3.4 Coluna teste

O processo foi iniciado com a montagem de uma coluna de 10 cm, composta por areia de 0,5 mm e biochar ativado na concentração de 0,5 M de H_2SO_4 com razão de impregnação de 1:1. As proporções utilizadas foram de 95% de areia para 5% de biochar ativado. Nesse teste inicial, foi utilizado o SDZ na concentração de 10^{-4} M e foi obtida uma retenção de antibiótico na coluna equivalente a 63,22%.

Após o teste da concentração de 0,5 M de H_2SO_4 , iniciaram-se os ensaios de cinética e isoterma para o SDZ, buscando a obtenção da concentração ideal de ácido e objetivando a retenção total do antibiótico. Para isso, foram aumentadas as concentrações do ácido na ativação do biochar, passando a utilizar também as concentrações de 0,75; 1,0 e 1,5 M nas proporções de 1:1 e 2:1.

3.5 Cinética de sorção das sulfonamidas

A cinética de sorção foi avaliada na concentração de 10^{-4} M de SDZ, seguindo o protocolo experimental descrito por Gondim (2014) com adaptações para este estudo. A relação usada de biochar ativado:solução foi de 1:10, sendo 0,25 g de cada biochar ativado para 2,5 ml de solução do antibiótico. Os frascos foram colocados em mesa agitadora a 200 rpm, com temperatura ambiente de $28^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ e as soluções aquosas foram retiradas nos tempos de 0; 0,17; 0,33; 0,50; 0,67; 0,83; 1; 2; 3; 4; 5; 6; 8; 10; 12; 24; 36; 48; 60 e 72 h e foram coletadas alíquotas de 2 ml. Após a agitação, o sobrenadante foi centrifugado a 10.000 rpm por 10 min e em seguida, filtrado, em triplicata, utilizando filtro de Fluoreto de polivinilideno (PVDF) com $0,22 \mu\text{m}$ de porosidade e, por fim, foi analisado por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE).

3.6 Isoterma de adsorção das sulfonamidas

Para a isoterma de sorção foi utilizada a mesma relação de biochar ativado:solução da cinética, com as seguintes concentrações de SDZ: $3,5 \cdot 10^{-4}$; $3 \cdot 10^{-4}$; $2,5 \cdot 10^{-4}$; $2 \cdot 10^{-4}$; $1,5 \cdot 10^{-4}$; 10^{-4} e $9,5 \cdot 10^{-5}$ M, seguindo o protocolo experimental adaptado de Gondim (2014). As amostras foram preparadas em triplicata, sendo agitadas em uma mesa agitadora a 200 rpm por 48h. Por fim, o sobrenadante foi centrifugado a 10.000 rpm por 10 min, filtrado por meio de um filtro PVDF de $0,22 \mu\text{m}$ de porosidade e analisado por CLAE. Dessa forma, obtiveram-se as concentrações de SDZ sorvidas nos biochars ativados (S), utilizando a Equação (1):

$$S = (C_0 - C_e)FD \quad (1)$$

Em que C_0 é a concentração de SDZ da solução colocada em contato com o biochar ativado, C_e é a concentração de SDZ na solução após o equilíbrio e FD é o

fator de diluição, que considera a relação solução: biochar ativado, no caso, $FD = 2,5:0,25 = 10$.

3.7 Análise quantitativa da sulfadiazina

A quantidade de SDZ presente nas alíquotas coletadas dos frascos utilizados nos ensaios de cinética e isoterma de sorção foi determinada por CLAE. Neste estudo, o cromatógrafo utilizado foi o ArchPLC da Waters, acoplado a um detector de arranjo de fotodiodos (PDA), modelo 2998, com uma coluna cromatográfica de C18-XSelect da Waters de 150 mm de comprimento por 4,6 mm de diâmetro e filme de fase estacionária com 5 μm de espessura. A fase móvel do SDZ foi composta de 0,5% de ácido fórmico, 35% de metanol e 64,5% de água, injetada a uma vazão de $1\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ e o detector PDA foi programado com um comprimento de onda de 268 nm.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Área superficial específica (BET)

Os dados da área superficial específica, do volume de poros e do diâmetro de poros de cada biochar estão demonstrados na Tabela 5. Observa-se que, comparando a mesma razão de impregnação, o aumento da concentração de ácido sulfúrico para ativação do biochar não resultou em uma melhoria significativa da área de superfície específica. Analisando a razão de impregnação de 1:1, houve um pequeno aumento na S_{BET} que foi de 34,0457 $m^2 \cdot g^{-1}$ (BA 0,5 M) para 38,7798 $m^2 \cdot g^{-1}$ (BA 0,75 M) e para os BAs mais ácidos as S_{BET} foram diminuídas para 37,0461 $m^2 \cdot g^{-1}$ (BA 1,0 M) e 35,8747 (BA 1,5 M). Essa diminuição da área superficial específica pode ser atribuída ao colapso dos poros e à corrosão que foram causados pelo uso excessivo de ácido sulfúrico no processo de ativação.

Tabela 5 – Características dos poros do BC e dos BAs.

Biochar	S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	V_p ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	D_p (nm)
Sem ativação	2,5835	0,000164	15,014
0,5 M 1:1	34,0457	0,012421	7,1546
0,5 M 2:1	22,5100	0,007500	9,2008
0,75 M 1:1	38,7798	0,012257	5,9184
0,75 M 2:1	28,2233	0,010670	12,0143
1,0 M 1:1	37,0461	0,012526	6,9361
1,0 M 2:1	26,3462	0,008810	6,8538
1,5 M 1:1	35,8747	0,011886	6,6797
1,5 M 2:1	28,4855	0,009001	8,6714

S_{BET} : Área superficial específica, V_p : Volume de poros, D_p : diâmetro de poros.

Fonte: Autor (2023).

O colapso dos poros refere-se à diminuição ou destruição das estruturas porosas do material adsorvente, o que pode reduzir a capacidade de adsorção. Já a corrosão excessiva ocorre quando o ácido em grande quantidade danifica a estrutura do biochar, levando a perda de porosidade e redução da eficiência na remoção de contaminantes (JIANG et al., 2022; DOS REIS et al., 2023).

O diâmetro dos poros e o volume de poros também são fatores que influenciam na capacidade de adsorção do biochar. Os poros menores, chamados de microporos, possuem uma maior capacidade de adsorção devido à alta área superficial específica, permitindo uma melhor interação do biochar com o contaminante. Além disso, um maior volume de poros permite que mais substâncias sejam adsorvidas pelo biochar

(TOMCZYK; KONDRACKI; SZEWCZUK-KARPISZ, 2023). Todas as ativações demonstraram melhorias nas áreas superficiais específicas, volume de poros e diâmetro de poros quando comparadas ao biochar sem ativação, o que prenuncia um aumento na capacidade de adsorção do biochar, no entanto, analisando o custo-benefício, o biochar de 0,5 M 1:1 se apresenta como o mais promissor.

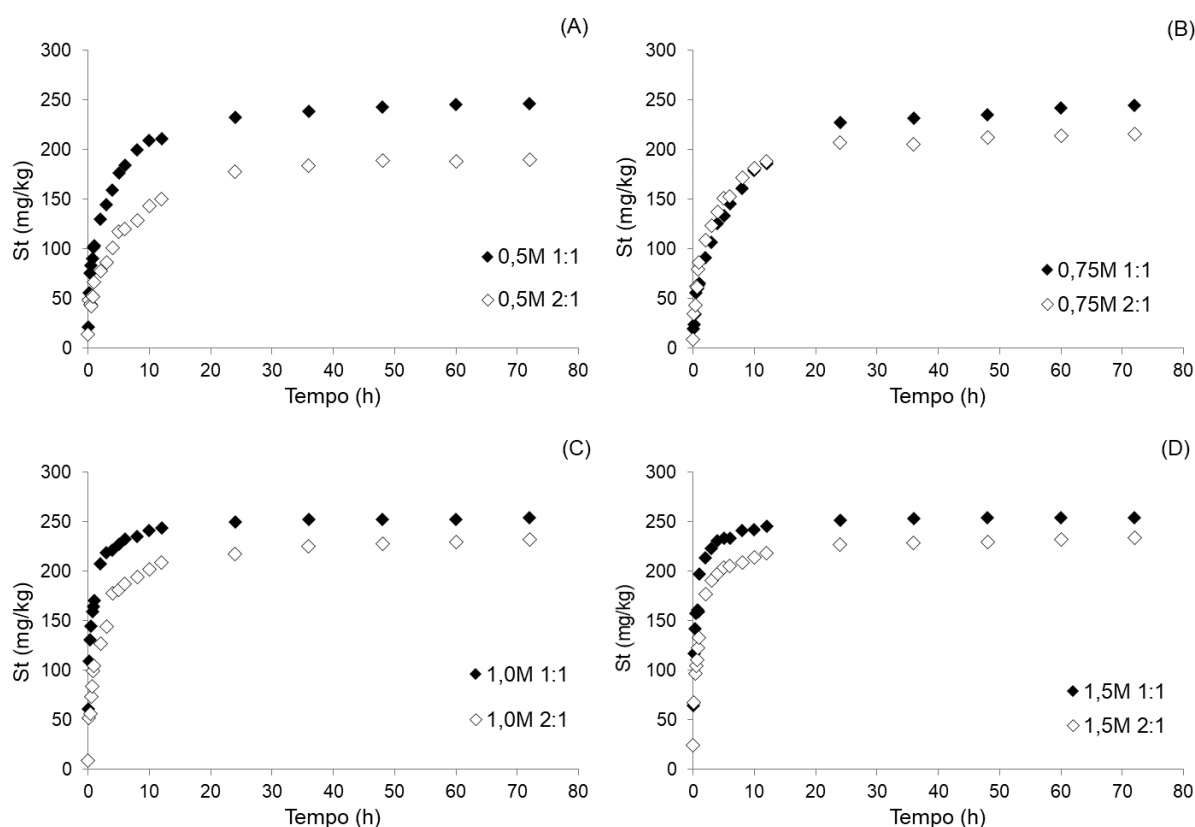
Outros autores também obtiveram resultados semelhantes. Zhang e colaboradores (2022) analisaram a adsorção de sulfametoxazol em biochar de serragem de noqueira ativado com ácido bórico a diferentes proporções de peso em relação ao biochar puro, sendo x:1 ($x = 0; 0,1; 0,25; 0,5; 1$ e 2), constando que quando a proporção em peso entre ácido bórico e o biochar atingiu 0,25; a adsorção aumentou significativamente para $85,91 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, quase dobrando em relação ao BC ($46,45 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$). Além disso, os adsorventes com maior proporção de ácido bórico, não obtiveram um aumento significativo na capacidade de adsorção, tendo o 2B-BC alcançado a capacidade de adsorção de $96 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, ligeiramente superior ao 1B-BC ($94,76 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$).

A remoção de lactado de ciprofloxacina utilizando biochar de esterco de vaca ativado com H_3PO_4 foi estudada por Jiang e colaboradores (2024). Nesse estudo, uma certa quantidade de BC foi embebida em soluções de H_3PO_4 a 10% (10P-BC), 30% (30P-BC) e 50% (50P-BC) com razão de impregnação de 1:20 ($\text{gH}_3\text{PO}_4/\text{gBC}$). As taxas de remoção de CIP em BC, 10P-BC, 30P-BC e 50P-BC foram de 24,19%, 72,03%, 91,53% e 38,82%, respectivamente. Os resultados mostraram que os P-BCs melhoraram a taxa de remoção do CIP, tendo o 30P-BC apresentado a maior área superficial específica, equivalente a $249,66 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, indicando a importante contribuição do preenchimento de poros no mecanismo de adsorção, enquanto que o 50P-BC apresentou a menor área superficial dos três biochars ativados, devido ao uso excessivo de ácido fosfórico.

4.2 Cinética de sorção

O estudo da cinética de sorção do SDZ determina o tempo de equilíbrio alcançado durante a realização dos experimentos em batelada. Na Figura 3, encontra-se a cinética de sorção do SDZ para o biochar ativado com H_2SO_4 nas concentrações de 0,5; 0,75; 1,0 e 1,5 M com proporções de 1:1 e 2:1 (biochar:solução ácida).

Figura 3 – Cinética de sorção do SDZ no biochar ativado com H_2SO_4 nas concentrações 0,5 M 1:1 e 2:1 (A); 0,75 M 1:1 e 2:1 (B); 1,0 M 1:1 e 2:1 (C) e 1,5 M 1:1 e 2:1 (D).



Fonte: Autor (2023).

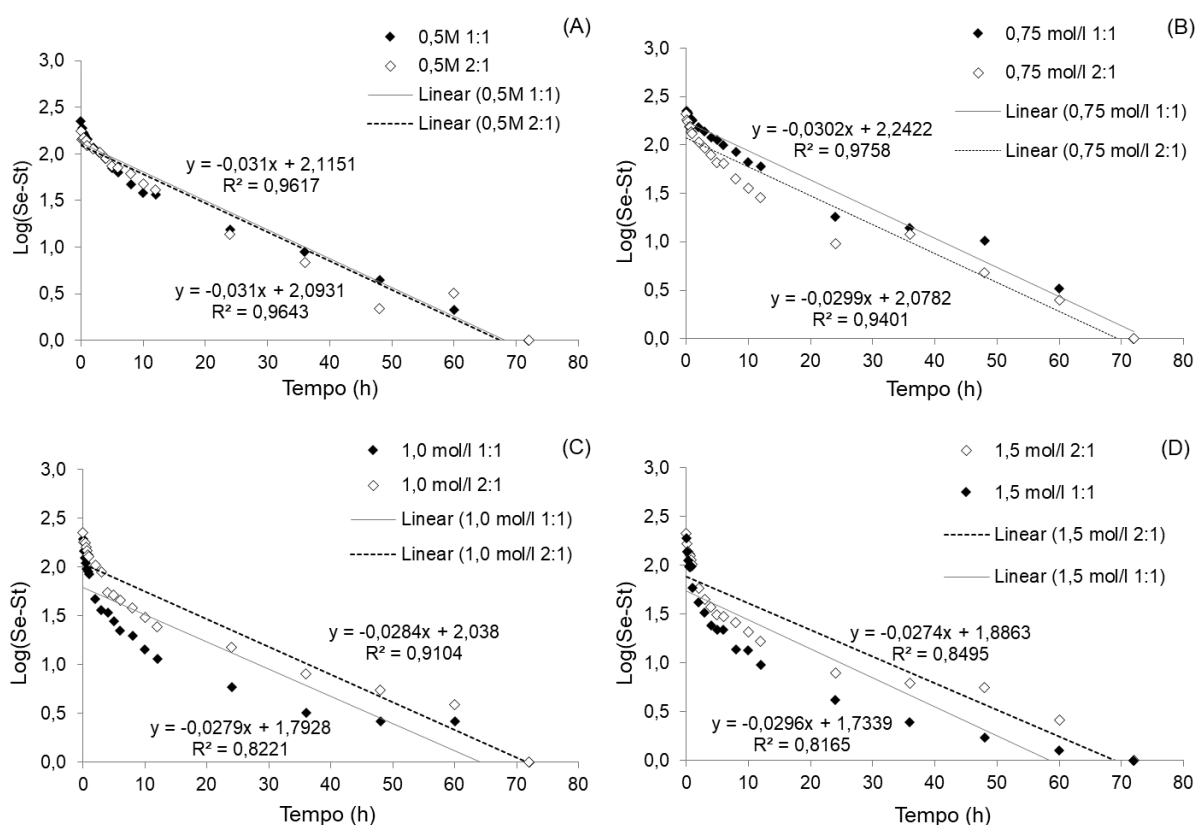
A fase inicial da sorção foi semelhante para todas as configurações de ativação do biochar. Observa-se também que os biochars ativados (BAs) a 0,5 M e a 0,75 M alcançaram o equilíbrio entre o SDZ em solução e o adsorvido no biochar ativado após 24 horas de contato entre o biochar e a solução, já para os BAs a 1,0 M e a 1,5 M o equilíbrio foi alcançado após 12 horas de contato. Com relação à quantidade de SDZ adsorvida, ocorreu uma pequena diferença entre cada um dos biochars ativados, tendo os BAs a 0,5 M 1:1 e a 0,75 M 1:1 adsorvido uma quantidade de SDZ próxima a $240 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, enquanto o BA a 0,5 M 2:1 adsorveu uma quantidade de SDZ da ordem $180 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ e o BA a 0,75 M 2:1 adsorveu uma quantidade equivalente a $210 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. Já os BAs a 1,0 M 1:1 e a 1,5 M 1:1 adsorveram uma quantidade de SDZ da ordem de $250 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, por outro lado, os BAs a 1,0 M 2:1 e a 1,5 M 2:1 adsorveram uma quantidade de SDZ próxima a $225 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (Figura 3).

No início, o processo de sorção é rápido, devido à grande disponibilidade de sítios ativos na superfície do adsorvente, ocorrendo interações atrativas entre as moléculas do SDZ presentes na solução e os sítios ativos do biochar. Além disso, a

concentração de SDZ é alta no início, o que favorece a rápida adsorção. À medida que a adsorção progride, os sítios ativos disponíveis na superfície do biochar começam a ficar ocupados, consequentemente, moléculas de SDZ contidas na solução podem se aproximar de moléculas de SDZ já adsorvidas pelo biochar, resultando em repulsões eletrostáticas que dificultam a adsorção, o que torna a adsorção mais lenta até se atingir o equilíbrio (ZENG et al., 2021).

Os modelos da cinética de primeira ordem e de segunda ordem são geralmente utilizados para se avaliar os mecanismos envolvidos no processo de adsorção (WANG; GUO, 2020). Os gráficos lineares de $\log(\text{Se}-\text{St})$ versus t , indicando a aplicabilidade do modelo da cinética de primeira ordem são apresentados na Figura 4.

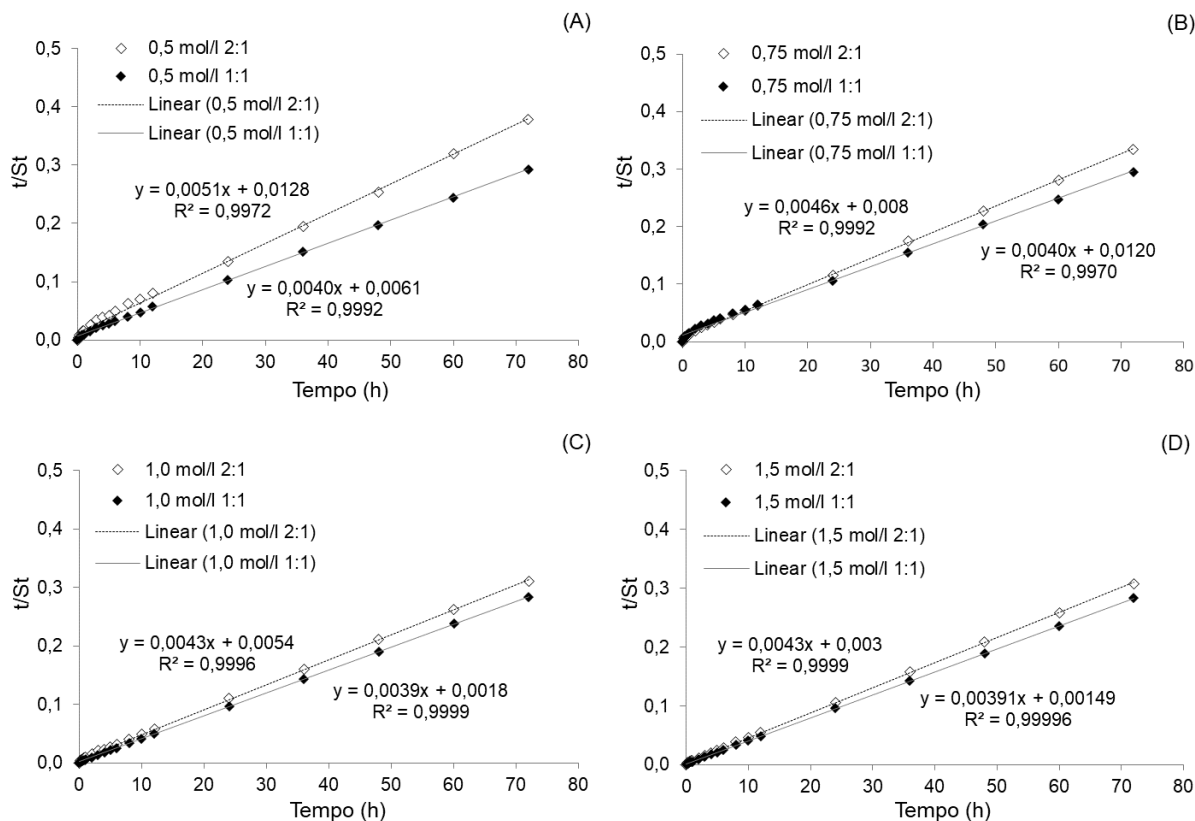
Figura 4 – Modelo da cinética de primeira ordem para biochar ativado com H_2SO_4 nas concentrações 0,5 M 1:1 e 2:1 (A); 0,75 M 1:1 e 2:1 (B); 1,0 M 1:1 e 2:1 (C) e 1,5 M 1:1 e 2:1 (D).



Fonte: Autor (2023).

Os gráficos lineares de t/St versus t , indicando a aplicabilidade do modelo da cinética de segunda ordem são apresentados na Figura 5.

Figura 5 – Modelo da cinética de segunda ordem para biochar ativado com H_2SO_4 nas concentrações 0,5 M 1:1 e 2:1 (A); 0,75 M 1:1 e 2:1 (B); 1,0 M 1:1 e 2:1 (C) e 1,5 M 1:1 e 2:1 (D).



Fonte: Autor (2023).

O modelo da cinética de segunda ordem apresentou uma ótima aplicabilidade aos dados experimentais, com coeficientes de determinação (R^2) da ordem de 0,99. Outros trabalhos presentes na literatura, que utilizaram biochar ativado com diferentes ácidos para sorção de antibióticos, também encontraram bons ajustes para os dados experimentais usando o modelo cinético de segunda ordem (VITHANAGE et al., 2015; ZENG et al., 2022; ZHANG et al., 2022; NGUYEN et al., 2023; MA et al., 2024). Já a modelagem da cinética de primeira ordem foi inadequada para descrever a cinética de sorção do SDZ para todas as configurações de ativação do biochar, conforme pode ser observado pelos valores subestimados da capacidade de sorção em equilíbrio, Se_1 , que constam na Tabela 6.

Tabela 6 – Valores das capacidades de sorção do SDZ em equilíbrio, S_{e1} e S_{e2} ; das taxas de sorção, k_1 e k_2 ; e dos coeficientes de determinação, R^2 ; para os dois modelos e ambas as configurações de ativação do biochar.

Biochar Ativado	Capacidade de sorção em equilíbrio	Taxa de sorção	Coefficiente de determinação
Cinética de primeira ordem: $\frac{dS_t}{dt} = k_1(S_{e1} - S_1)$			
	S_{e1} (mg·kg ⁻¹)	k_1 (h ⁻¹)	R^2 -
0,5 M 1:1	130,347	0,0714	0,9617
0,5 M 2:1	123,908	0,0714	0,9643
0,75 M 1:1	174,663	0,0696	0,9758
0,75 M 2:1	119,729	0,0689	0,9401
1,0 M 1:1	62,058	0,0643	0,8221
1,0 M 2:1	109,144	0,0654	0,9104
1,5 M 1:1	54,188	0,0682	0,8165
1,5 M 2:1	76,966	0,0631	0,8495
Cinética de segunda ordem: $k_s = k_2 \cdot S_{e2}^2$			
	S_{e2} (mg·kg ⁻¹)	k_2 (kg·mg ⁻¹ ·h ⁻¹)	R^2 -
0,5 M 1:1	250,627	0,0026	0,9992
0,5 M 2:1	196,078	0,0020	0,9972
0,75 M 1:1	252,525	0,0013	0,9970
0,75 M 2:1	217,391	0,0026	0,9992
1,0 M 1:1	255,102	0,0086	0,9999
1,0 M 2:1	232,558	0,0034	0,9996
1,5 M 1:1	255,754	0,0103	0,9999
1,5 M 2:1	232,558	0,0062	0,9999

Fonte: Autor (2023).

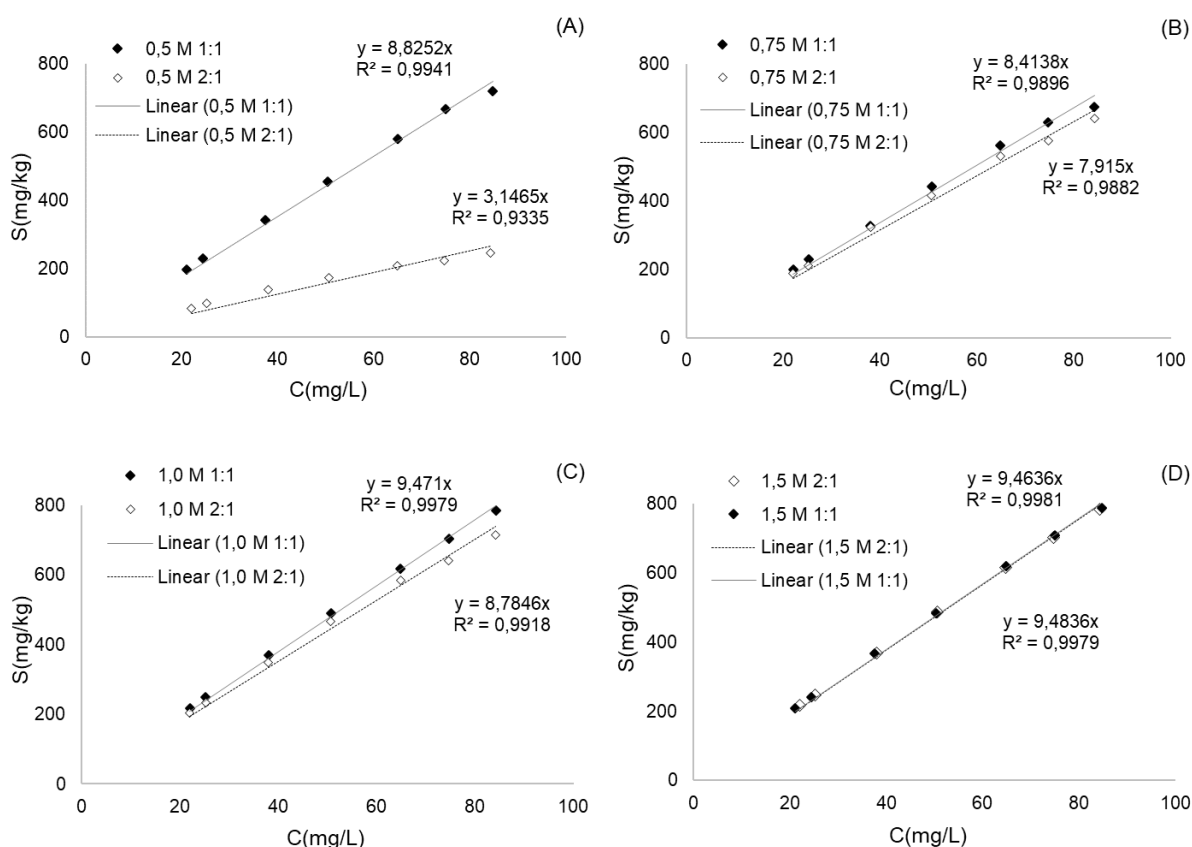
De acordo com os parâmetros do modelo cinético de segunda ordem, a capacidade de sorção em equilíbrio (S_{e2}) dos biochars ativados com proporção de 1:1 foi de 10 a 28% maior que os BAs com proporção de 2:1. O valor da taxa de sorção (k_2) foi maior para os BAs nas maiores concentrações (1,0 M e 1,5 M), justificando o fato do equilíbrio da sorção ter sido alcançado mais rápido para essas condições de ativação. Isso porque o valor mais alto de k_2 para BAs nas concentrações de 1,0 M e 1,5 M indica a maior quantidade de sítios ativos disponíveis para o SDZ na superfície desses biochars.

Quando o modelo de segunda ordem é o mais adequado para representar a cinética, significa que o comportamento da adsorção do biochar modificado foi controlado pela quimissorção, apresentando ligações químicas estáveis entre os grupos funcionais da superfície do biochar e dos antibióticos durante o processo de adsorção (HU et al., 2021; LIU et al., 2021; ZHANG et al., 2022; JIANG et al., 2024).

4.3 Isoterma de sorção

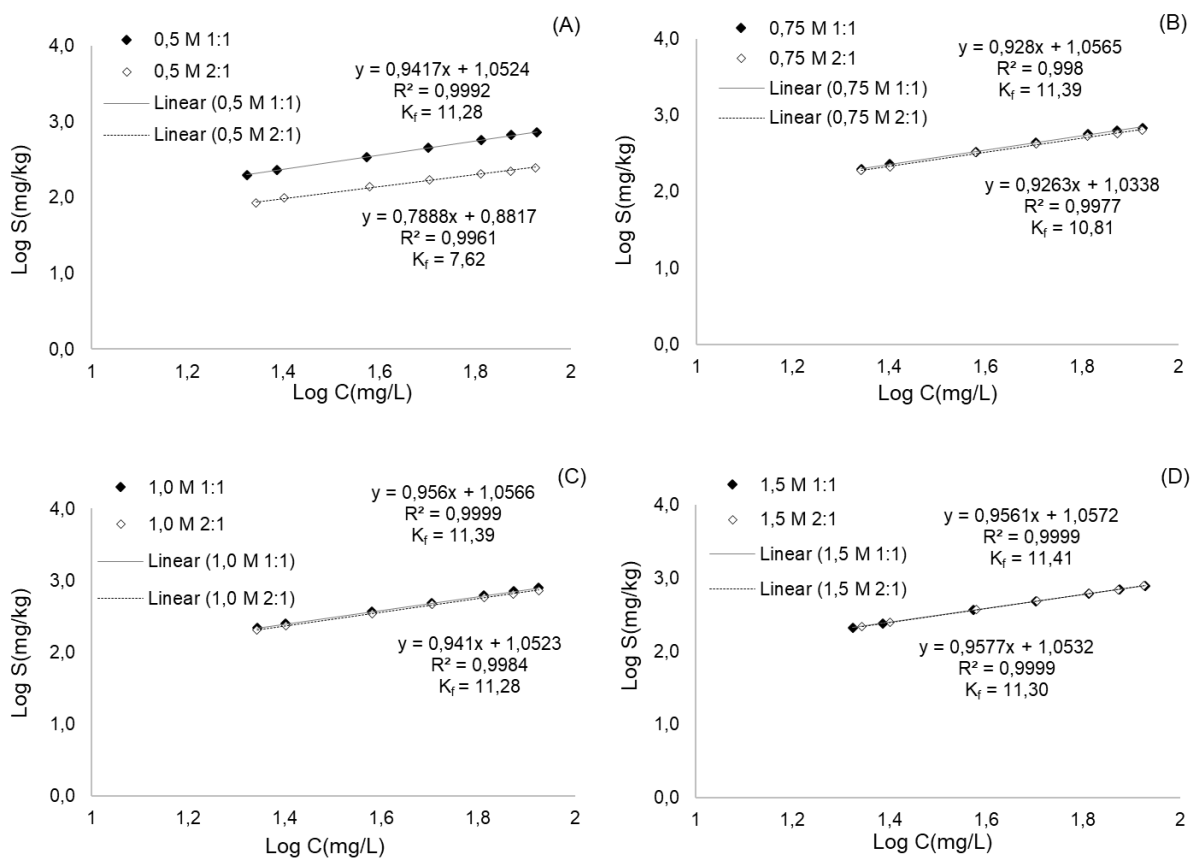
O estudo das isotermas de sorção dos antibióticos auxilia na estimativa do risco de contaminação das águas subterrâneas. Na Figura 6 encontram-se as isotermas de sorção do SDZ segundo o modelo linear para o biochar ativado com H_2SO_4 nas concentrações de 0,5; 0,75; 1,0 e 1,5 M com proporções de 1:1 e 2:1; enquanto as isotermas segundo os modelos de Freundlich e Langmuir podem ser observadas nas Figuras 7 e 8, respectivamente.

Figura 6 – Isotermas de sorção do SDZ segundo modelo linear no biochar ativado com H_2SO_4 nas concentrações 0,5 M 1:1 e 2:1 (A); 0,75 M 1:1 e 2:1 (B); 1,0 M 1:1 e 2:1 (C) e 1,5 M 1:1 e 2:1 (D).



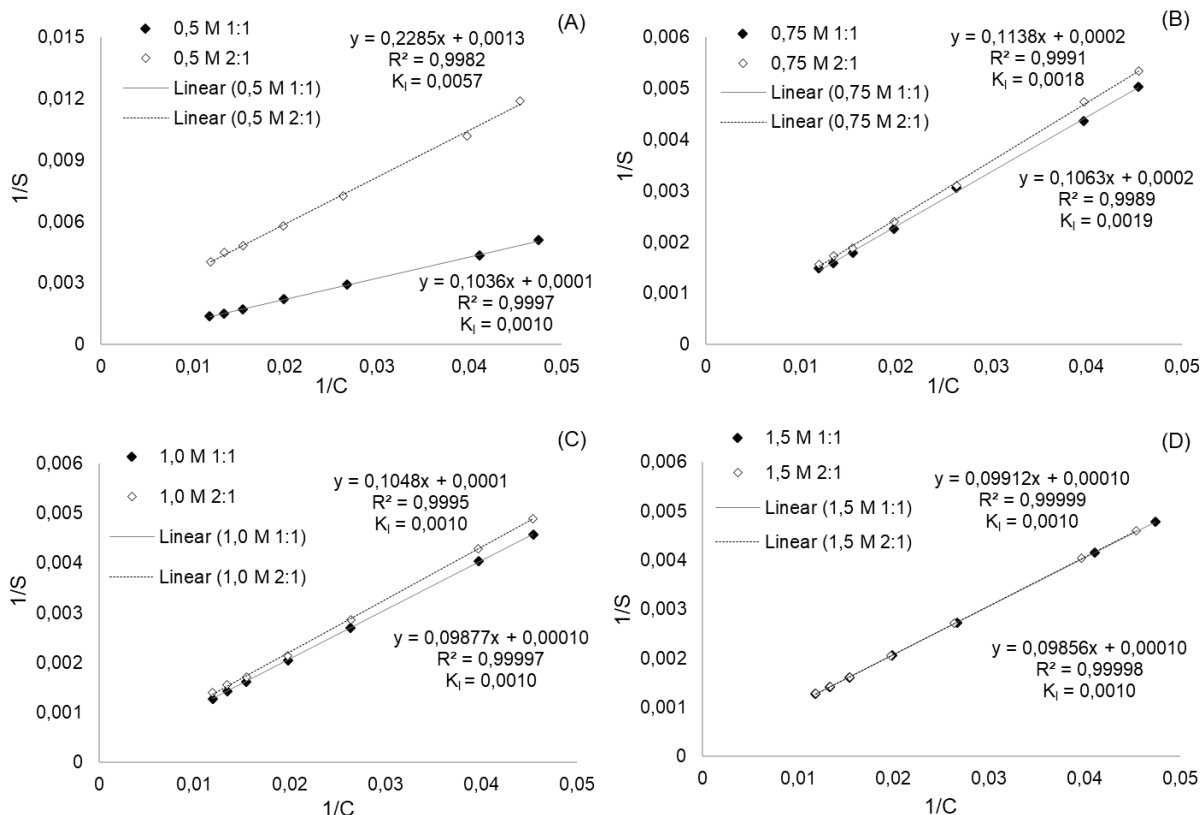
Fonte: Autor (2023).

Figura 7 – Isotermas de sorção do SDZ segundo modelo de Freundlich no biochar ativado com H₂SO₄ nas concentrações 0,5 M 1:1 e 2:1 (A); 0,75 M 1:1 e 2:1 (B); 1,0 M 1:1 e 2:1 (C) e 1,5 M 1:1 e 2:1 (D).



Fonte: Autor (2023).

Figura 8 – Isotermas de sorção do SDZ segundo modelo de Langmuir no biochar ativado com H_2SO_4 nas concentrações 0,5 M 1:1 e 2:1 (A); 0,75 M 1:1 e 2:1 (B); 1,0 M 1:1 e 2:1 (C) e 1,5 M 1:1 e 2:1 (D).



Fonte: Autor (2023).

As isotermas de sorção foram bem representadas pelos modelos de Freundlich e Langmuir, com coeficientes de determinação (R^2) em torno de 0,99, o que indica a presença de diferentes mecanismos de adsorção do SDZ no biochar ativado; enquanto as isotermas lineares se mostraram insatisfatórias para descrever o processo de sorção, com valores de coeficientes de distribuição (K_D) subestimados quando comparados aos parâmetros de adsorção obtidos pelas isotermas não lineares.

Os coeficientes de distribuição para o modelo de Freundlich (K_F) determinados neste estudo variaram de 7,62 a 11,41 (Tabela 7); com os biochars ativados na proporção de 1:1 apresentando uma maior sorção de SDZ quando comparados com a proporção de 2:1, sendo que as ativações com concentrações de 1,0 M e 1,5 M mostraram resultados semelhantes nas duas proporções. Já no modelo de Langmuir, os coeficientes (K_L) variaram de 0,0010 a 0,0057 ($L \cdot mg^{-1}$), com capacidade de adsorção máxima ($S_{m\acute{a}x}$) chegando a $1.10^4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ para os biochars ativados com as maiores concentrações de ácido sulfúrico.

Tabela 7 – Valores dos parâmetros para os modelos de isoterma: Linear (K_D), Freundlich (K_F) e Langmuir (K_L) em todas as configurações de ativação do biochar.

Biochar Ativado	Modelo Linear		Modelo de Freundlich		Modelo de Langmuir		
	K_D (L·kg ⁻¹)	R^2	K_F (kg ⁻¹ ·mg ^{1-1/n} ·L ^{1/n})	R^2	K_L (L·mg ⁻¹)	R^2	$S_{máx}$ (mg·kg ⁻¹)
0,5 M 1:1	8,82	0,9941	11,28	0,9992	0,0014	0,9997	7,14.10 ³
0,5 M 2:1	3,15	0,9335	7,62	0,9961	0,0057	0,9982	7,69.10 ²
0,75 M 1:1	8,41	0,9896	11,39	0,9980	0,0017	0,9989	5,56.10 ³
0,75 M 2:1	7,91	0,9882	10,81	0,9977	0,0015	0,9991	5,88.10 ³
1,0 M 1:1	9,47	0,9979	11,39	0,9999	0,0010	0,9999	1.10 ⁴
1,0 M 2:1	8,78	0,9918	11,28	0,9984	0,0011	0,9995	8,33.10 ³
1,5 M 1:1	9,48	0,9979	11,41	0,9999	0,0010	0,9999	1.10 ⁴
1,5 M 2:1	9,46	0,9981	11,30	0,9999	0,0010	0,9999	1.10 ⁴

Fonte: Autor (2023).

Muitos trabalhos utilizaram os modelos de Freundlich e Langmuir para descrever a sorção em equilíbrio de antibióticos em biochars ativados com ácido. Ma e colaboradores (2024) utilizaram ácido fosfórico (H₃PO₄) para ativação do biochar proveniente de lodo modificado, melhorando significativamente a capacidade de adsorção do biochar para a remoção de sulfametoxazol (SMX), alcançando a capacidade máxima de adsorção ($S_{máx}$) de 4,61.10⁴ µg·g⁻¹ para o biochar ativado, enquanto o biochar sem ativação apresentou 7,32.10³ µg·g⁻¹. A ativação com ácido fosfórico proporcionou um aumento da porosidade do biochar e na quantidade de grupos funcionais contendo oxigênio em sua superfície.

Nguyen e colaboradores (2023) estudaram o comportamento de adsorção dos antibióticos Tetraciclina (TC), Ciprofloxacina (CIP), Ibuprofeno (IBP) e Sulfametoxazol (SMX) em biochar produzido com a casca de semente de girassol e ativado com H₃PO₄, constatando um aumento significativo da capacidade máxima de adsorção dos antibióticos no biochar ativado (TC – de 228,3 mg·g⁻¹ para 429,3 mg·g⁻¹, CIP – de 80,8 mg·g⁻¹ para 361,6 mg·g⁻¹, IBP – de 135,8 mg·g⁻¹ para 251,1 mg·g⁻¹, SMX – de 129,1 mg·g⁻¹ para 251,3 mg·g⁻¹) segundo o modelo de Langmuir. Os valores de K_F para esse estudo também aumentaram com a ativação do biochar.

A ativação do biochar com ácido fosfórico também resultou numa melhoria significativa na capacidade de adsorção do SDZ. A modificação com ácido fosfórico otimizou a distribuição do tamanho dos poros, aumentou o volume de poros e a área superficial específica do biochar, além de acrescentar em sua superfície grupos funcionais de oxigênio. Os dados experimentais do estudo foram melhor ajustados pelo modelo de Langmuir, indicando uma adsorção em monocamada, com

capacidades máximas de adsorção variando de 88,5 a 101,7 mg•g⁻¹ para os biochars ativados (ZENG et al., 2022).

Vithanage e colaboradores (2014) investigaram a sorção de sulfametazina (SMZ) em solos alterados com biochars ativados com ácido sulfúrico (H₂SO₄) e oxálico (C₂H₂O₄) e constataram um aumento da sorção de SMZ proporcionado pelo tratamento ácido, especialmente por ácido sulfúrico. A sorção de SMX também foi estudada por Zhang e colaboradores (2022), dessa vez com biochar produzido a partir da serragem de noqueira e ativado com ácido bórico (H₃BO₃), em que constataram uma capacidade máxima de adsorção do SMX de 212,87 mg•g⁻¹ prevista pelo modelo de Langmuir, cerca de 2,8 vezes maior que a do biochar sem ativação. A ativação do biochar realizada com ácidos proporcionou, em todos os estudos, melhoria na capacidade de adsorção dos antibióticos.

5 CONCLUSÕES

Com este trabalho, foi possível inferir que o biochar produzido com casca de café e ativado com ácido sulfúrico adsorve efetivamente a sulfadiazina. De acordo com os ensaios da cinética, o equilíbrio de adsorção de SDZ para os biochars ativados (BAs) a 0,5 M e 0,75 M foi alcançado dentro de 24h, enquanto para os BAs a 1,0 M e 1,5 M foi dentro de 12h, tendo o modelo cinético de segunda ordem apresentado resultados mais satisfatórios, com capacidades de sorção em equilíbrio variando de 196,078 a 255,754 mg•kg⁻¹. Os dados experimentais dos ensaios de equilíbrio de sorção foram bem ajustados aos modelos isotérmicos de Freundlich e Langmuir, indicando a presença de diferentes mecanismos de adsorção do SDZ nos BAs.

Os biochars ativados neste estudo apresentaram melhorias nas áreas superficiais específicas, volume de poros e diâmetro de poros quando comparados ao biochar sem ativação, resultando em um aumento na capacidade de adsorção do biochar, no entanto, analisando o custo-benefício, o biochar de 0,5 M 1:1 se apresenta como o mais promissor.

Os mecanismos de transferência do SDZ em colunas de biochar ativado devem ser investigados em estudos futuros, com a determinação dos parâmetros hidrodispersivos, bem como analisar possíveis técnicas de regeneração do material adsorvente, reduzindo os gastos com operação e manutenção futuras.

REFERÊNCIAS

- AHMAD, M.; RAJAPAKSHA, A. U.; LIM, J. E.; ZHANG, M.; BOLAN, N.; MOHAN, D.; VITHANAGE, M.; LEE, S. S.; OK, Y. S. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review. **Chemosphere**, v. 99, p. 19–33, 2014.
- ALAQARBEH, M. Adsorption Phenomena: Definition, Mechanisms, and Adsorption Types: Short Review. **RHAZES: Green and Applied Chemistry**, v. 13, n. September, p. 43–51, 2021.
- AL-HAZMI, H. E.; MOHAMMADI, A.; HEJNA, A.; MAJTACZ, J.; ESMAEILI, A.; HABIBZADEH, S.; SAEB, M. R.; BADAWI, M.; LIMA, E. C.; MAKINIA, J. Wastewater reuse in agriculture: Prospects and challenges. **Environmental Research**, v. 236, n. July, 2023.
- ANYAKORA, C.; NWAEZE, K.; AWODELE, O.; NWADIKE, C.; ARBABI, M.; COKER, H. Concentrations of heavy metals in some pharmaceutical effluents in Lagos, Nigeria. **Journal of Environmental Chemistry and Ecotoxicology**, v. 3, n. 2, p. 25–31, 2011.
- AWAD, Y. M.; BLAGODATSKAYA, E.; OK, Y. S.; KUZYAKOV, Y. Effects of polyacrylamide, biopolymer, and biochar on decomposition of soil organic matter and plant residues as determined by ¹⁴C and enzyme activities. **European Journal of Soil Biology**, v. 48, p. 1–10, 2012.
- AWAD, Y. M.; KIM, S. C.; ADB EL-AZEEM, S. A. M.; KIM, K. H.; KIM, K. R.; KIM, K.; JEON, C.; LEE, S. S.; OK, Y. S. Veterinary antibiotics contamination in water, sediment, and soil near a swine manure composting facility. **Environmental Earth Sciences**, v. 71, n. 3, p. 1433–1440, 2014.
- BARNES, K. K.; KOLPIN, D. W.; FOCAZIO, M. J.; FURLONG, E. T.; MEYER, M. T.; ZAUGG, S. D.; HAACK, S. K.; BARBER, L. B.; THURMAN, E. M. 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.
- BILAL, M.; MEHMOOD, S.; RASHEED, T.; IQBAL, H. M. N. Antibiotics traces in the aquatic environment: persistence and adverse environmental impact. **Current Opinion in Environmental Science and Health**, v. 13, p. 68–74, 2020.
- BRANCHET, P.; CASTRO, N. A.; FENET, H.; GOMEZ, E.; COURANT, F.; SEBAG, D.; GARDON, J.; JOURDAN, C.; NGATCHA, B. N.; KENGNE, I.; CADOT, E.; GONZALEZ, C. Anthropogenic impacts on Sub-Saharan urban water resources through their pharmaceutical contamination (Yaoundé Center Region, Cameroon). **Science of the Total Environment**, v. 660, p. 886–898, 2019.
- BUDINOVA, T.; EKINCI, E.; YARDIM, F.; GRIMM, A.; BJÖRNBOM, E.; MINKOVA, V.; GORANOVA, M. Characterization and application of activated carbon produced by H₃PO₄ and water vapor activation. **Fuel Processing Technology**, v. 87, n. 10, p. 899–905, 2006.

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, n. January, p. 45–56, 2019.

CHEN, W. H.; LIN, B. J.; LIN, Y. Y.; CHU, Y. S.; UBANDO, A. T.; SHOW, P. L.; ONG, H. C.; CHANG, J. S.; HO, S. H.; CULABA, A. B.; PÉTRISSANS, A.; PÉTRISSANS, M. Progress in biomass torrefaction: Principles, applications and challenges. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 82, 2021.

CHOUDHARY, V.; PHILIP, L. Sustainability assessment of acid-modified biochar as adsorbent for the removal of pharmaceuticals and personal care products from secondary treated wastewater. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 3, p. 107592, 2022.

CHU, G.; ZHAO, J.; HUANG, Y.; ZHOU, D.; LIU, Y.; WU, M.; PENG, H.; ZHAO, Q.; PAN, B.; STEINBER, C. E. W. Phosphoric acid pretreatment enhances the specific surface areas of biochars by generation of micropores. **Environmental Pollution**, v. 240, p. 1–9, 2018.

DINIZ, G. J. DA S. Ocorrência E Remoção De Fármacos No Sistema De Abastecimento De Água Da Zona Norte De Natal / Rn. p. 66, 2019.

DODGEN, L. K.; KELLY, W. R.; PANNO, S. V.; TAYLOR, S. J.; ARMSTRONG, D. L.; WILES, K. N.; ZHANG, Y.; ZHENG, W. Characterizing pharmaceutical, personal care product, and hormone contamination in a karst aquifer of southwestern Illinois, USA, using water quality and stream flow parameters. **Science of the Total Environment**, v. 578, p. 281–289, 2017.

ENAIME, G. BAÇAOU, A.; YAACOU, A.; LÜBKEN, M. Biochar for wastewater treatment-conversion technologies and applications. **Applied Sciences (Switzerland)**, v. 10, n. 10, 2020.

FAO. **The State of Food and Agriculture: Overcoming Water Challenges in Agriculture**. [s.l: s.n.].

FU, F.; DIONYSIOU, D. D.; LIU, H. The use of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 267, p. 194–205, 2014.

GENG, X.; LV, S.; YANG, J.; CUI, S.; ZHAO, Z. Carboxyl-functionalized biochar derived from walnut shells with enhanced aqueous adsorption of sulfonamide antibiotics. **Journal of Environmental Management**, v. 280, n. November 2020, p. 111749, 2021.

GOMES, M. P.; BRITO, J. C.; VIEIRA, F.; KITAMURA, R. A. S. A.; JUNEAU, P. Emerging Contaminants in Streams of Doce River Watershed, Minas Gerais, Brazil. **Frontiers in Environmental Science**, v. 9, n. January, p. 1–11, 2022.

GONZÁLEZ-ACEVEDO, Z. I.; GARCÍA-ZARATE, M. A.; FLORES-LUGO, I. P. Emerging contaminants and nutrients in a saline aquifer of a complex environment. **Environmental Pollution**, v. 244, p. 885–897, 2019.

GUO, Z.; ZHANG, J.; KANG, Y.; LIU, H. Rapid and efficient removal of Pb(II) from aqueous solutions using biomass-derived activated carbon with humic acid in-situ modification. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 145, n. July, p. 442–448, 2017.

HANNA, N.; PUROHIT, M.; DIWAN, V.; CHANDRAN, S. P.; RIGGI, E.; PARASHAR, V.; TAMHANKAR, A. J.; LUNDBORG, C. S. Monitoring of water quality, antibiotic residues, and antibiotic-resistant escherichia coli in the kshipra river in india over a 3-year period. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 17, n. 21, p. 1–22, 2020.

HU, J.; ZHOU, X.; SHI, Y.; WANG, X.; LI, H. Enhancing biochar sorption properties through self-templating strategy and ultrasonic fore-modified pre-treatment: Characteristic, kinetic and mechanism studies. **Science of the Total Environment**, v. 769, p. 144574, 2021.

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.

JIANG, H.; LI, X.; BAI, J.; PAN, W.; LUO, Z.; DAI, Y. Removal of ciprofloxacin lactate by phosphoric acid activated biochar: Urgent consideration of new antibiotics for human health. **Chemical Engineering Science**, v. 283, n. August 2023, p. 119403, 2024.

KIM, S. A. KAMALA-KANNAN, S.; LEE, K. J.; PARK, Y. J.; SHEA, P. J.; LEE, W. H.; KIM, H. M.; OH, B. T. Removal of Pb(II) from aqueous solution by a zeolite-nanoscale zero-valent iron composite. **Chemical Engineering Journal**, v. 217, p. 54–60, 2013.

KOVALAKOVA, P.; CIZMAS, L.; MCDONALD, T. J.; MARSALEK, B.; FENG, M.; SHARMA, V. K. Occurrence and toxicity of antibiotics in the aquatic environment: A review. **Chemosphere**, v. 251, p. 126351, 2020.

KUMAR, L.; CHHOGYEL, N.; GOPALAKRISHNAN, T.; HASAN, M. K.; JAYASINGHE, S. L.; KARIYAWASAM, C. S.; KOGO, B. K.; RATNAYAKE, S. **Climate change and future of agri-food production**. [s.l.] Elsevier Inc., 2021.

KUMARI, V.; TRIPATHI, A. K. Characterization of pharmaceuticals industrial effluent using GC–MS and FT-IR analyses and defining its toxicity. **Applied Water Science**, v. 9, n. 8, p. 1–8, 2019.

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

KWON, S. I.; OWENS, G.; OK, Y. S.; LEE, D. B.; JEON, W. T.; KIM, J. G.; KIM, K. R. Applicability of the Charm II system for monitoring antibiotic residues in manure-based composts. **Waste Management**, v. 31, n. 1, p. 39–44, 2011.

LAP, B. Q., THINH, N. V. D.; HUNG, N. T. Q.; NAM, N. H.; DANG, H. T. T.; BA, H. T.; KY, N. M.; TUAN, H. N. A. Assessment of Rice Straw–Derived Biochar for Livestock Wastewater Treatment. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 232, n. 4, 2021.

LEE, S. H.; JO, H. Y.; YUN, S. T.; LEE, Y. J. Evaluation of factors affecting performance of a zeolitic rock barrier to remove zinc from water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 175, n. 1–3, p. 224–234, 2010.

LENG, L.; XU, S.; LIU, R.; YU, T.; ZHUO, X.; LENG, S.; XIONG, Q.; HUANG, H. Nitrogen containing functional groups of biochar: An overview. **Bioresource Technology**, v. 298, n. August 2019, p. 122286, 2020.

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

LI, S.; JU, H.; ZHANG, J.; CHEN, P.; JI, M.; REN, J.; ZHAO, S. Occurrence and distribution of selected antibiotics in the surface waters and ecological risk assessment based on the theory of natural disaster. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, n. 27, p. 28384–28400, 2019.

LI, Z.; LI, Z.; WANG, L.; WU, J.; XU, Y.; WANG, F.; TANG, X.; XU, J.; OK, Y. S.; MENG, J.; LIU, X. Zeolite-supported nanoscale zero-valent iron for immobilization of cadmium, lead, and arsenic in farmland soils: Encapsulation mechanisms and indigenous microbial responses. **Environmental Pollution**, v. 260, p. 114098, 2020.

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

LIU, X.; HUANG, D.; LAI, C.; ZENG, G.; QIN, L.; ZHANG, C.; YI, H.; LI, B.; DENG, R.; LIU, S.; ZHANG, Y. Recent advances in sensors for tetracycline antibiotics and their applications. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 109, p. 260–274, 2018.

LIU, Y.; DENG, J.; WU, Z.; LEI, T.; TAN, M.; WU, Z.; QIN, X.; LI, H. Mechanism of sulfamic acid modified biochar for highly efficient removal of tetracycline. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 158, n. February, p. 105247, 2021.

LU, K.; YANG, X.; SHEN, J.; ROBINSON, B.; HUANG, H.; LIU, D.; BOLAN, N.; PEI, J.; WANG, H. Effect of bamboo and rice straw biochars on the bioavailability of Cd, Cu, Pb and Zn to *Sedum plumbizincicola*. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v. 191, p. 124–132, 2014.

MA, Y.; YAO, Y.; DENG, Z.; TANG, J.; LIU, Y.; MA, J.; ZHANG, Z. Ball milling and phosphoric acid hydrothermally co-functionalized sludge biochar for efficiently adsorptive removal of environmental concentration sulfamethoxazole: Experimental, characterization and DFT study. **Separation and Purification Technology**, v. 328, n. July 2023, 2024.

MENG, Q.; ZHANG, Y.; MENG, D.; LIU, X.; ZHANG, Z.; GAO, P.; LIN, A.; HOU, L. Removal of sulfadiazine from aqueous solution by in-situ activated biochar derived from cotton shell. **Environmental Research**, v. 191, n. August, p. 110104, 2020.

MEYER, V. R. High-performance liquid chromatography (HPLC). **Practical Methods in Cardiovascular Research**, v. 5, n. 2, p. 661–685, 2005.

MONISHA, R. S.; MANI, R. L.; SIVAPRAKASH, B.; RAJAMOCHAN, N.; VO, D. V. N. Green remediation of pharmaceutical wastes using biochar: a review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 20, n. 1, p. 681–704, 2022.

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.

NAOMI LUBICK. Drugs Environment. **environmental Health perspectives**, v. 118, 2010.

NGUYEN DANG GIANG, C; SEBESVARI, Z.; RENAUD, F.; ROSENDAHL, I.; HOANG MINH, Q.; AMELUNG, W. Occurrence and dissipation of the antibiotics sulfamethoxazole, sulfadiazine, trimethoprim, and enrofloxacin in the Mekong Delta, Vietnam. **PLoS ONE**, v. 10, n. 7, p. 1–24, 2015.

NGUYEN, T. C.; LOGANATHAN, P.; NGUYEN, T. V.; VIGNESWARAN, S.; KANDASAMY, J.; NAIDU, R. Simultaneous adsorption of Cd, Cr, Cu, Pb, and Zn by an iron-coated Australian zeolite in batch and fixed-bed column studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 270, p. 393–404, 2015.

NGUYEN, T. K. T.; NGUYEN, T. B.; CHEN, W. H.; CHEN, C. W. KUMAR PATEL, A.; BUI, X. T.; CHEN, L.; SINGHANIA, R. R.; DONG, C. D. Phosphoric acid-activated biochar derived from sunflower seed husk: Selective antibiotic adsorption behavior and mechanism. **Bioresource Technology**, v. 371, n. January, p. 128593, 2023.

OSAGIE, C.; OTHMANI, A.; GHOSH, S.; MALLOUM, A.; KASHITARASH ESFAHANI, Z.; AHMADI, S. Dyes adsorption from aqueous media through the nanotechnology: A review. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 14, p. 2195–2218, 2021.

POŁOŃSKI, M.; PAWLUK, K.; RYBKA, I. Optimization Model for the Design of Multi-layered Permeable Reactive Barriers. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 245, n. 7, p. 0–8, 2017.

QIANG, Z.; ADAMS, C. Potentiometric determination of acid dissociation constants (pK_a) for human and veterinary antibiotics. **Water Research**, v. 38, n. 12, p. 2874–2890, 2004.

RABELO, A. E. C. DE G. DA C.; NETO, S. M. DOS S.; COUTINHO, A. P.; ANTONINO, A. C. D. Sorption of sulfadiazine and flow modeling in an alluvial deposit of a dry riverbed in the Brazilian semiarid. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 241, n. May, 2021.

REUHS, B. L. High-Performance Liquid Chromatography. p. 213–226, 2017.

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

SABINO, J. A.; SALOMÃO, A. L. DE S.; CUNHA, P. M. DE O. M.; COUTINHO, R.; MARQUES, M. Occurrence of organic micropollutants in an urbanized sub-basin and ecological risk assessment. **Ecotoxicology**, v. 30, n. 1, p. 130–141, 2021.

SEN, U.; ESTEVES, B.; AGUIAR, T.; PEREIRA, H. Removal of Antibiotics by Biochars: A Critical Review. **Applied Sciences**, v. 13, n. 21, p. 11963, 2023.

SHI, J.; DONG, Y.; SHI, Y.; YIN, T.; HE, W.; AN, T.; TANG, Y.; HOU, X.; CHONG, S.; CHEN, D.; QIN, K.; LIN, H. Groundwater antibiotics and microplastics in a drinking-water source area, northern China: Occurrence, spatial distribution, risk assessment, and correlation. **Environmental Research**, v. 210, n. August 2021, p. 112855, 2022.

SILVA JÚNIOR, E. D.; COUTINHO, A. P.; NETO, S. M. DOS S.; RABELO, A. E. C. DE G. DA C.; ANTONINO, A. C. D.; DE LIMA, V. F.; GONDIM, M. V. S. Sorção da sulfadiazina em solo urbano: experimentação e modelagem. **Águas Subterrâneas**, v. 33, n. 4, p. 368–377, 2019.

STARLING, M. C. V. M.; AMORIM, C. C.; LEÃO, M. M. D. Occurrence, control and fate of contaminants of emerging concern in environmental compartments in Brazil. **Journal of Hazardous Materials**, v. 372, n. October 2017, p. 17–36, 2019.

STRAUSS, C.; HARTER, T.; RADKE, M. Effects of pH and Manure on Transport of Sulfonamide Antibiotics in Soil. **Journal of Environmental Quality**, v. 40, n. 5, p. 1652–1660, 2011.

SU, D.; BEN, W.; STROBEL, B. W.; QIANG, Z. Occurrence, source estimation and risk assessment of pharmaceuticals in the Chaobai River characterized by adjacent land use. **Science of the Total Environment**, v. 712, 2020.

SUN, P.; LI, Y.; MENG, T.; ZHANG, R.; SONG, M.; REN, J. Removal of sulfonamide antibiotics and human metabolite by biochar and biochar/H₂O₂ in synthetic urine. **Water Research**, v. 147, p. 91–100, 2018.

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, p. 153897, 2022.

TOMCZYK, A.; KONDRACKI, B.; SZEWCZUK-KARPISZ, K. Chemical modification of biochars as a method to improve its surface properties and efficiency in removing xenobiotics from aqueous media. **Chemosphere**, v. 312, n. P1, p. 137238, 2023.

TOMUL, F.; ARSLAN, Y.; KABAK, B.; TRAK, D.; KENDÜZLER, E.; LIMA, E. C.; TRAN, H. N. Peanut shells-derived biochars prepared from different carbonization processes: Comparison of characterization and mechanism of naproxen adsorption in water. **Science of the Total Environment**, v. 726, 2020.

TORCHIA, D. F. DE O.; ZONTA, E.; DE ANDRADE, A. M.; GARCÍA, A. C. Production and characterization of biochar obtained from different biomass and pyrolysis temperature. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 39, n. 2, p. 415–427, 2022.

VAN VLIET, M. T. H.; FLORKE, M.; WADA, Y. Quality matters for water scarcity. **Nature Geoscience**, v. 10, n. 11, p. 800–802, 2017.

VAUDIN, P.; AUGÉ, C.; JUST, N.; MHAOUTY-KODJA, S.; MORTAUD, S.; PILLON, D. When pharmaceutical drugs become environmental pollutants: Potential neural effects and underlying mechanisms. **Environmental Research**, v. 205, n. June 2021, 2022.

VERAS, T. B.; DE PAIVA, A. L. R.; DUARTE, M. M. M. B.; NAPOLEÃO, D. C.; CABRAL, J. J. DA S. P. Analysis of the presence of anti-inflammatories drugs in surface water: A case study in Beberibe river - PE, Brazil. **Chemosphere**, v. 222, p. 961–969, 2019.

VITHANAGE, M.; RAJAPAKSHA, A. U.; ZHANG, M.; THIELE-BRUHN, S.; LEE, S. S.; OK, Y. S. Acid-activated biochar increased sulfamethazine retention in soils. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 3, p. 2175–2186, 2015.

WANG, J.; GUO, X. Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods. **Journal of Hazardous Materials**, v. 390, n. November 2019, p. 122156, 2020.

WANG, J.; WANG, S. Preparation, modification and environmental application of biochar: A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 227, p. 1002–1022, 2019.

WANG, S.; ZHAO, M.; ZHOU, M.; LI, Y. C.; WANG, J.; GAO, B.; SATO, S.; FENG, K.; YIN, W.; IGALAVITHANA, A. D.; OLESZCZUK, P.; WANG, X.; OK, Y. S. Biochar-supported nZVI (nZVI/BC) for contaminant removal from soil and water: A critical review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 373, n. March, p. 820–834, 2019.

WU, Q.; PAN, C. G.; WANG, Y. H.; XIAO, S. K.; YU, K. F. Antibiotics in a subtropical food web from the Beibu Gulf, South China: Occurrence, bioaccumulation and trophic transfer. **Science of the Total Environment**, v. 751, 2021.

WU, W.; YANG, M.; FENG, Q.; MCGROUTHER, K.; WANG, H.; LU, H. CHEN, Y. Chemical characterization of rice straw-derived biochar for soil amendment. **Biomass and Bioenergy**, v. 47, p. 268–276, 2012.

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, p. 141975, 2021.

XU, T.; LOU, L.; LUO, L.; CAO, R.; DUAN, D.; CHEN, Y. Effect of bamboo biochar on pentachlorophenol leachability and bioavailability in agricultural soil. **Science of the Total Environment**, v. 414, p. 727–731, 2012.

YAN, C.; YANG, Y.; ZHOU, J.; LIU, M.; NIE, M.; SHI, H.; GU, L. Antibiotics in the surface water of the Yangtze Estuary: Occurrence, distribution and risk assessment. **Environmental Pollution**, v. 175, p. 22–29, 2013.

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

YAO, L.; WANG, Y.; TONG, L.; DENG, Y.; LI, Y.; GAN, Y.; GUO, W.; DONG, C.; DUAN, Y.; ZHAO, K. Occurrence and risk assessment of antibiotics in surface water and groundwater from different depths of aquifers: A case study at Jiangnan Plain, central China. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 135, n. September 2016, p. 236–242, 2017.

YE, J.; CHEN, X.; CHEN, C.; BATE, B. Emerging sustainable technologies for remediation of soils and groundwater in a municipal solid waste landfill site – A review. **Chemosphere**, v. 227, p. 681–702, 2019.

YI, Y.; WANG, X.; MA, J.; NING, P. An efficient *Egeria najas*-derived biochar supported nZVI composite for Cr(VI) removal: Characterization and mechanism investigation based on visual MINTEQ model. **Environmental Research**, v. 189, n. April, p. 109912, 2020.

ZENG, H.; ZENG, H.; ZHANG, H.; SHAHAB, A.; ZHANG, K.; LU, Y.; NABI, I.; NASEEM, F.; ULLAH, H. Efficient adsorption of Cr (VI) from aqueous environments by phosphoric acid activated eucalyptus biochar. **Journal of Cleaner Production**, v. 286, p. 124964, 2021.

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

ZHANG, C.; ZENG, G.; HUANG, D.; LAI, C.; CHEN, M.; CHENG, M.; TANG, W.; TANG, L.; DONG, H.; HUANG, B.; TAN, X.; WANG, R. Biochar for environmental management: Mitigating greenhouse gas emissions, contaminant treatment, and potential negative impacts. **Chemical Engineering Journal**, v. 373, n. January, p. 902–922, 2019.

ZHANG, X.; GANG, D. D.; ZHANG, J.; LEI, X.; LIAN, Q.; HOLMES, W. E.; ZAPPI, M. E.; YAO, H. Insight into the activation mechanisms of biochar by boric acid and its application for the removal of sulfamethoxazole. **Journal of Hazardous Materials**, v. 424, n. PA, p. 127333, 2022.

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

ZHANG, Z.; ZHU, Z.; SHEN, B.; LIU, L. Insights into biochar and hydrochar production and applications: A review. **Energy**, v. 171, p. 581–598, 2019.

ZHAO, S. X.; TA, N.; WANG, X. D. Effect of temperature on the structural and physicochemical properties of biochar with apple tree branches as feedstock material. **Energies**, v. 10, n. 9, 2017.

ZHOU, J.; YUN, X.; WANG, J.; LI, Q.; WANG, Y. review on the ecotoxicological effect of sulphonamides on aquatic organisms. **Toxicology Reports**, v. 9, n. November 2021, p. 534–540, 2022.

ZHOU, Z.; SHI, D.; QIU, Y.; SHENG, G. D. Sorptive domains of pine chars as probed by benzene and nitrobenzene. **Environmental Pollution**, v. 158, n. 1, p. 201–206, 2010.