

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ
CENTRO DE ENGENHARIAS E CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO “STRICTU SENSU” EM
ENGENHARIA QUÍMICA – NÍVEL DE MESTRADO

**REMOÇÃO DE CIPROFLOXACINA EM COLUNA DE LEITO FIXO
EMPACOTADA COM RESINA DE TROCA IÔNICA**

MATEUS GUSTAVO SAUSEN

TOLEDO – PR – BRASIL

Março de 2017

MATEUS GUSTAVO SAUSEN

**REMOÇÃO DE CIPROFLOXACINA EM COLUNA DE LEITO FIXO
EMPACOTADA COM RESINA DE TROCA IÔNICA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, em cumprimento parcial aos requisitos necessários a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, área de concentração em monitoramento e controle ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Eduardo Borba
Coorientador: Prof. Dra. Melissa Gurgel
Adeodato Vieira

TOLEDO – PR – BRASIL

Março de 2017

Universitária UNIOESTE/Campus de Toledo.
Catalogação na Publicação elaborada pela Biblioteca Bibliotecária: Marilene de
Fátima Donadel - CRB - 9/924

S259r Sausen, Mateus Gustavo
Remoção de ciprofloxacina em coluna de leito fixo empacotada
com resina de troca iônica / Mateus Gustavo Sausen. -- Toledo, PR :
[s. n.], 2017 .
xii, 118 f. : il. (algumas color.), figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Eduardo Borba
Coorientadora: Profa. Dra. Melissa Gurgel Adeodato Vieira
Dissertação (Mestre em Engenharia Química) - Universidade
Estadual do Oeste do Paraná. Campus de Toledo. Centro de
Engenharias e Ciências Exatas.

1. Engenharia química - Dissertações 2. Antibióticos 3. Águas
residuais - Aspectos ambientais 4. Indústria farmacêutica -
Eliminação de resíduos 5. Adsorção 6. Troca iônica 7. Gomas e
resinas 8. Modelos matemáticos I. Borba, Carlos Eduardo, orient. II.
Vieira, Melissa Gurgel Adeodato, coorient. III. T

CDD 20. ed. 660.28423

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ
CENTRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Esta é a versão final da dissertação de Mestrado apresentada por Mateus Gustavo Sausen a Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Engenharia Química em 10 de março de 2017

COMISSÃO JULGADORA



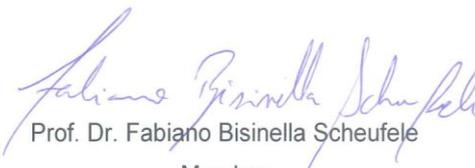
Prof. Dr. Carlos Edurado Borba

Orientador



Prof. Dr. Edson Antônio da Silva

Membro



Prof. Dr. Fabiano Bisinella Scheufele

Membro

DEDICATÓRIA

*Dedico este trabalho à minha família,
alicerce e razão do meu caminhar.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter me dado a oportunidade de viver esse momento, por toda iluminação e força.

Ao professor Dr. Carlos Eduardo Borba, pela orientação, dedicação e confiança durante o período de minha formação.

À professora Dra. Melissa Gurgel Adeodato Vieira, pela coorientação realizada e pela oportunidade de conhecer e realizar análises nos laboratórios da UNICAMP.

Aos professores Dr. Fabiano Bisinella Scheufele e Dr. Edson Antonio da Silva, pela avaliação do trabalho e pelas sugestões dadas durante a apresentação das etapas de qualificação e defesa da dissertação de mestrado.

Ao professor e amigo Dr. Fernando Henrique Borba, pelas diversas conversas que auxiliaram no desenvolvimento do trabalho.

Aos meus pais Jair e Anita e meu irmão Michael, pelo apoio incondicional e pela força nos momentos de fraqueza.

À minha namorada Paola, pelo incentivo e compreensão, superando a distância.

Aos colegas e amigos que dividiram comigo experiências e conhecimentos, agregando no crescimento acadêmico, profissional e pessoal.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo apoio financeiro.

A todos, o meu muito obrigado!

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABELAS	ix
RESUMO	x
ABSTRACT	xii
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	5
2.1 Objetivo geral	5
2.2 Objetivos específicos	5
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
3.1 Recursos hídricos e efluentes	6
3.2 Fármacos	7
3.2.1 Ciprofloxacina (CIP)	11
3.3 Legislação	14
3.4 Tratamento de efluentes contendo fármacos	15
3.4.1 Adsorção	18
3.4.2 Troca iônica	20
3.4.2.1 Resinas de troca iônica	21
3.4.2.2 Resina Supergel™ SGC650H	23
3.5 Tratamento em coluna de leito fixo	24
3.6 Modelagem matemática	27
3.6.1 Modelagem em coluna de leito fixo	28
3.6.2 Balanço de massa na fase líquida	28
3.6.3 Modelos cinéticos	30
3.6.3.1 Difusão no filme externo	31
3.6.3.2 Difusão na partícula	32
3.6.3.3 Adsorção na superfície	33
3.6.4 Modelos de equilíbrio	34
3.6.4.1 Isoterma de Langmuir	41
3.7 Estado da arte	42
4 MATERIAIS E MÉTODOS	43
4.1 Preparo da solução de ciprofloxacina	43
4.2 Procedimento analítico	43

4.3	Resina Supergel™ SGC650H	44
4.4	Caracterização da resina de troca iônica	44
4.4.1	Picnometria a gás hélio.....	45
4.4.2	Sedimentometria de raios X.....	45
4.4.3	Fisissorção de nitrogênio	45
4.4.4	Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva de raios X (MEV-EDX).....	46
4.4.5	Ponto de carga zero (pH _{PCZ}).....	46
4.5	Experimentos de remoção da CIP da solução aquosa.....	46
4.5.1	Efeito do pH _{inicial} da solução	47
4.5.2	Cinética de adsorção em função do pH _{inicial} da solução	47
4.5.3	Equilíbrio de adsorção	48
4.5.4	Planejamento experimental DCCR	48
4.5.5	Cinética de adsorção em coluna de leito fixo	51
5	MODELAGEM MATEMÁTICA	53
5.1	Equilíbrio de adsorção.....	53
5.2	Cinética de adsorção em coluna de leito fixo	54
5.2.1	Balanço de massa na fase líquida	54
5.2.2	Balanço de massa na fase sólida	55
5.2.2.1	Modelo AS (Adsorção na Superfície)	56
5.2.2.2	Modelo DFE (Difusão no Filme Externo)	56
5.2.2.3	Modelo AS+DFE (Adsorção na Superfície + Difusão no Filme Externo).....	57
5.2.3	Identificação de parâmetros.....	58
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES	61
6.1	Caracterização física, química e morfológica da resina SGC650H.....	61
6.1.1	Picnometria a gás hélio.....	61
6.1.2	Sedimentometria de raios X.....	62
6.1.3	Fisissorção de nitrogênio	63
6.1.4	Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva de raios X (MEV-EDX).....	65
6.1.5	Ponto de carga zero (pH _{PCZ}).....	66
6.2	Testes iniciais de pH	68
6.2.1	Efeito do pH _{inicial} da solução	68

6.2.2	Cinética de adsorção em função do $\text{pH}_{\text{inicial}}$ da solução	70
6.3	Equilíbrio de adsorção.....	71
6.4	Cinética de adsorção em coluna de leito fixo	74
6.4.1	Modelagem matemática.....	74
6.4.2	Planejamento experimental DCCR	80
6.4.3	Efeito da altura do leito	86
7	CONCLUSÕES	89
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	91
APÊNDICE A	108
APÊNDICE B	109
APÊNDICE C	111
APÊNDICE D	113
APÊNDICE E	115
APÊNDICE F	118

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Rota do fármaco no ambiente.	8
Figura 3.2. Estrutura molecular da CIP em 2D (a) e 3D (b).....	12
Figura 3.3. Diagrama de especiação da CIP em função do pH da solução.	12
Figura 3.4. Solubilidade da CIP em função do pH.....	13
Figura 3.5. Mecanismo de troca iônica na resina SGC650H.....	24
Figura 3.6. Esquema de curva de ruptura em leito fixo.	26
Figura 3.7. Perfis típicos das isotermas de equilíbrio de adsorção.	35
Figura 3.8. Classificação IUPAC dos tipos de isotermas de adsorção.....	37
Figura 3.9. Classificação IUPAC dos tipos de ciclos de histerese.....	38
Figura 4.1. Sistema de adsorção/troca iônica em coluna de leito fixo: (1) tanque de alimentação; (2) bomba peristáltica; (3) coluna de leito fixo; (4) tanque de coleta; (5) banho termostático.....	51
Figura 6.1. Distribuição do diâmetro de partícula para a resina SGC650H empregando sedimentometria de raios X.....	62
Figura 6.2. (a) Isotherma de adsorção e dessorção de N ₂ na temperatura de 77 K (— Adsorção; --- Dessorção) e (b) Distribuição do Tamanho de Poros da resina SGC650H.....	64
Figura 6.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da resina com ampliações de: (a) 200 vezes; (b) 500 vezes; (c) 1000 vezes; (d) 2000 vezes; (e) 5000 vezes; (f) 10000 vezes.....	65
Figura 6.4. Ponto de carga zero (pH _{PCZ}) da resina SGC650H.	67
Figura 6.5. Quantidade de CIP adsorvida em função do pH _{inicial} da solução. Condições fixadas: C ₀ = 100 mg L ⁻¹ ; T = 30 °C.	69
Figura 6.6. Cinética em sistema fechado e batelada para diferentes pH's: (a) até o tempo de 160 minutos. + pH 5; ● pH 6; ○ pH 7. Condições fixadas: C ₀ = 50 mg L ⁻¹ ; T = 30 °C.	71
Figura 6.7. Equilíbrio em sistema fechado e batelada: ● dados experimentais; — Isotherma de Langmuir; --- Isotherma de Freundlich. Condições fixadas: pH = 5; C ₀ = 100 mg L ⁻¹ ; T = 30 °C.....	72
Figura 6.8. Curvas de ruptura experimentais e calculadas: (a) Ensaio 1 (Q = 5 cm ³ min ⁻¹ , H _L = 3,8 cm); (b) Ensaio 2 (Q = 11 cm ³ min ⁻¹ , H _L = 3,8 cm); (c) Ensaio 3 (Q = 5 cm ³ min ⁻¹ , H _L = 7,6 cm); (d) Ensaio 4 (Q = 11 cm ³ min ⁻¹ ,	

$H_L = 7,6$ cm); (e) Ensaio 5 ($Q = 3,8$ cm³ min⁻¹, $H_L = 5,7$ cm); (f) Média dos Ensaios 9, 10 e 11 ($Q = 8$ cm³ min⁻¹, $H_L = 5,7$ cm). ■ pontos experimentais; — AS; --- DFE; AS+DFE. Condições fixadas: pH = 5; $C_0 = 100$ mg L⁻¹; T = 30 °C. 76

Figura 6.9. Sensibilidade do modelo AS+DFE aos valores dos coeficientes de transferência de massa: (a) — $k_a = k_a^{ótimo}$, --- $k_a = 10 \times k_a^{ótimo}$, $k_a = 0,1 \times k_a^{ótimo}$, -·-·-·- $k_a = 0,01 \times k_a^{ótimo}$; (b) — $K_F = K_F^{ótimo}$, --- $K_F = 10 \times K_F^{ótimo}$, $K_F = 0,1 \times K_F^{ótimo}$, -·-·-·- $K_F = 0,01 \times K_F^{ótimo}$ 79

Figura 6.10. Resposta da eficiência da coluna: (a) Valores Preditos *versus* Valores Observados; (b) Distribuição de probabilidade normal dos resíduos; (c) Resíduos *versus* Valores Preditos..... 83

Figura 6.11. Superfície de resposta dos resultados experimentais obtidos no planejamento experimental DCCR para a eficiência da coluna..... 84

Figura 6.12. Avaliação da eficiência da coluna em função da altura do leito utilizando modelagem matemática fenomenológica (modelo AS): ○ eficiência experimental; ■ eficiência calculada pelo modelo. 87

Figura B.1. Simulações matemáticas dos ensaios 6, 7 e 8: (a) Ensaio 6 ($Q = 12,2$ cm³ min⁻¹ e $H_L = 5,7$ cm); (b) Ensaio 7 ($Q = 8,0$ cm³ min⁻¹ e $H_L = 3,0$ cm); (c) Ensaio 8 ($Q = 8,0$ cm³ min⁻¹ e $H_L = 8,4$ cm).109

Figura B.2. Simulações das curvas de ruptura de validação do modelo AS: (a) $H_L = 5,7$ cm; (b) $H_L = 9,5$ cm; (c) $H_L = 15,2$ cm. ■ pontos experimentais; — modelo AS.....110

Figura E.1. Cinética de dessorção em coluna de leito fixo empacotada com a resina SGC650H.116

Figura F.1. Avaliação da variação do parâmetro de discretização utilizando a simulação realizada para o Ensaio 1 ($Q = 5$ cm³ min⁻¹, $H_L = 3,8$ cm): — $ne = 30$; $ne = 20$; --- $ne = 10$118

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Estudos de técnicas de remoção da CIP do meio ambiente.	17
Tabela 3.2. Propriedades da resina Supergel™ SGC650H.....	23
Tabela 3.3. Equações das isotermas de equilíbrio e seus parâmetros ajustados. 40	
Tabela 4.1. Variáveis utilizadas no planejamento experimental e seus respectivos níveis.	49
Tabela 4.2. Matriz do planejamento experimental DCCR.....	50
Tabela 6.1. Caracterização morfológica por fisissorção de nitrogênio.	64
Tabela 6.2. Análise química da resina obtida por EDX.	66
Tabela 6.3. Isotermas de equilíbrio e parâmetros avaliados.	73
Tabela 6.4. Parâmetros do processo de remoção da CIP em coluna de leito fixo.	75
Tabela 6.5. Valores dos parâmetros estimados de cada modelo cinético para os dados experimentais de adsorção da CIP pela resina SGC650H, sob diferentes vazões volumétricas e alturas de leito.....	78
Tabela 6.6. Eficiência da coluna de leito fixo a partir das variáveis estudadas no planejamento experimental DCCR.	80
Tabela 6.7. Estimativas de efeitos para o planejamento experimental DCCR ($\alpha = 0,05$).....	81
Tabela 6.8. Análise de variância para o planejamento experimental DCCR ($\alpha = 0,05$).....	82
Tabela 6.9. Comparativo entre o resultado experimental e da modelagem matemática.....	87
Tabela A.1. Valores experimentais obtidos para as curvas de ruptura de cada ensaio.....	108
Tabela C.1. Acompanhamento do pH das amostras para o Ensaio 1 ($Q = 5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, $H_L = 3,8 \text{ cm}$).....	111
Tabela C.2. Avaliação do pH de uma solução contendo água destilada e a resina SGC650H.....	112
Tabela D.1. Testes de precipitação da CIP em pH 5.	113

REMOÇÃO DE CIPROFLOXACINA EM COLUNA DE LEITO FIXO EMPACOTADA COM RESINA DE TROCA IÔNICA

AUTOR: MATEUS GUSTAVO SAUSEN

ORIENTADOR: PROF. DR. CARLOS EDUARDO BORBA

Dissertação de Mestrado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual do Oeste do Paraná; Rua da Faculdade, 645; CEP: 85903-000 – Toledo – PR, Brasil, defendida em 10 de março de 2017. 118 p.

RESUMO

A incidência de novas doenças necessita a fabricação de compostos farmacêuticos altamente resistentes e eficazes para a saúde animal e humana. Esse aspecto, aliado ao tratamento inadequado dos resíduos gerados por essa atividade, prejudica o meio ambiente e pode afetar, conseqüentemente, a população. Nesse contexto, o objetivo deste trabalho foi avaliar a remoção do fármaco ciprofloxacina (CIP) de soluções aquosas utilizando a resina catiônica Supergel™ SGC650H empacotada em coluna de leito fixo. Para tanto, a caracterização da resina foi realizada pelas técnicas de picnometria a gás hélio, fisissorção de nitrogênio, sedimentometria de raios X, microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX) e ponto de carga zero (pH_{PCZ}). Inicialmente, foram realizados experimentos em sistema fechado e batelada para avaliar o efeito do $\text{pH}_{\text{inicial}}$ da solução. Após isso, realizaram-se os experimentos de equilíbrio. Por fim, foram obtidas as curvas de ruptura em leito fixo sob diferentes vazões volumétricas e alturas do leito, definidas a partir de um planejamento experimental do tipo delineamento composto central rotacional (DCCR) e utilizando modelagem matemática fenomenológica. A caracterização apresentou baixa quantidade de poros na estrutura da resina e a análise do pH_{PCZ} indicou que o ponto de carga zero da resina foi 2,68. Os testes de pH mostraram que a maior capacidade de remoção da CIP foi alcançada para valores de pH abaixo de 6. Na análise dos resultados de equilíbrio, foi possível verificar que o modelo de Langmuir foi o que melhor se

ajustou aos dados experimentais obtidos em sistema fechado e batelada, fornecendo os valores de $510,64 \text{ mg g}^{-1}$ e $1,93 \text{ L mg}^{-1}$ para os parâmetros $q_{m\acute{a}x}$ e b_L , respectivamente. Nos ensaios em coluna de leito fixo, a maximização da eficiência da coluna em função de suas variáveis testadas, foi obtida para vazão volumétrica de $3,8 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ e altura do leito de $15,2 \text{ cm}$ (81,5%). Paralelamente, notou-se que o modelo cinético que considera a etapa de adsorção na superfície (AS) como limitante do processo, conseguiu descrever de forma satisfatória os resultados obtidos em coluna. De forma geral, o trabalho conseguiu identificar uma alta capacidade de remoção do fármaco ciprofloxacina com a utilização da resina SGC650H. Além disso, apresentou resultados satisfatórios na previsão da eficiência da coluna a partir da modelagem matemática fenomenológica utilizada. Com isso, observa-se uma nova perspectiva no tratamento deste composto fármaco e a possível aplicação do método em larga escala.

Palavras-chave: Ciprofloxacina, resina de troca iônica, coluna de leito fixo, modelagem matemática fenomenológica.

CIPROFLOXACIN REMOVAL IN FIXED BED COLUMN PACKED WITH ION EXCHANGE RESIN

AUTHOR: MATEUS GUSTAVO SAUSEN

SUPERVISOR: PROF. DR. CARLOS EDUARDO BORBA

Master Thesis; Chemical Engineering Graduate Program; Western Parana State University; Rua da Faculdade; 645; CEP: 85903-000 – Toledo – PR, Brazil, presented on March, 10th 2017. 118 p.

ABSTRACT

The incidence of new diseases demands the fabrication of highly resistant and efficient pharmaceutical compounds for human and animal health. This aspect, along with the inadequate treatment of wastes generated by this activity, damages the environment and may consequently affect the population. In this sense, the objective of this study was to evaluate the removal of ciprofloxacin drug (CIP) of aqueous solutions by using the cationic resin Supergel™ SGC650H packed in a fixed bed column. Therefore, the characterization of the resin was performed by techniques of gas helium pycnometer, nitrogen physisorption, X-ray sedimentometry, scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) and point of zero charge (pH_{PZC}). Initially, closed system and batch experiments were conducted to evaluate the effect of solution $\text{pH}_{\text{initial}}$. Afterwards, equilibrium experiments were performed. Finally, it was obtained the breakthrough curves in fixed bed in different volumetric flow rates and heights of the bed, defined by a central composite experimental design (CCD) and by using phenomenological mathematical modeling. The characterization demonstrated a low amount of pores on the structure of the resin and the analysis of pH_{PZC} indicated that the point of zero charge of the resin was 2.68. The pH tests showed that the higher CIP removal capacity was achieved at pH values below 6. In the analysis of the equilibrium results, it was verified that the Langmuir model showed the best fit to the experimental data obtained in a closed and batch system, providing the values of 510.64 mg g^{-1} and 1.93 L mg^{-1} to $q_{\text{máx}}$ and b_L estimated

parameters, respectively. In the fixed bed column tests, the maximum efficiency of the column as a function of the studied operational variables was obtained for volumetric flow rate of $3.8 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ and bed height of 15.2 cm (81,5%). In addition, it was observed that the kinetic model that considers the adsorption step on the surface (AS) as rate-limiting step of the process satisfactorily described the results obtained in column. In general, the work was able to identify a high removal capacity the ciprofloxacin drug by using the SGC650H resin. Finally, the study presented satisfactory results in the prediction of column efficiency from the phenomenological mathematical modeling used. With this, a new perspective is observed in the treatment of this drug compound and the possible application of the large-scale method.

Keywords: Ciprofloxacin, ion exchange resin, fixed bed column, phenomenological mathematical modeling.

1 INTRODUÇÃO

Com o surgimento de novos tipos de doenças, acabou sendo necessária a procura por substâncias capazes de garantir à população uma saúde adequada. Para isso, a indústria farmacêutica vem estudando e testando novos compostos que auxiliem no tratamento dos mais variados tipos de morbidades.

Como todos os processos industriais, a fabricação de medicamentos resulta na geração de resíduos, que podem ser derivados diretamente da fonte, como também a partir da sua utilização pelos seres humanos ou animais. Isso ocorre pelo fato de que quando o medicamento é ingerido, ele entra em contato com o organismo e libera o princípio ativo responsável por agir no local do tratamento, porém, parte deste medicamento acaba não sendo absorvido e excretado via fezes/urina. No caso dos animais, o rejeito gerado é carregado diretamente até corpos hídricos superficiais ou subterrâneos. Para os seres humanos, esse resíduo chega às estações de tratamento de esgoto (ETE's) e, devido à ineficiência dos métodos convencionais utilizados para tratar efluentes contendo fármacos, os mesmos são lançados sem o devido controle nos corpos hídricos, contaminando-os.

Uma vez que aconteça a contaminação do corpo hídrico, a população fica vulnerável a sofrer as respectivas consequências. Isso porque, a partir da distribuição de água ou até mesmo do contato direto, o homem pode interagir com esses compostos nocivos e altamente resistentes, e ter sua saúde prejudicada.

Por se tratarem de poluentes emergentes, a disposição de resíduos fármacos no meio ambiente vem ganhando atenção da comunidade científica. Apesar de possuírem elevado potencial tóxico, os efeitos desse tipo de poluentes no meio ambiente ainda são pouco conhecidos. Logo, os poluentes emergentes acabam não sendo encontrados em programas de monitoramento dos órgãos de meio ambiente e saúde, tampouco em normativas ou legislações de controle ambiental (ZHANG *et al.*, 2009; RQI, 2016). Segundo a Resolução CONAMA 358/2005, que dispõe sobre o tratamento e disposição final dos resíduos de serviço de saúde, resíduos que podem causar risco à saúde pública por sua toxicidade se enquadram no grupo B. Porém, as legislações ambientais que especificam a quantidade máxima permitida de contaminantes em corpos hídricos

ainda não têm estabelecido parâmetros para os fármacos, o que dificulta a fiscalização para esse resíduo. Com isso, métodos de remoção desses compostos das águas residuais devem ser estudados a fim de garantir que os resíduos fármacos sejam adequadamente tratados e dispostos.

Entre os vários compostos farmacêuticos, destacam-se os antibióticos. Esses são responsáveis pelo combate de inúmeros tipos de infecções e vem sendo utilizados de forma bastante ampla pela população. Os antibióticos são classificados em grupos, sendo o das fluoroquinolonas considerado o mais relevante no âmbito ambiental. Neste grupo encontra-se a ciprofloxacina (CIP), antibiótico cuja característica principal é a alta capacidade de tratar infecções. Paralelamente, a CIP possui alta toxicidade e baixa biodegradabilidade, impactando de forma negativa o ambiente quando disposta inadequadamente (GITHINJI *et al.*, 2011; KARTHIKEYAN & MEYER, 2006; LINDBERG *et al.*, 2006; VASCONCELOS *et al.*, 2009). Logo, deve-se fazer um tratamento prévio no efluente contaminado para que não ocorra o contato da CIP com o meio ambiente. Para isso, surgem algumas técnicas comumente encontradas, como o tratamento físico/químico e o biológico, e a partir de processos menos comuns e mais elaborados, como, por exemplo, os processos oxidativos avançados (POA's).

Apesar de possuírem grande reconhecimento no campo da pesquisa e altos índices de aplicação a nível industrial para o tratamento de efluentes contendo compostos orgânicos e inorgânicos, as técnicas físico/químicas e biológicas não apresentam boa eficiência na remoção de resíduos fármacos. Já os chamados POA's possuem alta capacidade de degradação desses compostos, porém apresentam maior viabilidade econômica para concentrações mais elevadas de poluentes, e muitas vezes, acabam gerando intermediários indesejáveis. Tendo em vista que a CIP é encontrada em baixas concentrações no meio, mecanismos como adsorção e troca iônica surgem como boas alternativas de tratamento, podendo ser empregados como uma espécie de polimento final do processo.

A adsorção é uma técnica amplamente utilizada no tratamento de águas residuárias e consiste na aderência de espécies em solução nos sítios ativos livres do material utilizado como adsorvente. Por outro lado, a troca iônica vem

sendo utilizada mais recentemente, e difere da adsorção pelo fato de possuir o sítio ativo previamente ocupado por uma espécie química que deixa o sítio durante o processo. Nesse caso, ocorre a simples troca entre espécies ionizadas de mesmo caráter eletrostático entre o adsorbato e o adsorvente. Para a aplicação das técnicas de adsorção e/ou troca iônica, necessita-se definir o sólido que será utilizado como adsorvente. Nesse contexto, observa-se a resina catiônica Supergel™ SGC650H, caracterizada pelo grupo funcional ácido sulfônico e trocadora o íon H^+ quando em contato com uma espécie carregada positivamente.

A utilização de resinas de troca iônica para remoção de compostos indesejáveis da água, em colunas de leito fixo, vem sendo bastante estudada. Este sistema permite a operação em fluxo contínuo e possibilita a regeneração do leito após sua saturação, características relevantes do processo quando avaliada sua aplicação em escala real. Entretanto, o ajuste das variáveis envolvidas em um sistema de coluna de leito fixo é complexo e exige uma série de testes experimentais. Com isso, surge a importância de se aplicar modelos matemáticos que representem de forma válida o processo de remoção de um determinado componente em coluna e, assim, facilitar o desenvolvimento do estudo sem que seja comprometida a confiabilidade dos resultados.

Algumas variáveis possuem efeito direto no desempenho do tratamento em coluna de leito fixo. A vazão volumétrica, por exemplo, é responsável por controlar o tempo de residência do soluto no leito. Nesse caso, valores elevados induzem um curto tempo de contato, muitas vezes inferior ao necessário para o tratamento. Por outro lado, vazões muito baixas podem aumentar a resistência à transferência de massa externa e desfavorecer o processo. Da mesma forma, a altura do leito afeta diretamente o tempo de residência na coluna, de modo que maiores alturas aumentam o contato da solução com o material. Porém, alturas de leito muito elevadas podem gerar uma elevada queda de pressão, o que afeta de modo negativo a eficiência desta coluna.

Sendo assim, o trabalho em questão busca maximizar a eficiência da coluna de leito fixo na remoção da CIP, de uma solução aquosa, a partir do ajuste das variáveis vazão volumétrica e altura do leito, utilizando análise estatística aliada à modelagem matemática fenomenológica, bem como estudar o processo

de transferência de massa envolvido no sistema. Com isso, visa avaliar a capacidade e o potencial de remoção da CIP de águas residuais a partir da resina SGC650H em coluna de leito fixo.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar a remoção do fármaco ciprofloxacina de uma solução aquosa utilizando uma resina catiônica (SupergelTM SGC650H) empacotada em coluna de leito fixo.

2.2 Objetivos específicos

- Realizar a caracterização física, química e morfológica da resina SGC650H;
- Avaliar o efeito do pH_{inicial} da solução no processo de remoção da CIP;
- Identificar os mecanismos de transferência de massa envolvidos no processo;
- Definir as melhores condições de vazão volumétrica e altura do leito a fim de maximizar a eficiência da coluna de leito fixo, utilizando análise estatística aliada à modelagem matemática fenomenológica.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Recursos hídricos e efluentes

A água é um bem de valor econômico, político e social, essencial para a vida e para a manutenção dos ecossistemas. A vida nas mais diversas formas só é possível a partir dela. Também possui papel fundamental na natureza, onde atua como um agente regulador térmico e é responsável pela manutenção da umidade do ar.

Estatísticas comprovam que 70% da superfície do planeta é constituída de água. Porém, desta quantia somente 2,5% são de água doce, e destes, cerca de 98% está na forma de água subterrânea. Isto significa dizer que a parcela de água facilmente disponível e própria para consumo, a superficial, corresponde à apenas 0,05% do total. O Brasil possui aproximadamente 12% dessa pequena quantia de água doce disponível na superfície terrestre (BRASIL, 2016).

Esse recurso natural é utilizado em larga escala pelo homem em diversas atividades. Na sociedade atual, surgem diariamente novas possibilidades para o uso dos recursos hídricos que além de pessoais, têm grande importância no desenvolvimento de diversas atividades econômicas. Sua finalidade vai desde a água para beber até a água empregada no processo produtivo ou ainda na diluição e transporte de despejos. Todas essas atividades demandam qualidades e quantidades distintas de água e conseqüentemente alteram as características dos recursos hídricos receptores (SOUZA, 2016). A agricultura é a atividade que utiliza maior quantidade da água, em média, no mundo, 67%. Seguida pela indústria com 23% e do abastecimento público com 10% (BRASIL, 2016).

A partir das décadas de 70 e 80, a sociedade passou a dar uma atenção maior ao consumo indevido da água. Isso aconteceu como resposta às ameaças naturais a que estaria sujeita se não mudasse a forma de considerar o uso dos recursos hídricos. Desde então, com o surgimento comissões interministeriais, a qualidade das águas passou a ser avaliada e a minimização dos riscos nas ações humanas tornou-se um comprometimento (MORAES & JORDÃO, 2002). Os maiores impactos causados estão relacionados, inicialmente, ao seu elevado

consumo, que ultrapassa a possibilidade de reabilitação pelo sistema ecológico. Aliado a isso, a qualidade das águas é prejudicada pelo aumento da população, que produz um incremento na industrialização, no uso de agrotóxicos na agricultura e no uso inadequado do solo e da água. Com isso ocorre um aumento na geração de produtos residuais em quantidades maiores do que as que podem ser integradas ao ciclo natural de nutrientes. Esses fatores permitem afirmar que as águas retornam com qualidade inferior aos corpos d'água de que foram retirados, o que prejudica sua qualidade (MORAES & JORDÃO, 2002; ABC, 2010).

Devido ao conjunto destes fatores, a crise hídrica já se faz presente no mundo, e alguns países como o Brasil já enfrentam seu impacto (SABESP, 2015). Para sanar esse problema, a proteção da qualidade da água é respaldada pela Legislação Brasileira, entretanto, a falta de fiscalização e de monitoramento da emissão de efluentes, resíduos e esgotos pode comprometer a disponibilidade de água para as futuras gerações (BRASIL, 2016).

Os principais responsáveis pela contaminação direta dos recursos hídricos são os efluentes industriais. Isso ocorre devido a seus despejos indevidos e sem tratamento prévio eficaz. Como se tratam de matrizes diferentes e muitas vezes complexas, os efluentes necessitam de diversos processos, dependendo de sua característica, aplicados de forma sequencial ou em conjunto para remover e/ou degradar os contaminantes. Dentre as fontes industriais de poluição hídrica, os resíduos da indústria de fármacos vêm se destacando devido a sua elevada demanda de consumo e por apresentar matrizes muito persistentes no meio ambiente. Estudos têm sido realizados sobre a questão da exposição ao risco ambiental dos produtos farmacêuticos e da avaliação do seu real risco ambiental (SANTOS & HOMEM, 2011; GRUNG *et al.*, 2008; LINDBERG *et al.*, 2007).

3.2 Fármacos

A cada ano que passa, a indústria farmacêutica vem crescendo e se consolidando no mercado. Apesar da literatura normalmente não divulgar a produção exata de insumos e medicamentos farmacêuticos, sabe-se que

toneladas de medicamentos são produzidas por ano e aplicadas na medicina humana e veterinária (BILA & DEZOTTI, 2003). Em uma revisão realizada por GIGER (2002), foram encontradas cerca de 100 mil substâncias químicas diferentes na União Europeia, das quais 30 mil são comercializadas em quantidades superiores a uma tonelada por ano.

A ampla utilização de produtos farmacêuticos na aquicultura e na pecuária, na medicina humana e veterinária, bem como sua contínua automedicação sem o devido controle, surgem como os principais motivos do aumento acelerado da utilização de fármacos (BUTH, 2009). Essa aplicação pode ser efetivada de três diferentes formas: tópica (inalação e aplicação na pele), interna (oral), ou parenteral (injeções ou infusões). Após o uso destes, as moléculas são absorvidas pelo organismo, metabolizadas e então excretadas do corpo (BAPTISTUCCI, 2012). Na Figura 3.1 são apresentadas as possíveis rotas do fármaco no ambiente, desde sua geração até seu destino final.

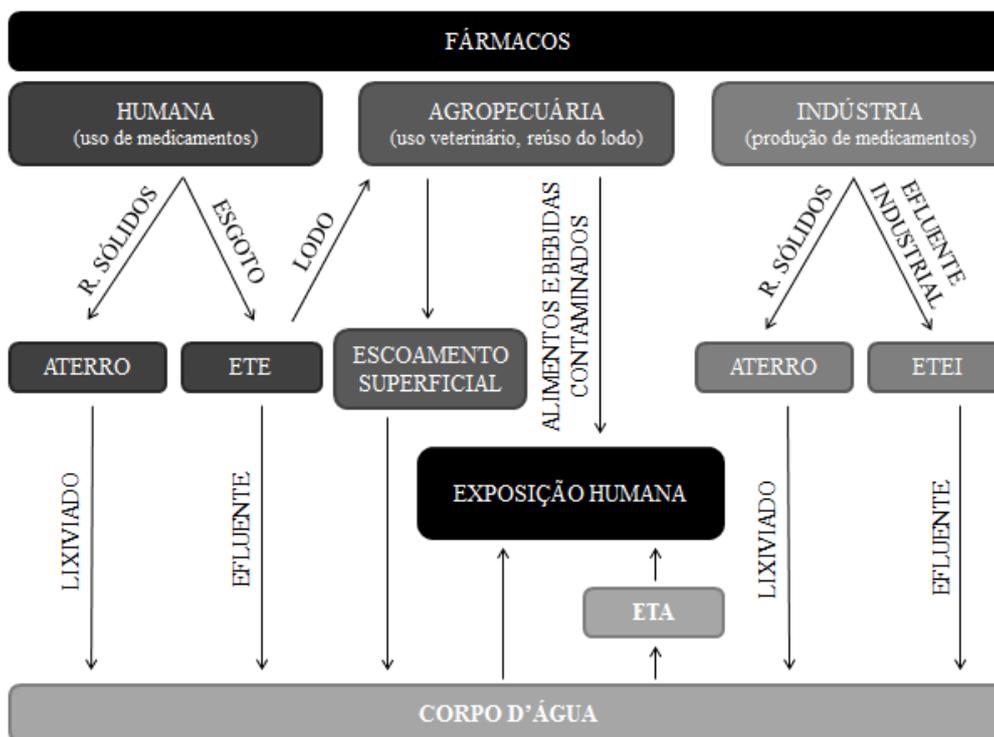


Figura 3.1. Rota do fármaco no ambiente.
 Fonte: Adaptado de BILA & DEZOTTI, 2003.

Tanto pelo efluente gerado na produção quanto pelos rejeitos dos organismos medicados, os fármacos constituem não somente um problema de saúde pública, mas também surgem como potenciais poluidores dos ecossistemas. A presença destes compostos no meio ambiente ocasiona problemas relacionados a processos fisiológicos anormais na reprodução de espécies animais e vegetais, como a perturbação sexual de peixes e a mutagenicidade para diversos organismos vivos (BAGATINI *et al.*, 2009; NOGUEIRA & JARDIM, 1998; WOODLING *et al.*, 2006).

A introdução de substâncias farmacologicamente ativas no ambiente, provindas da excreção humana ou animal, na forma não metabolizada ou como um metabólito ativo, acaba alcançando os corpos hídricos receptores (AMÉRICO *et al.*, 2013). Segundo Mulroy (2001), foi determinado que cerca de 50% a 90% de uma dosagem de fármaco é excretada sem nenhuma alteração e persiste no meio ambiente.

A disposição de resíduos fármacos no meio ambiente tem ganhado atenção da comunidade científica por serem compostos com características de poluentes emergentes, ou seja, com elevado potencial tóxico, porém efeitos pouco conhecidos no meio ambiente. Este tipo de poluente ainda não está nos programas de monitoramento dos órgãos ambientais e de saúde, logo, não possui normativas ou legislações de controle ambiental (RQI, 2016; ZHANG *et al.*, 2009). A resistência à degradação, característica presente nos fármacos, dificulta sua completa e eficiente remoção das estações de tratamento de águas residuais, ou estações de tratamento de esgoto (ETE's). Com isso, é evidente que se o fármaco atingir as águas superficiais, a probabilidade de alcançar as fontes de água potável é grande (GEBHARDT & SCHRODER, 2007; MCARDELL *et al.*, 2003; STUMPF *et al.*, 1999).

Outro ponto importante acerca da exposição ambiental por fármacos é que estes são planejados para que tenham boa estabilidade no meio, o que lhes confere, somado a outras propriedades físico-químicas, uma elevada tendência a bioacumulação. Segundo dados levantados por Sorensen *et al.* (1998), um percentual de 30% dos fármacos desenvolvidos é lipofílico, ou seja, apresenta hidrossolubilidade menor que 10%, sedimentando-se em ambientes aquáticos ou transferindo-se para a fase biótica. Logo, grande parte desses compostos, apesar

de não atingir a população de forma direta, acaba afetando o meio ambiente de outras formas.

A ocorrência de fármacos em cursos d'água constitui ameaça potencial aos organismos aquáticos e à saúde pública. E os esgotos domésticos representam uma importante rota de contaminação dos ambientes aquáticos, devido ao fato de que apenas um pequeno grupo de tais compostos é removido satisfatoriamente nos sistemas de tratamento de esgoto ditos convencionais, que empregam processos biológicos (AQUINO *et al.*, 2013).

Segundo Andreozzi *et al.* (2004), processos naturais como biodegradação e degradação abiótica são os responsáveis pela eliminação dos fármacos presentes no meio ambiente. Porém, a biodegradação e a degradação abiótica não são totalmente eficazes, pois ainda há uma série de compostos que persistem e acabam sendo lançados diretamente em corpos hídricos. Com isso, alguns produtos farmacêuticos provenientes da indústria, de efluentes hospitalares e domésticos, acabam não sendo completamente removidos em ETE's e chegam aos recursos hídricos, causando uma série de efeitos ecotoxicológicos (VASCONCELOS *et al.*, 2009).

Um grupo de fármacos são os antibióticos, compostos naturais ou sintéticos com capacidade de inibir o crescimento ou causar morte de agentes bacterianos. Os bactericidas são capazes de causar a morte de bactérias, os bacteriostáticos são capazes de inibir o crescimento microbiano. A utilização indevida destes compostos acarreta consequências negativas como o aparecimento de bactérias resistentes (GUIMARÃES *et al.*, 2010). Quando ingeridos, os antibióticos alcançam a corrente sanguínea e parte do que foi ingerido faz ligações protéicas. A fração livre do antibiótico mantém sua atividade antibacteriana. A eliminação desses compostos pelo organismo é realizada por meio dos rins e do fígado, e algumas também pelo pulmão, trato gastrointestinal ou pela pele. As substâncias não absorvidas são eliminadas pelas fezes e/ou urina (ANVISA, 2015). Possuem característica de persistência e cumulatividade no meio. Isso significa que eles podem se acumular no solo após a sua deposição e depois disso migrar para ambientes aquáticos a partir de processos como a lixiviação alcançando, assim, os aquíferos (NUNES, 2010).

Muitos antibióticos utilizados na indústria são fracamente absorvidos no intestino, o que resulta em uma excreção de cerca de 30-90% do composto na sua forma original (SARMAH *et al.*, 2006). Com isso, uma vez que o antibiótico é inserido no ambiente, sua presença em solos e águas podem induzir resistências bacterianas em patógenos, destruir microorganismos, e quebrar comunidade microbiana na natureza, e até mesmo prejudicar os animais e os seres humanos pelas cadeias alimentares (DAUGHTON & TERNES, 1999; SORENSEN *et al.*, 1998).

Estimativas comprovam que aproximadamente 55% de todos os microorganismos apresentam resistência a, pelo menos, um tipo de antibiótico (GIL & MATHIAS, 2005). Ash e Iverson (2004) identificaram bactérias resistentes a um grupo de antibióticos em rios dos EUA, fenômeno que pode ter ocorrido devido à presença desses compostos nos ambientes aquáticos, mesmo em baixas concentrações.

3.2.1 Ciprofloxacina (CIP)

A ciprofloxacina (CIP) é um antibiótico desenvolvido na Alemanha pela empresa BAYER AG, e possui fórmula molecular $C_{17}H_{18}FN_3O_3$ e massa molecular $331,4 \text{ g mol}^{-1}$. Pertence ao grupo das fluoroquinolonas e é amplamente utilizada em tratamento de infecções urinárias, respiratórias, gastrointestinais e infecções de pele, ossos e articulações. O cloridrato de ciprofloxacina (CIP (HCl)), sal encontrado para a CIP, tem registro no Chemical Abstracts Service (CAS) com o número 86393-32-0, NCM 2933.5919, DCI 5446 e DCB 1463-02-0. É descrito como um pó cristalino amarelo claro, ligeiramente higroscópico. Sua fórmula empírica é $C_{17}H_{18}FN_3O_3 \cdot HCl \cdot H_2O$ e sua massa molecular é de $385,5 \text{ g mol}^{-1}$. O CIP (HCl) é solúvel em água, levemente solúvel em metanol, muito pouco solúvel em etanol e praticamente insolúvel em acetona, diclorometano e em acetato de etila (PATRICK, 1995; TAVARES, 1996). Na Figura 3.2 é apresentada a estrutura molecular da CIP em 2D (a) e 3D (b). Verifica-se que a molécula possui diâmetros longitudinal e lateral de aproximadamente 1,318 nm e 0,803 nm, respectivamente.

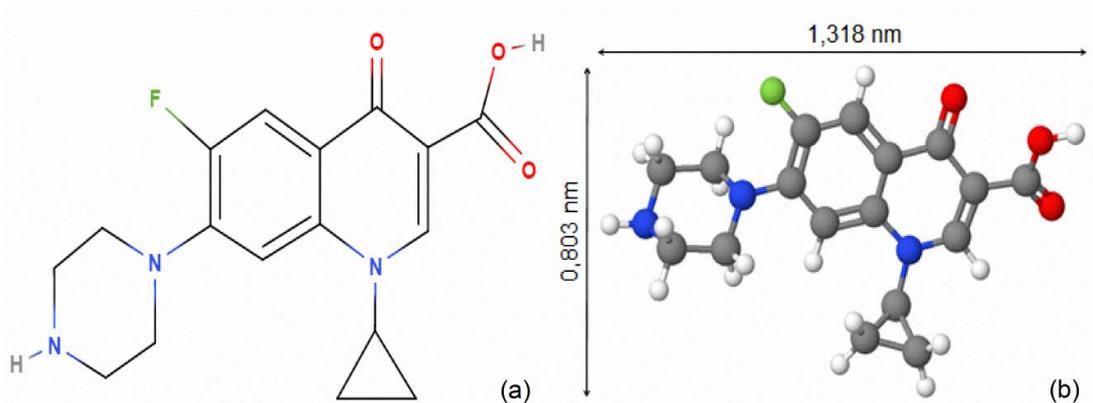


Figura 3.2. Estrutura molecular da CIP em 2D (a) e 3D (b).
 Fonte: Adaptado de MOLVIEW, 2017.

Conforme pode ser observado na Figura 3.3, a CIP possui dois sítios protonados que determinam suas constantes de dissociação (pK_a). O primeiro sítio corresponde à molécula de ácido carboxílico com $pK_{a1} = 5,90$, e o segundo sítio corresponde à um grupo básico da amina terciária com $pK_{a2} = 8,89$ (JALIL *et al.*, 2015). Logo, dependendo da faixa de pH que se encontra a solução de CIP, esta apresenta-se carregada por três espécies diferentes. Isto pode influenciar significativamente na técnica utilizada para a remoção deste composto, como, por exemplo, a capacidade de adsorção e os mecanismos envolvidos no processo.

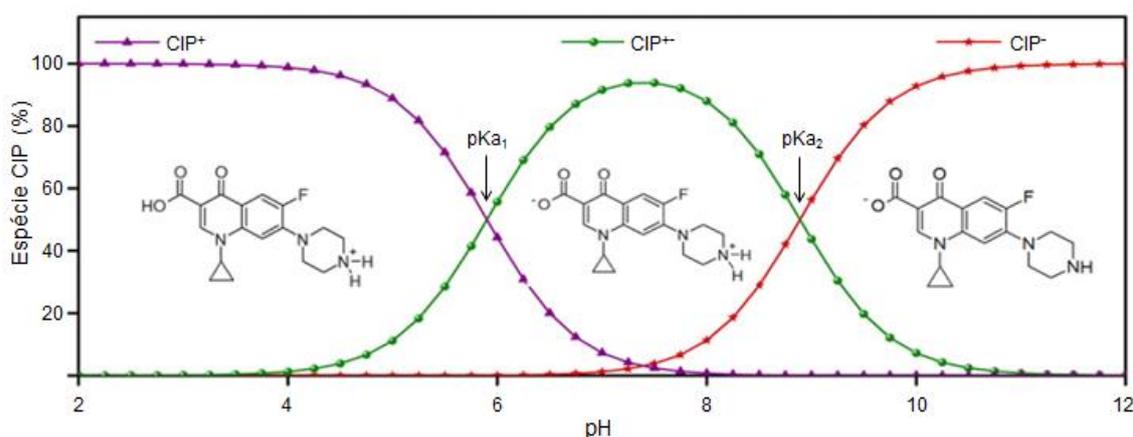


Figura 3.3. Diagrama de especiação da CIP em função do pH da solução.
 Fonte: Adaptado de JALIL *et al.*, 2015.

Outro fator importante a se avaliar é a solubilidade da CIP em função do pH da solução, visto que este parâmetro influencia na alteração da molécula e, com isso, pode facilitar a precipitação do composto. Essa análise é apresentada na

Figura 3.4, em que valores de solubilidade mais baixos foram obtidos na região de pH próxima a 7,5. Isso ocorre devido à molécula apresentar três espécies diferentes nesta gama de pH, entre 5,9 (pK_{a1}) e 8,89 (pK_{a2}), sendo a espécie zwitteriônica¹ a menos solúvel devido a sua carga neutra. Nos valores de pH mais baixos, as espécies CIP^+ solúveis estão presentes e seu percentual diminui gradativamente do pH 3 ao 5,9. Da mesma forma, a CIP tornou-se mais solúvel com o aumento do pH acima de 8,89 devido à presença de espécies CIP^- . O estudo confirma que a CIP é mais solúvel quando a sua molécula comporta-se como um íon (cátion ou ânion), o que só ocorre a um valor de pH diferente de 7,5 (JALIL *et al.*, 2015).

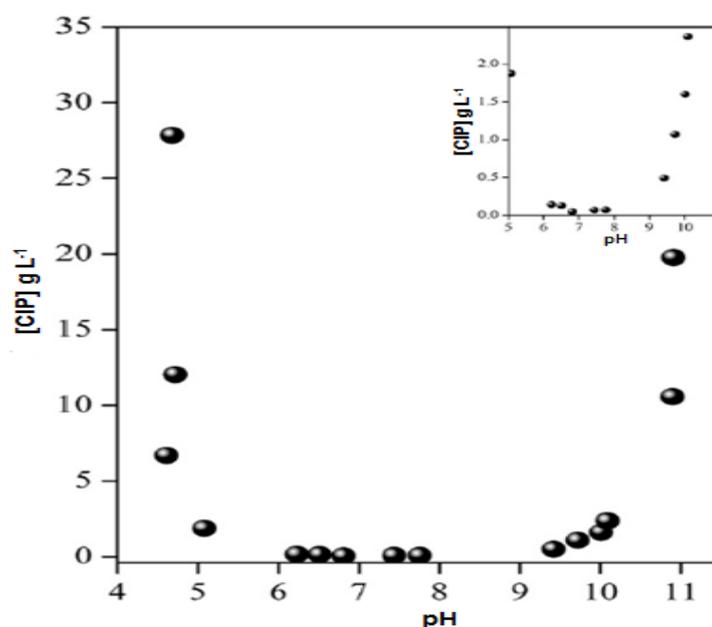


Figura 3.4. Solubilidade da CIP em função do pH.
Fonte: Adaptado de JALIL *et al.*, 2015.

Segundo estudo de Schwabe e Paffrath (2011), no ano de 2010 a CIP foi prescrita na ordem das 18,7 milhões de doses diárias definidas (DDD) na Alemanha, aproximadamente 6,2% a mais que no ano de 2009. Da mesma forma, a CIP aparece como sendo um dos antibióticos mais utilizados no Hospital da Universidade Federal de Santa Maria (HUSM) do Rio Grande do Sul, Brasil. Seu consumo total é estimado em cerca de $6,5 \text{ kg ano}^{-1}$ (MARTINS *et al.*, 2008).

¹ Espécie zwitteriônica: um composto químico eletricamente neutro, mas que possui cargas positivas e negativas em diferentes átomos.

Avaliando o quesito econômico, em novembro de 1999, o valor global anual de vendas CIP ultrapassou 1,3 bilhão de dólares (PICÓ & ANDREU, 2007).

Esse consumo acelerado do fármaco incentivou novos estudos a investigar o seu destino final no ambiente. O Serviço Geológico dos Estados Unidos, na primeira pesquisa nacional de reconhecimento de contaminantes orgânicos emergentes, considerou a CIP como uma das fluoroquinolonas mais frequentemente encontradas no meio ambiente (KOLPIN *et al.*, 2002). Na China, concentrações de CIP na faixa de 110 a 130 ng L⁻¹ foram medidas na corrente principal do Rio Haihe (LUO *et al.*, 2011). Em uma análise realizada a partir de efluentes de uma indústria farmacêutica da Índia, foram detectadas concentrações de CIP entre 28 e 31 mg L⁻¹, valores estes, que excedem mais de mil vezes a toxicidade para algumas bactérias (LARSSON *et al.*, 2007).

Os principais impactos ecológicos causados por antibióticos sintéticos, como a CIP, estão relacionados com sua capacidade de inibir processos ecológicos essenciais mediados por microorganismos, como regeneração de nutrientes, ciclos de carbono e nutrientes e degradação de poluentes (REGINATO & LEAL, 2010). Segundo Lapworth *et al.* (2012), a presença de antibióticos como a CIP em ambientes pode causar sérios danos ao ecossistema e à saúde humana pela indução de crescimento de bactérias resistentes aos antibióticos, mesmo em baixa concentração.

Devido aos efeitos tóxicos que provoca e sua alta estabilidade, a CIP demonstra ser um dos antibióticos mais prejudiciais ao meio ambiente. Por isso, é imprescindível que ela não persista no ambiente e não seja descartada sem tratamento prévio eficiente, razão pela qual a sua remoção tem sido objeto de estudo por diferentes técnicas.

3.3 Legislação

Segundo a NBR 10004/2004, que classifica os resíduos sólidos, provenientes de fármacos são considerados como Resíduos Classe I (Perigosos). Nesse grupo, os resíduos apresentam risco à saúde pública e/ou ao meio ambiente, e caracterizam-se por ter uma ou mais das seguintes propriedades:

inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade (ABNT, 2004).

A legislação responsável pelos resíduos hospitalares no Brasil não é específica no que diz respeito aos antibióticos. Encontra-se apenas nas resoluções nº 358 e nº430 do Conselho Nacional de Meio Ambiente e RDC nº 306 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária, que os efluentes hospitalares líquidos, para serem lançados na rede pública de esgoto ou em corpo receptor, devem atender às diretrizes estabelecidas pelos órgãos ambientais, gestores de recursos hídricos e de saneamento (ANVISA, 2004; CONAMA, 2005; CONAMA, 2011). Porém, não existem parâmetros a serem obedecidos, logo, há uma deficiência quanto às normas ambientais e isso deveria ser revisto pelos órgãos.

Por se tratarem de poluentes emergentes e terem seus efeitos ainda pouco conhecidos quando dispostos no meio, os resíduos fármacos não se incluem em programas de monitoramento dos órgãos ambientais e, logo, não existem legislações específicas para o seu controle. Portanto, pelos perigos que a negligência no tratamento dos resíduos farmacêuticos apresenta, percebe-se que existe uma grande lacuna na legislação ambiental, a qual deveria, no mínimo, estabelecer limites máximos de concentração de fármacos para o seu lançamento (ZHANG *et al.*, 2009; RQI, 2016).

3.4 Tratamento de efluentes contendo fármacos

Atualmente, o processo de tratamento de efluentes aplicado nas indústrias farmacêuticas é feito a partir de um tratamento físico-químico com posterior tratamento biológico. Primeiramente, acontece a remoção de sólidos em suspensão e materiais coloidais por processos físicos, como sedimentação, filtração, e químicos como coagulação e floculação. Neste processo os contaminantes não são eliminados, e sim, permanecem na fase sólida do efluente. Na segunda etapa, a matéria orgânica presente é degradada, servindo de substrato para o crescimento dos microorganismos utilizados, que podem ser aeróbios ou anaeróbios (BAPTISTUCCI, 2012). Como pode ser observado, na

maioria dos casos o fármaco acaba não sendo eliminado do efluente e lançado de forma indevida ao corpo receptor.

Outra forma de contaminação provém do medicamento que acaba sendo eliminado pelo organismo e atinge as redes de coleta de esgoto. Nesse caso, as estações de tratamento de esgoto (ETE's) normalmente empregam processos biológicos como principal tecnologia e, em poucos casos, utilizam técnicas complementares de tratamento. Dessa forma, as unidades da ETE's são projetadas para reduzir a carga de poluentes orgânicos e, eventualmente, nutrientes e microrganismos patogênicos, não objetivando especificamente a remoção de fármacos presentes no esgoto sanitário. Qualquer remoção desses compostos que possa ocorrer é fortuita e inerente ao processo de tratamento (USEPA, 2009). Conhecer as características dos microcontaminantes como os fármacos é de fundamental importância para a melhor avaliação dos mecanismos de degradação e transporte que ocorrem durante o tratamento de esgoto (SUÁREZ *et al.*, 2008). Porém, isso normalmente não é levado em consideração e, muitas vezes, por falta de estudo são empregados mecanismos ineficientes de tratamento.

Os tratamentos convencionais normalmente utilizados não são eficientes para a total remoção de fármacos, e com isso, grande parte é descartada no ambiente de forma indevida (TERNES, 1998; GEBHARDT & SCHRODER, 2007). Lindberg *et al.* (2006) avaliou o comportamento da CIP e de outros fármacos durante o tratamento mecânico, químico e por lodo ativado de esgoto proveniente de ETE's. No estudo, foi apresentado que mais de 70% do montante total de CIP passa através da planta de tratamento como lodo digerido. Na Suíça, a CIP foi detectada com concentrações na faixa de 1,40 a 2,42 mg kg⁻¹ no lodo de esgoto de algumas estações de tratamento de águas residuais (GOLET *et al.*, 2002). Logo, a CIP acaba sendo transferida de uma fase para outra, e não realmente degradada após tratamentos convencionais de águas residuais.

Em uma análise realizada no Hospital Universitário de Santa Maria, observou-se que o tratamento biológico empregado não apresentou remoção significativa do fármaco. Este comportamento pode ser explicado pelo fato da biodegradação da CIP em condições anaeróbicas ser pouco significativa (MARTINS *et al.*, 2008).

Nesse caso, embora a CIP apresente-se em baixas concentrações nos efluentes ou lodos, se eles forem lançados ao meio ambiente sem um tratamento eficaz, sua presença no meio aquático acarretará efeitos prejudiciais na vida aquática, trazendo danos à saúde humana e a ecológica (ONESIOS *et al.*, 2009). Desta forma, buscam-se métodos mais eficientes, capazes de promover a mineralização desses contaminantes, ou pelo menos sua transformação em produtos que não apresentem efeitos adversos ao ambiente. Logo, tratamentos não convencionais surgem como uma alternativa para tentar resolver este problema (MELO *et al.*, 2009; VASCONCELOS *et al.*, 2009).

Na Tabela 3.1 são apresentados alguns estudos de técnicas utilizadas para a remoção da CIP do meio ambiente. Observa-se que o processo de adsorção e/ou troca iônica já vem sendo utilizado como alternativa de tratamento para o fármaco ciprofloxacina. Diversos materiais estão sendo testados como adsorventes e os resultados apontam para uma boa remoção do composto a partir dos processos.

Tabela 3.1. Estudos de técnicas de remoção da CIP do meio ambiente.

Técnicas para remoção da CIP	Referência
Adsorção/Troca Iônica	CARABINEIRO <i>et al.</i> (2011); JALIL <i>et al.</i> (2015); LI <i>et al.</i> (2015); NCIBI & SILLANPAA (2015); PENG <i>et al.</i> (2016a); PENG <i>et al.</i> (2015); PENG <i>et al.</i> (2016b); ZHANG <i>et al.</i> (2011); ZHENG <i>et al.</i> (2015); JIANG <i>et al.</i> (2013); CHANG <i>et al.</i> (2016)
Biodegradação	GIRARDI <i>et al.</i> (2011); ZHANG <i>et al.</i> (2012); MARTINS <i>et al.</i> (2008)
Eletro-Fenton	YAHYA <i>et al.</i> (2014)
Fotocatálise	EL-KEMARY <i>et al.</i> (2010); GAD-ALLAH <i>et al.</i> (2011); HASSANI <i>et al.</i> (2015)
Fotodegradação	STURINI <i>et al.</i> (2012); HADDAD & KUMMERER (2014)
Foto-Fenton	PERINI <i>et al.</i> (2013).
Irradiação com Energia Eletrônica Ionizante	CHO <i>et al.</i> (2014)
Ozonização	BAPTISTUCCI (2012); WITTE <i>et al.</i> (2010)
Sonólise	BEL <i>et al.</i> (2011)

O estudo de Carabineiro *et al.* (2011) determinou a capacidade de adsorção da CIP utilizando carvão ativado, xerogel de carbono e nanotubos de carbono como material adsorvente. As capacidades máximas de adsorção obtidas variaram entre 112-230 mg g⁻¹, seguindo a seguinte ordem: carvão ativado > nanotubos de carbono > xerogel de carbono. Jalil *et al.* (2015) utilizou o mineral montmorillonita como adsorvente e atingiu capacidade de adsorção da CIP de até 330 mg g⁻¹. Valor maior quando comparado com alguns materiais de carbono, caulinita e rectorita, que mostraram capacidades de adsorção de 135 mg g⁻¹, 7,4 mg g⁻¹ e 112 mg g⁻¹, respectivamente.

Cinzas de carvão modificado foram utilizadas para avaliar a adsorção da CIP em solução aquosa. Obteve-se um tempo ótimo de contato de 100 minutos, um aumento da capacidade de adsorção com o aumento da temperatura e com o aumento da concentração inicial do fármaco (ZHANG *et al.*, 2011). Outro estudo, envolvendo a adsorção da CIP a partir do mineral palygorskita, atingiu sua capacidades máximas de adsorção para esse composto de 53 mg g⁻¹ (CHANG *et al.*, 2016).

3.4.1 Adsorção

O processo de adsorção consiste em uma operação unitária que envolve a transferência de massa entre as fases fluida e sólida, em que um componente da fase fluida (adsorbato) é transferido para a superfície de um sólido (adsorvente). O processo ocorre até que o equilíbrio entre as concentrações do adsorbato na solução e no adsorvente seja estabelecido. A partir de um processo de transferência de massa, no qual a força motriz consiste na diferença de potencial químico, o adsorbato desloca-se do seio da fase fluida para interface do sólido adsorvente. Depois de atingir a superfície do sólido, difunde-se da interface para os poros, onde, por fim, ocorre a adsorção nos sítios ativos do material. Por ser um fenômeno de superfície, a adsorção é potencializada para sólidos com grandes áreas superficiais (McCABE *et al.*, 2001; RUTHVEN, 1984).

Existem duas classificações distintas no processo quanto à interação entre o adsorbato e o adsorvente: a adsorção química (quimissorção) e a adsorção

física (fisissorção). Na quimissorção, são formadas ligações químicas entre o adsorvente e adsorbato, em que as forças envolvidas são relativamente superiores às envolvidas no processo de fisissorção. Ainda, este tipo de adsorção acontece somente em monocamadas e o processo é irreversível, devido às alterações na natureza química do adsorbato (MAGDALENA, 2010; DABROWSKI, 2001; RUTHVEN, 1984).

A fisissorção, ou ainda adsorção de van der Waals, é um processo em que são formadas forças intermoleculares de atração relativamente fracas entre as moléculas do sólido e o adsorbato. Neste tipo de adsorção, pode ocorrer a deposição de mais de uma camada sobre a superfície do adsorvente (MAGDALENA, 2010; DABROWSKI, 2001). Como se trata de um processo reversível, a fisissorção possui como vantagem a possibilidade de reutilização dos adsorventes (RUTHVEN, 1984).

Dependendo do sistema e de suas condições, ambos os processos podem ocorrer, de forma simultânea ou alternada. No entanto, por ser um processo endotérmico, a quimissorção usualmente requer energia para que aconteça, enquanto que a fisissorção, por ser um processo exotérmico, é acompanhada por uma diminuição na energia livre de Gibbs e entropia do sistema. Nesses casos, para o desenvolvimento e utilização de processos adsorptivos deve-se considerar o tipo de adsorção predominante, dependendo da necessidade ou não da regeneração do adsorvente em virtude do custo do mesmo (DABROWSKI, 2001).

A adsorção tem se tornado uma alternativa atraente para o tratamento de contaminantes presentes nas águas residuárias, especialmente nos casos em que o adsorvente possui baixo custo e não requer um pré-tratamento antes da aplicação (WANG *et al.*, 2005). Outro fator importante a ser avaliado é a não formação de produtos intermediários, além da dependência exclusiva de fatores físico-químicos, como: área superficial do adsorvente, tamanho da partícula, características estruturais e morfológicas, interação adsorvente/adsorbato, pH, temperatura e tempo de residência (MARIN, 2013).

3.4.2 Troca iônica

Os estudos referentes à troca iônica tiveram suas primeiras observações registradas na literatura, de forma paralela, por Way e por Thompson, em 1850. Esses químicos estudaram a remoção de íons amônio e de potássio dos solos. Suas observações renderam outras tentativas de produção de trocadores inorgânicos mais apropriados para a técnica. Foi somente em torno de 1935 que dois cientistas ingleses, Adam e Holmes, começaram a produzir resinas sintéticas orgânicas para troca iônica, baseadas na polimerização por condensação de fenóis com formaldeído, seguida da adição dos grupos trocadores iônicos (JACKSON, 1986; COLLINS *et al.*, 2006).

O processo de troca iônica, desde seus estudos iniciais, tem sido bastante aplicado para remover íons indesejáveis de águas e efluentes. O tratamento de águas para o abastecimento humano e de efluentes oriundos de diversos tipos de indústrias é uma das várias aplicações deste tipo de processo (COLLINS *et al.*, 2006).

Um sistema de troca iônica é composto por duas fases independentes, sendo uma constituída pela solução e a outra pelo trocador iônico. Nesse processo, ocorre a troca de íons difusíveis no trocador por íons, de mesma carga, presentes na solução. Possui característica reversível e estequiométrica, e o processo ocorre até que o equilíbrio seja estabelecido (BORBA, 2009).

Nos sítios dos trocadores iônicos os íons difusíveis ficam retidos devido à força de van der Waals e às forças eletrostáticas presentes (HELFFERICH, 1962). As interações eletrostáticas entre o grupo funcional e os contra-íons, na resina, são interações de longo alcance e cobrem distâncias maiores do que o raio molecular (JANSEN *et al.*, 1996). Em contrapartida, a força de van der Waals é de curto alcance e sua magnitude diminui rapidamente com a distância (DENBIG, 1971).

O comportamento da troca iônica depende da natureza das espécies iônicas, tais como tamanho, carga e grau de hidratação. Estes fatores influenciam a capacidade de troca iônica, a qual se refere à quantidade total de íons trocáveis (OLIVEIRA, 2008). Por sua vez, a forma iônica dos íons em solução é

influenciada por parâmetros como concentração, pH, força iônica e ainda a presença de outras espécies (VIEIRA, 2008).

Uma avaliação precisa da área superficial disponível no material é de fundamental importância na obtenção de altas capacidades de troca iônica. Quanto maior for a superfície do adsorvente, maior poderá ser a sua capacidade de sorção. Da mesma forma, características como porosidade e diâmetro de poros, na maioria dos casos, viabilizam a utilização de um determinado material como adsorvente. Materiais com maior porosidade apresentam, geralmente, elevada área superficial, e tamanhos elevados de poros influenciam de modo a facilitar o acesso do adsorbato aos sítios ativos. Com isso, materiais porosos são bastante utilizados nos processos de adsorção e troca iônica (BORBA, 2006; SOUZA, 2013).

Apesar do fenômeno de troca iônica assemelhar-se ao de adsorção, pois em ambos os casos, a espécie é extraída por um sólido de uma fase fluida, observa-se uma diferença característica entre os dois fenômenos. Na troca iônica, o processo é estequiométrico, isto é, todo íon que é retirado da solução é substituído por uma quantidade eletricamente equivalente de outra espécie iônica. Já na adsorção, uma espécie, que pode ser um eletrólito ou um não eletrólito, é extraída da solução sem ser substituída por outra espécie, ou seja, o processo é frequentemente não estequiométrico (BARROS *et al.*, 2004; HELFFERICH, 1962).

A troca iônica pode utilizar resinas sintéticas ou zeólitas. Suas principais vantagens são a possibilidade de regeneração dos trocadores iônicos, a alta capacidade de troca das resinas, e a excelente estabilidade física, química e térmica. Também constitui-se de uma técnica de separação altamente seletiva (ERNEST *et al.*, 1997).

3.4.2.1 Resinas de troca iônica

As resinas de troca iônica são constituídas de uma matriz porosa, natural ou sintética, inerte, insolúvel em água e em solventes orgânicos, a qual é ligada, por ligações covalentes, a grupos trocadores iônicos, os quais definem o tipo da

resina e são os responsáveis por receber os íons presentes no fluido (COLLINS *et al.*, 2006).

Resinas trocadoras de íons são polímeros de elevado peso molecular com características de eletrólitos. São sólidos insolúveis em que uma das espécies iônicas, que tanto pode ser um cátion ou um ânion, é um macroíon, não difusível (co-íon), cuja carga se encontra neutralizada pelas cargas opostas de íons relativamente pequenos e difusíveis (contra-íons) (PINTO, 2001). Segundo Helfferich (1962), quando os íons difusíveis da resina são cátions, denomina-se resina catiônica, já quando os íons difusíveis são ânions, denomina-se resina aniônica.

Geralmente, possuem a forma de grânulos esféricos, os quais apresentam uma estrutura densa sem poros aparentes, que são as resinas tipo gel ou também chamadas de microporosas, ou com uma estrutura multicanalizada de poros que são as resinas macroporosas (ANAND *et al.*, 2001). Segundo Pinto (2001), utilizam-se resinas de troca iônica para concentrar microconstituintes a partir da passagem de uma solução diluída contendo o constituinte por uma resina catiônica ou aniônica. Dessa forma ocorre, primeiramente, a fixação deste na resina e, após, a remoção do mesmo a partir de eluição para volumes menores de solução.

Alguns fatores afetam diretamente o desempenho da troca iônica com resinas, como temperatura e pH da solução, peso molecular e intensidade da carga da espécie iônica presente nas fases, geometria da resina de troca iônica, força iônica na solução, tamanho das partículas da resina, natureza do solvente e tempo de contato entre a espécie iônica em solução e na resina (ANAND *et al.*, 2001). Logo, a eficiência do processo de troca iônica está diretamente relacionada à seleção do material utilizado como trocador de íons. Algumas características são desejáveis a esses materiais, como: elevada área superficial, para que se obtenha uma elevada capacidade de remoção; alta seletividade, possibilitando assim a troca iônica de um componente específico mesmo quando se trabalha com uma solução mista de componentes; cinética de transferência de massa favorável, para que a resistência não limite significativamente o processo; insolubilidade, para que as características do trocador iônico sejam preservadas; e baixo custo, para que a aplicação do processo seja viável.

3.4.2.2 Resina Supergel™ SGC650H

A resina Supergel™ SGC650H, fabricada pela empresa Purolite® do Brasil Ltda, apresenta boa capacidade de regeneração, alta estabilidade física, química e térmica, e excelente capacidade de troca iônica. As propriedades da resina estão apresentadas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2. Propriedades da resina Supergel™ SGC650H.

Tipo	Resina catiônica microporosa
Estrutura polimérica	Gel de poliestireno reticulado com divinilbenzeno
Aparência	Grânulos esféricos
Grupo funcional	Ácido sulfônico
Forma iônica	H ⁺
Capacidade total de troca	1,65 meq g ⁻¹
Retenção de umidade	46 – 50 %
Diâmetro médio	650 ± 50 µm
Temperatura limite	120 °C
Faixa de pH	0 – 14
Densidade	1,21 g cm ⁻³
Eluente	HCl (3 – 8%)

Fonte: Adaptado de PUROLITE, 2015.

Observa-se que a resina é composta de grânulos esféricos e possui o grupo funcional ácido sulfônico, em que o íon trocável é o hidrogênio. É capaz de trabalhar em uma ampla faixa de pH e suporta temperaturas de até 120 °C. Na Figura 3.5 é apresentado um esquema da troca iônica que ocorre a partir da utilização da resina SGC650H.

A estequiometria deve ser obedecida em sistemas de troca iônica. Ou seja, se uma resina na forma H⁺ for utilizada para tratar uma solução contendo nitrato de chumbo, dois íons H⁺ são liberados para cada íon Pb⁺² fixado pela resina.

Desta forma, a eletroneutralidade é mantida tanto na solução quanto na resina (BORBA, 2009).

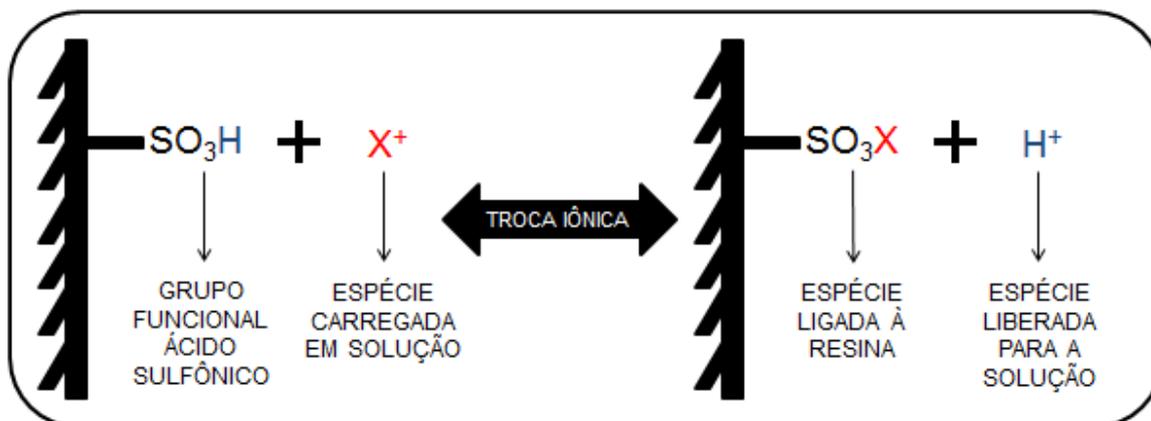


Figura 3.5. Mecanismo de troca iônica na resina SGC650H.

Avaliando a afinidade dos íons com os sítios do trocador iônico, no caso da resina, a força com que um cátion é atraído é proporcional à sua carga e, por consequência, íons de maior carga são mais fortemente atraídos (COVELO *et al.*, 2007). Nos casos em que os cátions possuem mesma carga, a seletividade aumenta com o raio iônico, isso ocorre em função do decréscimo do grau de hidratação, em que quanto maior for o volume do íon, mais fraco será seu campo elétrico na solução e, conseqüentemente, menor o grau de hidratação (OLIVEIRA, 2008).

3.5 Tratamento em coluna de leito fixo

A utilização do processo de separação por adsorção/troca iônica em coluna é uma técnica altamente seletiva e que pode alcançar a remoção completa dos mais variados tipos de componentes de grandes volumes de soluções diluídas (ERNEST *et al.*, 1997).

Basicamente, neste tipo de operação o fluido a ser tratado é colocado em contato com o sólido adsorvente, já empacotado no leito, com uma corrente em fluxo ascendente ou descendente a uma taxa constante (GEANKOPLIS, 1993). Geralmente, utiliza-se o escoamento ascendente do fluido de alimentação devido

ao fato deste minimizar os efeitos de caminhos preferenciais que podem surgir com a aceleração causada pela força da gravidade sobre o fluido (MELO, 2007). Ainda, o fluxo descendente pode provocar a compactação do leito e, conseqüentemente, atribuir uma maior perda de carga ao sistema (MARIN, 2013).

Várias propriedades interferem diretamente na dinâmica do fluxo da solução, tanto características do próprio trocador iônico como forma iônica, capacidade de troca e matriz polimérica, quanto condições operacionais como vazão volumétrica, concentração inicial da solução, temperatura, pH, entre outros (HELFFERICH, 1962).

A vazão volumétrica afeta diretamente o tempo de contato da solução com o material trocador iônico. Avaliar corretamente esse tempo, conhecido como tempo de residência, é fundamental para o projeto de uma coluna (MCKAY & BINNO, 1990). Levando em consideração que a etapa limitante do processo é a transferência de massa no interior da partícula, menores vazões volumétricas aumentam o tempo de contato e conseqüentemente favorecem o sistema. Porém, nos casos em que a etapa limitante do processo é a transferência de massa no filme externo, o coeficiente de transferência é menor para vazões menores devido ao fato de existir uma resistência externa atuando. Neste caso, vazões volumétricas maiores favorecem o sistema. Logo, estes dois efeitos devem ser analisados caso a caso e a vazão deve ser estudada de forma intermediária a estes dois extremos (KO *et al.*, 2000).

Na Figura 3.6 é apresentado um esquema que demonstra a saturação do adsorvente em função do tempo de reação. Como pode ser observado, a análise da operação em leito fixo, com vista ao dimensionamento de colunas de adsorção ou de troca iônica, baseia-se na curva de saturação do adsorvente. O ponto de ruptura, t_b , é definido como o instante em que o soluto começa a ser detectado na saída da coluna ($C_c \approx 5\% C_0$), e o tempo de saturação, t_t , ocorre quando a concentração na saída é a mesma da entrada ($C_d = C_0$). Em uma situação considerada ideal, onde não existem resistências à transferência de massa, a resposta da coluna seria um degrau posicionado em um tempo estequiométrico $t = t_s$.

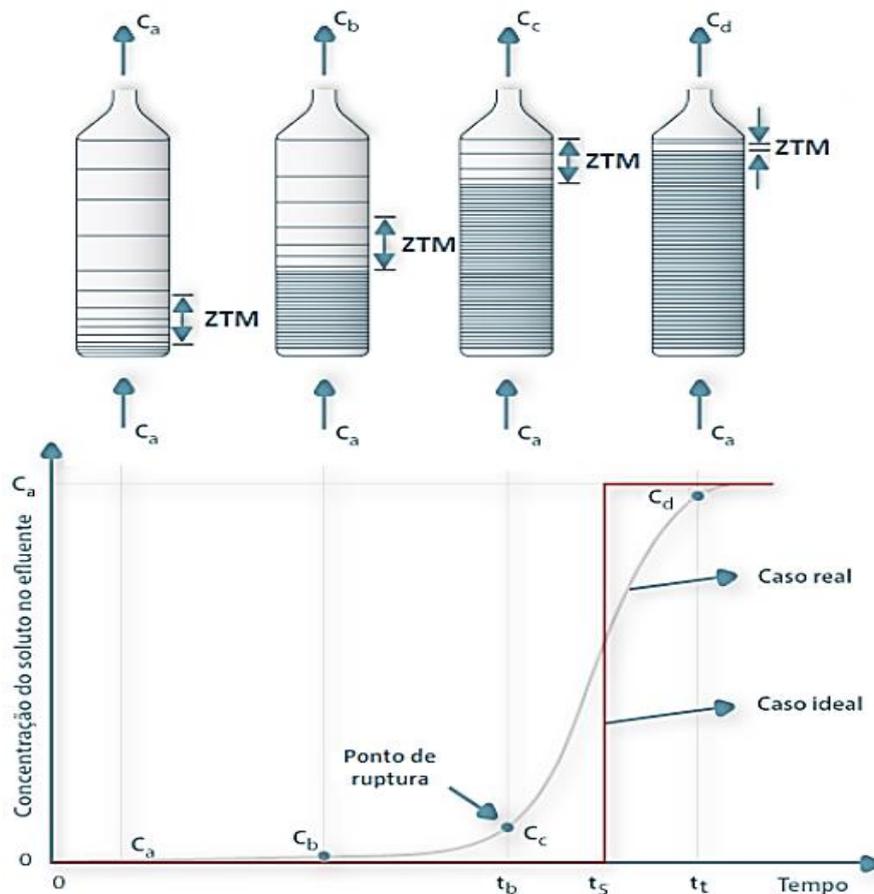


Figura 3.6. Esquema de curva de ruptura em leito fixo.
 Fonte: Adaptado de FEUP, 2016.

A formação de uma zona de transição, conhecida como zona de transferência de massa (ZTM), correspondente à fração do leito que não é utilizada efetivamente no processo de adsorção. Pode ser igualmente definida como a altura não utilizável do leito (H_{UNB}). Esta pode ser obtida a partir das curvas de ruptura experimentais, e compreendida pela área acima da curva entre o ponto de ruptura (t_b) e o ponto de saturação (t_t) (FIORENTIN, 2009; MELO, 2007). Quanto menor a zona de transferência de massa na coluna, mais se aproxima ao caso ideal, e logo, maior a eficiência do sistema.

A concentração máxima permitida na saída da coluna é o que define o ponto de ruptura, ou então, quando o processo deve parar e se trocar o leito. Esse valor é definido de acordo com as legislações vigentes para cada tipo de composto. Quando não há uma legislação referente à concentração máxima permitida de descarte do determinado efluente, assume-se uma porcentagem baseada na concentração inicial ($C_t/C_0 = 0,05$). A saturação completa do

adsorvente é verificada no momento em que a concentração na saída da coluna é a mesma da entrada ($C_t = C_0$). Na prática, uma coluna de adsorção é operada até atingir o ponto de ruptura justamente para atender o limite máximo estipulado na legislação. A partir deste ponto, o fluxo é interrompido e troca-se o adsorvente ou desvia-se o fluxo para uma nova coluna com adsorvente novo (GEANKOPLIS, 1993; FIORENTIN, 2009). Adsorventes possuem capacidade finita para a remoção de poluentes, logo é necessário que se faça a sua regeneração ou eliminação após o uso (ZHENG *et al.*, 2015).

Para que um projeto seja eficiente, o aumento de escala e a otimização de processos de adsorção de leito fixo exigem o desenvolvimento de modelos matemáticos capazes de simular com sucesso o comportamento da curva experimental das unidades de adsorção (GUTSCHE & BUNKE, 2008). Logo, a simulação matemática em coluna de leito fixo, considerando todos os fenômenos de transporte envolvidos, se faz necessária para obter uma melhor compreensão do comportamento de novos adsorventes durante os ciclos de adsorção/dessorção e para fins de otimização (SHAFEEYAN *et al.*, 2014).

3.6 Modelagem matemática

A modelagem matemática e a simulação computacional são recursos indispensáveis no desenvolvimento e estudo dos mais diversos processos (MARIN, 2013). Quando utilizadas de forma adequada, essas ferramentas auxiliam na identificação dos mecanismos envolvidos, na análise e interpretação de dados experimentais, na predição de respostas a mudanças de condições de operação e na otimização dos processos em função de suas variáveis (VOLESKY, 2001).

Com isso, o principal objetivo da modelagem matemática aliada à simulação é a previsão da dinâmica de sorção com base em parâmetros distintos obtidos experimentalmente e/ou teoricamente sobre cada etapa do processo. Este procedimento resulta em um significativo aumento da eficiência do processo de projeto e possibilita o aumento de escala, em que as operações em escala piloto e de bancada mais demoradas podem ser evitadas (GUTSCHE & BUNKE, 2008).

3.6.1 Modelagem em coluna de leito fixo

A dinâmica de adsorção/troca iônica em coluna de leito fixo é representada a partir de equações de modelos matemáticos, que levam em conta o equilíbrio termodinâmico e a transferência de massa que ocorre no processo. As curvas de ruptura obtidas pelo modelo permitem avaliar o perfil de concentração de uma espécie na saída da coluna em relação ao tempo. Nesse caso, pensando em condições ideais, tem-se um perfil com aspecto de degrau, já para condições reais, obtêm-se um perfil sigmoïdal (BORBA *et al.*, 2009).

Um modelo preditivo, que utiliza dados de equilíbrio estabelecidos de forma independente e parâmetros cinéticos, pode proporcionar um método de estimar a capacidade dinâmica da coluna sem uma experimentação extensiva (SHAFEEYAN *et al.*, 2014). Dessa forma, com uma quantidade menor de experimentos, obtêm-se resultados satisfatórios para a correta representação do processo.

Para que isso seja possível, a construção de um modelo matemático que represente a dinâmica de adsorção/troca iônica em coluna de leito fixo requer um balanço de massa na fase líquida, equações que representem apropriadamente dos dados de equilíbrio e equações que representem os efeitos de transferência de massa que ocorrem no processo (BORBA, 2009).

3.6.2 Balanço de massa na fase líquida

As partículas do trocador iônico, quando empacotadas em uma coluna, formam um leito, onde ocorre a transferência de massa entre as fases líquida e sólida. A distribuição de um componente nas fases é obtida pelo balanço de massa em um elemento de volume do leito ($A_s \Delta z$). Se considerada desprezível a dispersão radial ao longo da coluna, têm-se apenas duas variáveis independentes, o tempo (t) e o comprimento do leito (z) (BORBA, 2009).

Se for considerado o elemento de volume do leito ($A_s \Delta z$), o balanço de massa na fase líquida para um determinado componente A é representado pela Equação (3.1).

$$\left[\begin{array}{c} \text{Vazão mássica que} \\ \text{ENTRA no elemento de} \\ \text{volume } A_S \Delta z \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} \text{Vazão mássica que} \\ \text{SAI do elemento de} \\ \text{volume } A_S \Delta z \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} \text{Taxa de ACÚMULO de} \\ \text{massa no elemento} \\ \text{de volume } A_S \Delta z \end{array} \right] \quad (3.1)$$

Em que a vazão mássica do componente A que entra no elemento de volume $A_S \Delta z$ (N_{A_z}) é dada pela seguinte equação:

$$N_{A_z} = \varepsilon_L A_S (u_0 C_A - D_{ax} \frac{\partial C_A}{\partial z}) \Big|_{z,t} \quad (3.2)$$

Sendo ε_L a porosidade do leito, A_S a área da seção transversal do leito (cm^2), u_0 a velocidade intersticial da solução no leito (cm min^{-1}), C_A a concentração da espécie A na solução (mg L^{-1}), D_{ax} o coeficiente de dispersão axial ($\text{cm}^2 \text{min}^{-1}$).

A vazão mássica do componente A que sai do elemento de volume $A_S \Delta z$ ($N_{A_{z+\Delta z}}$) é dada pela seguinte equação:

$$N_{A_{z+\Delta z}} = \varepsilon_L A_S (u_0 C_A - D_{ax} \frac{\partial C_A}{\partial z}) \Big|_{z+\Delta z,t} \quad (3.3)$$

E a taxa de acúmulo de massa do componente A no elemento de volume $A_S \Delta z$ é dada pela seguinte equação:

$$A_S \Delta z (\varepsilon_L \frac{\partial C_A}{\partial t} + \rho_L \frac{\partial q_A}{\partial t}) \Big|_{z,t} \quad (3.4)$$

Sendo ρ_L a densidade do leito (g cm^{-3}) e q_A a concentração da espécie A na fase sólida (mg g^{-1}).

Substituindo as Equações (3.2), (3.3) e (3.4) na Equação (3.1), chega-se a Equação (3.5):

$$\varepsilon_L A_S (u_0 C_A - D_{ax} \frac{\partial C_A}{\partial z}) \Big|_{z,t} - \varepsilon_L A_S (u_0 C_A - D_{ax} \frac{\partial C_A}{\partial z}) \Big|_{z+\Delta z,t} = A_S \Delta z (\varepsilon_L \frac{\partial C_A}{\partial t} + \rho_L \frac{\partial q_A}{\partial t}) \Big|_{z,t} \quad (3.5)$$

Reescrevendo a equação anterior, obtêm-se a Equação (3.6).

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} \Big|_z + \frac{\rho_L}{\varepsilon_L} \frac{\partial q_A}{\partial t} \Big|_z = \frac{D_{ax} \frac{\partial C_A}{\partial z} \Big|_{z+\Delta z,t} - D_{ax} \frac{\partial C_A}{\partial z} \Big|_{z,t}}{\Delta z} - \frac{u_0 C_A \Big|_{z+\Delta z,t} - u_0 C_A \Big|_{z,t}}{\Delta z} \quad (3.6)$$

Considerando que a velocidade intersticial e o coeficiente de dispersão axial são constantes ao longo da coluna, no limite, quando Δz tende a zero, o balanço de massa na fase líquida fica representado pela Equação (3.7).

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \frac{\rho_L}{\varepsilon_L} \frac{\partial q_A}{\partial t} + u_0 \frac{\partial C_A}{\partial z} - D_{ax} \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} = 0 \quad (3.7)$$

A Equação (3.7) é uma equação diferencial parcial de segunda ordem, em que o primeiro e o segundo termos representam a taxa de acúmulo do componente A na solução e na fase sólida, respectivamente. O terceiro e o quarto termos representam, respectivamente, a transferência de massa no leito devido aos efeitos convectivos e difusivos.

3.6.3 Modelos cinéticos

Avaliar a cinética de adsorção é de fundamental importância para a escolha das melhores condições de funcionamento para o processo em escala industrial. O estudo da cinética de adsorção permite obter a taxa de transferência de massa da solução para o adsorvente e, conseqüentemente, controlar o tempo de residência necessário para que ocorra a adsorção desejada. Esta taxa é importante na concepção do sistema de adsorção e pode ser calculada a partir do estudo cinético (YAGUB *et al.*, 2014).

As equações que representam a cinética de adsorção são funções matemáticas que descrevem a taxa de variação da concentração de uma determinada espécie na fase sólida, em função do tempo (BORBA, 2009). Estas equações representam a etapa controladora do processo de transferência de massa. Normalmente, a resistência no filme externo e a resistência na fase sólida prevalecem (JENA *et al.*, 2004). Dependendo do sistema e de suas condições, uma das resistências pode controlar a transferência de massa, ou até as duas podem ser consideradas de forma simultânea. Ainda existe a possibilidade de uma terceira etapa controlar o processo, considerada como reação de troca iônica (BORBA, 2009). Dessa forma, pode-se ter diferentes equações da taxa para representar a transferência de massa em um sistema de adsorção (MARIN, 2013). A seguir, são apresentadas as equações que controlam a taxa de transferência de massa de um determinado composto da fase líquida para a fase sólida.

3.6.3.1 Difusão no filme externo

A resistência à transferência de massa externa está associada com a existência de uma subcamada laminar em torno das partículas de adsorvente, chamada de "filme". A transferência de massa do soluto através da película de líquido externo é descrita como uma difusão unidimensional numa camada plana, em que a força motriz é um gradiente de concentração localizado entre uma região muito próxima da superfície externa do adsorvente e o seio da solução (RUTHVEN, 1984; HINES & MADDOX, 1985).

A taxa de transferência de massa de uma espécie *A* no filme externo é dada pela Equação (3.8):

$$\frac{dq_A}{dt} = \frac{K_F \varepsilon_L}{\rho_L} (C_A - C_A^*) \quad (3.8)$$

Sendo K_F o coeficiente de transferência de massa no filme (min^{-1}) e C_A^* a concentração da espécie *A* na fase líquida na interface líquido-sólido (mg L^{-1})

Quando a resistência externa é considerada como a etapa limitante do processo de transferência de massa em um único processo de adsorção, a concentração da espécie A na fase líquida na interface líquido-sólido (C_A^*) é relacionada com um modelo de equilíbrio isotérmico em que a concentração da espécie A no sólido é uniforme, ou seja, não é considerado perfil de concentração dentro de partículas adsorventes.

3.6.3.2 Difusão na partícula

A partícula de um trocador iônico pode ter uma estrutura de poros bidispersos (macroporos e microporos). Assim, pode-se dizer que existem duas resistências à transferência de massa, nos macroporos e nos microporos da partícula. Em casos como este, a taxa de adsorção pode ser controlada pela difusão nos microporos, nos macroporos ou ainda pela combinação de ambos. Para avaliar esse mecanismo, são necessárias equações que representam a taxa de transferência de massa nos macroporos e nos microporos, obtidas a partir de um balanço de massa na fase sólida (BORBA, 2009). Logo, para a difusão nos macroporos (Equação (3.9)) e nos microporos (Equação (3.10)), tem-se, respectivamente:

$$\varepsilon_p \frac{\partial C_A}{\partial t} + \rho_p (1 - \varepsilon_p) \frac{\partial q_A}{\partial t} = \varepsilon_p D_{MAC} \left(\frac{\partial^2 C_{A_{MAC}}}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_{A_{MAC}}}{\partial r} \right) \quad (3.9)$$

$$\frac{\partial q_A}{\partial t} = D_{MIC} \left(\frac{\partial^2 q_A}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial q_A}{\partial r} \right) \quad (3.10)$$

Sendo ε_p a porosidade da partícula, ρ_p a densidade da partícula (g cm^{-3}), $C_{A_{MAC}}$ a concentração da espécie A nos macroporos da partícula (mg L^{-1}), D_{MAC} a difusividade efetiva nos macroporos ($\text{cm}^2 \text{min}^{-1}$) e D_{MIC} a difusividade efetiva nos microporos ($\text{cm}^2 \text{min}^{-1}$).

Se for considerada uma superfície homogênea, a descrição da difusão intrapartícula no sólido poroso é representada a partir da Lei de Fick (Equação (3.11)).

$$\frac{\partial q_A}{\partial t} = D_{ef} \left(\frac{\partial^2 q_A}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q_A}{\partial r} \right) \quad (3.11)$$

Sendo D_{ef} o coeficiente de difusão efetivo ($\text{cm}^2 \text{min}^{-1}$).

A fim de se obter uma solução simplificada para estas equações, utiliza-se uma expressão cinética proposta por Glueckauf e Coates (1947), representada pela Equação (3.12).

$$\frac{dq_A}{dt} = -K_S (q_A - q_A^*) \quad (3.12)$$

Sendo K_S o coeficiente de transferência de massa no sólido (min^{-1}) e q_A^* a concentração da espécie A na fase sólida na interface líquido-sólido (mg g^{-1}).

3.6.3.3 Adsorção na superfície

Bohart e Adams (1920) sugeriram uma possível simplificação para a adsorção da espécie A nos sítios ativos do adsorvente, apresentada na Equação (3.13). Neste modelo assume-se que os efeitos de transferência de massa devido à dispersão axial são negligenciáveis e que a taxa de adsorção é proporcional à capacidade residual do adsorvente e à concentração das espécies adsorvidas. Considera-se ainda, que a capacidade de remoção do soluto não depende da concentração do soluto na fase líquida. Porém, esta consideração é muito restritiva, visto que a maioria dos adsorventes não tem este comportamento.

$$\frac{dq_A}{dt} = k_a C_A (q_A^* - q_A) \quad (3.13)$$

Sendo k_a a constante cinética de adsorção ($L\ mg^{-1}\ min^{-1}$).

De forma mais completa, o mecanismo de adsorção nos sítios ativos do adsorvente pode ser representado por um modelo que segue uma cinética de adsorção/dessorção de Langmuir, como pode ser observado na Equação (3.14), proposta por Thomas (1944). O primeiro termo representa a taxa de adsorção, que é proporcional ao produto das concentrações dos sítios vazios no adsorvente e a concentração do soluto na fase fluida, e o segundo termo representa a taxa de dessorção, que é de primeira ordem em relação à concentração do soluto adsorvido (MARIN, 2013).

$$\frac{dq_A}{dt} = k_a C_A (q_{máx} - q_A) - k_d q_A \quad (3.14)$$

Sendo k_d a constante cinética de dessorção (min^{-1}) e $q_{máx}$ a capacidade máxima de adsorção de Langmuir ($mg\ g^{-1}$).

A constante cinética de dessorção pode ser obtida pela relação entre a constante cinética de adsorção e a constante de afinidade de Langmuir (b_L), conforme pode ser observado na Equação (3.15).

$$k_d = \frac{k_a}{b_L} \quad (3.15)$$

Sendo b_L a constante de afinidade de Langmuir ($L\ mg^{-1}$).

Tanto b_L quanto $q_{máx}$ são obtidos a partir do ajuste da isoterma de Langmuir aos dados experimentais de equilíbrio.

3.6.4 Modelos de equilíbrio

Avaliar a quantidade da espécie A que pode ser acumulada ou retirada da superfície de um determinado adsorvente é algo de fundamental importância em

sistemas adsorptivos. Essa avaliação pode ser expressa pela quantidade adsorvida da substância por massa de adsorvente, em função da concentração do adsorbato. A partir de dados de equilíbrio, obtidos com o auxílio de isothermas de adsorção, pode-se obter essas relevantes informações (VALENCIA, 2007; GIMBERT *et al.*, 2008).

O equilíbrio de adsorção relaciona gráficos da quantidade de soluto na fase sólida com a concentração de soluto que permanece em solução a uma determinada temperatura (McCABE *et al.*, 2001). Esses gráficos são denominados isothermas de equilíbrio e apresentam a capacidade total de adsorção de um material para um determinado soluto em condições experimentais específicas. A partir do perfil gerado pela isoterma, pode-se concluir se um processo é ou não favorável (MARIN, 2013). Perfis típicos de isothermas são apresentados na Figura 3.7.

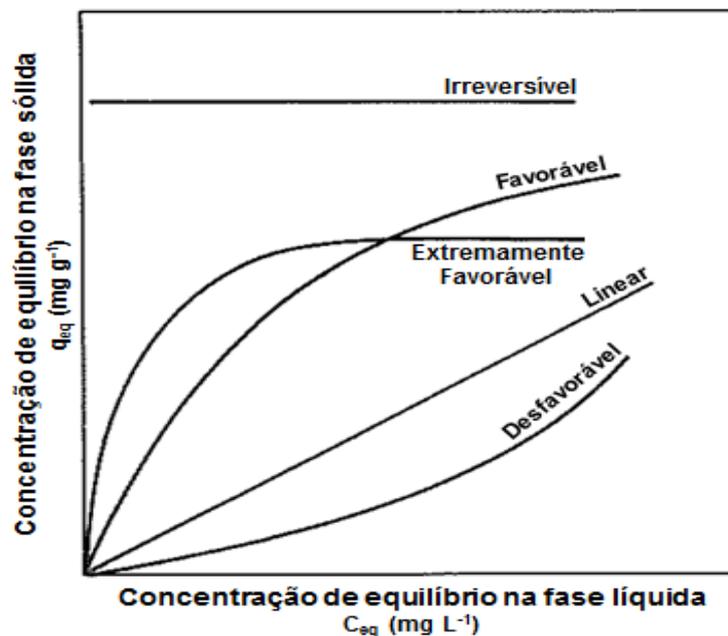


Figura 3.7. Perfis típicos das isothermas de equilíbrio de adsorção.
Fonte: Adaptado de McCABE *et al.*, 2001.

Isothermas que apresentam formato côncavo para baixo indicam comportamento favorável à remoção do soluto, isso porque com baixas concentrações de soluto obtém-se uma boa concentração de adsorbato no sólido. Já a forma côncava para cima de isothermas indica um comportamento não

favorável, pois são necessárias altas concentrações de soluto para se obter baixas concentrações de adsorbato no sólido. A isoterma linear indica que a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do fluido, não sendo possível a identificação da capacidade máxima de adsorção. A isoterma irreversível indica que a quantidade de adsorbato no sólido é constante e independe das concentrações de soluto até valores muito baixos (McCABE *et al.*, 2001).

De acordo com Teixeira *et al.* (2001), o perfil da isoterma é função da porosidade do sólido adsorvente. Logo, outra classificação, que avalia as isotermas de acordo com a distribuição de poros do material adsorvente, é apresentada pela IUPAC (2015). Na Figura 3.8 são apresentados os oito tipos de isotermas.

As isotermas do Tipo I são características de sólidos microporosos com superfícies externas relativamente pequenas, em que a Tipo Ia é dada por materiais com poros de tamanho inferior a 1 nm, e a isoterma do Tipo Ib é encontrada em materiais que possuem tamanho de poro numa gama mais larga ($1 \text{ nm} \leq D_p \leq 2,5 \text{ nm}$). As isotermas do Tipo II e III são características de sólidos não porosos ou macroporosos. O formato Tipo II é resultado da adsorção monocamada-multicamada irrestrita até P/P_0 elevado. No caso de uma isoterma do Tipo III, as interações adsorvente-adsorbato são relativamente fracas. Nesse caso, a quantidade adsorvida permanece finita à pressão de saturação ($P/P_0 = 1$) (IUPAC, 2015).

As isotermas do Tipo IV são dadas por adsorventes mesoporosos. Nesse caso, o comportamento de adsorção é determinado pelas interações adsorvente-adsorbato e também pelas interações entre as moléculas no estado condensado. Uma característica típica das isotermas de Tipo IV é um platô de saturação final, de comprimento variável. No caso de uma isoterma do Tipo IVa, a condensação capilar é acompanhada por histerese, que ocorre pelo fato da largura dos poros exceder uma determinada largura crítica. Com adsorventes com mesoporos de menor largura, observam-se isotermas completamente reversíveis, do Tipo IVb. Na gama P/P_0 baixa, a forma isotérmica do Tipo V é muito semelhante à do Tipo III, o que pode ser atribuído a interações adsorvente-adsorbato relativamente fracas. Porém a P/P_0 superior, observa-se a presença de histerese característica de material poroso. As isotermas do Tipo VI são raramente encontradas e

representam a adsorção multicamada numa superfície não porosa altamente uniforme (IUPAC, 2015).

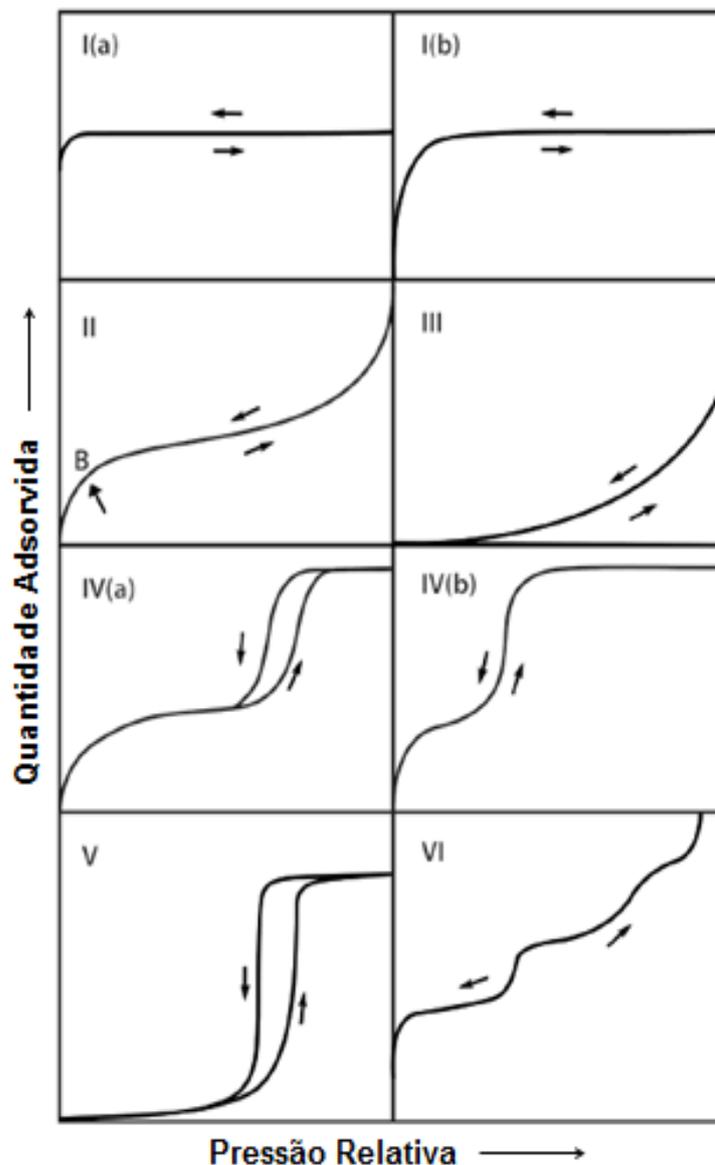


Figura 3.8. Classificação IUPAC dos tipos de isotermas de adsorção.
 Fonte: Adaptado de IUPAC, 2015.

Dentro das análises dos tipos de isotermas, verifica-se, em alguns casos, a presença de histerese. Esse fenômeno é definido como a diferença existente entre as duas curvas, em que a isoterma de dessorção não se sobrepõe à de adsorção. A intensidade da histerese varia em função de fatores como natureza do material, mudanças físicas que ele sofre durante a hidratação ou desidratação, velocidade de dessorção, temperatura, entre outros (RIBEIRO & SERAVALLI,

2007). A classificação dos tipos de histerese, de acordo com suas características específicas, é apresentada na Figura 3.9.

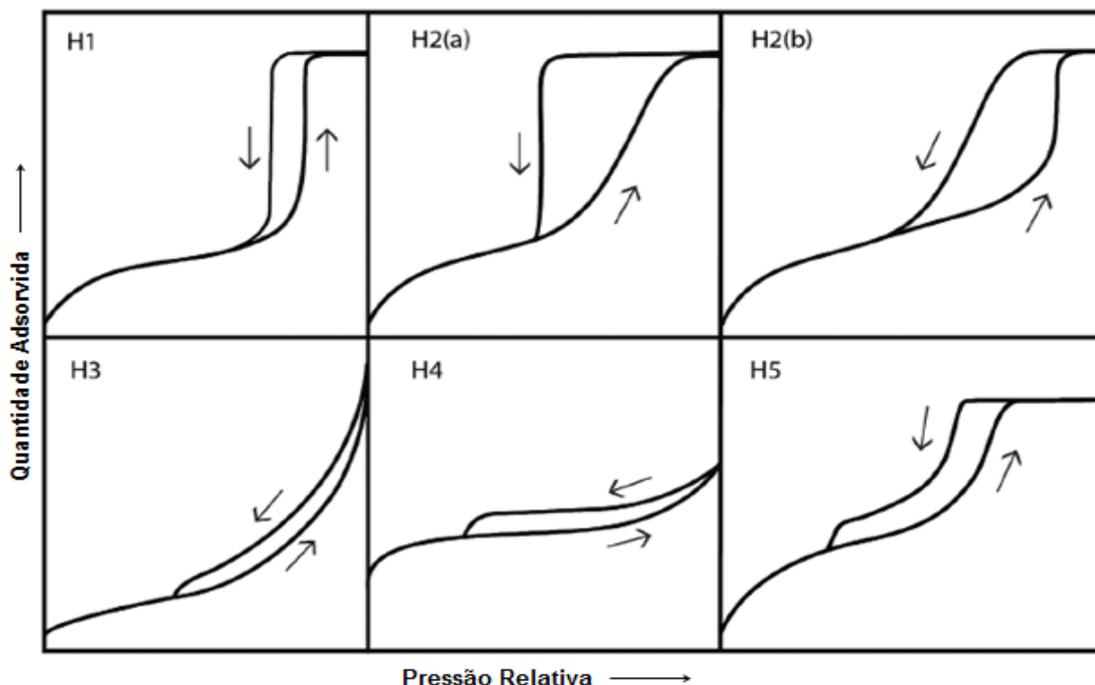


Figura 3.9. Classificação IUPAC dos tipos de ciclos de histerese.
Fonte: Adaptado de IUPAC, 2015.

A histerese do Tipo H1 é encontrada em materiais mesoporosos conhecidos, constituídos por aglomerados ou por compactos de esferas uniformes em arranjos bastante regulares e, por conseguinte, com distribuições estreitas de tamanho de poro. Os ciclos de histerese do Tipo H2 são dados por estruturas de poros mais complexas, nas quais os efeitos de rede são importantes. A forma de dessorção muito íngreme, característica das histereses do Tipo H2a, pode ser atribuída ao bloqueio de poros ou à evaporação induzida por cavitação. As histereses do Tipo H2b também estão associadas com o bloqueio de poros, porém, nesse caso, a distribuição do tamanho da largura do pescoço é maior (IUPAC, 2015).

Existem dois fatores que identificam a histerese do Tipo H3. O primeiro refere-se ao fato de que ramo de adsorção se assemelha a uma isoterma de Tipo II, e o segundo apresenta que o limite inferior do ramo de dessorção está normalmente localizado no P/P_0 induzido pela cavitação. Loops deste tipo são dados por agregados não rígidos de partículas semelhantes a placas. O Tipo H4 é

um tanto semelhante, porém o ramo de adsorção é, agora, um composto dos Tipos I e II, sendo a captação mais pronunciada a P/P_0 baixo, associada ao enchimento dos microporos. Embora a histerese do Tipo H5 seja incomum, associa-se a certas estruturas de poros que contêm mesoporos abertos e parcialmente bloqueados (IUPAC, 2015).

A representação exata do equilíbrio de um sistema de troca iônica pode ser realizada a partir do emprego de modelos matemáticos específicos. Dois grupos de modelos são levados em consideração para representar o processo, um que o descreve em termos da Lei da Ação das Massas e outro que considera a troca iônica como um equilíbrio de fases. O primeiro grupo compreende diversos modelos propostos em que a maior diferença está no modo de descrever o comportamento não ideal das fases líquida e sólida. Pode ser considerada a interação entre íon e sólido, bem como a interação Íon-íon. Já nos modelos que pertencem ao segundo grupo, a troca iônica é tratada como um processo de adsorção e os desvios de idealidade são explicados em termos da heterogeneidade energética dos grupos funcionais do próprio trocador iônico (MOREIRA & FERREIRA, 2005).

Uma vasta gama de modelos matemáticos tem sido empregada na descrição dos dados experimentais de equilíbrio de adsorção. Muitos modelos teóricos, semi-empíricos e empíricos são apresentados na literatura e procuram descrever o comportamento destas isotermas, destacando-se Langmuir, Freundlich, Sips, Redlich-Peterson, Toth, Temkin, Dubinin-Radushkevich, Radke-Prausnitz e Brunauer-Emmett-Teller (BET).

Na Tabela 3.3 são apresentadas algumas equações utilizadas para a descrição da isoterma de equilíbrio e seus respectivos parâmetros ajustados. Dentre todos estes modelos, o mais comumente utilizado para representar o equilíbrio nos processos de sorção é a isoterma de Langmuir.

Tabela 3.3. Equações das isotermas de equilíbrio e seus parâmetros ajustados.

Isoterma	Equação	Parâmetro	Referência
Langmuir	$q = \frac{q_{máx} b_L C}{1 + b_L C}$	$q_{máx}$ b_L	LANGMUIR, 1918
Freundlich	$q = k_F C^{\frac{1}{n_F}}$	k_F n_F	FREUNDLICH, 1906
Sips	$q = \frac{q_{máxS} (k_S C)^{n_S}}{1 + (k_S C)^{n_S}}$	$q_{máxS}$ k_S n_S	SIPS, 1948
Redlich-Peterson	$q = \frac{k_{RP} C}{1 + a_{RP} C^\beta}$	k_{RP} a_{RP} β	REDLICH & PETERSON, 1959
Toth	$q = \frac{q_{máxT} b_T C}{(1 + (b_T C)^{n_T})^{\frac{1}{n_T}}}$	$q_{máxT}$ b_T n_T	TOTH, 1971
Temkin	$q = B \ln(k_{TK}) + B \ln(C)$	B k_{TK}	TEMKIN & PYZHEV, 1940
Dubinin-Radushkevich	$q = q_{máxDR} e^{(-\beta(8,31T \ln(1+\frac{1}{C}))^2)}$	$q_{máxDR}$ β	DUBININ, 1960
Radke–Prausnitz	$q = \frac{q_{máxRADKE} b_{RADKE} C}{(1 + b_{RADKE} C)^{n_{RADKE}}}$	$q_{máxRADKE}$ b_{RADKE} n_{RADKE}	RADKE & PRAUSNITZ, 1972
Brunauer-Emmett-Teller (BET)	$q = \frac{q_{máxBET} B_{BET} C}{(C_S - C)(1 + (B_{BET} - 1)(C/C_S))}$	$q_{máxBET}$ B_{BET} C_S	BRUNAUER et al., 1938

3.6.4.1 Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir é a mais comum e acaba sendo utilizada na maioria dos processos justamente por apresentar bons resultados, principalmente nos casos em que a interação do soluto com a fase sólida é química. Nos casos em que a adsorção é guiada por fenômenos físicos, esse tipo de isoterma acaba sendo pouco aplicável. De forma geral, caracteriza-se por um modelo teórico que considera que a adsorção ocorre em monocamada (LANGMUIR, 1918).

Além de se basear na condição de adsorção em monocamada, este modelo considera um limite de adsorção para a fase sólida ($q_{máx}$), em que as moléculas são adsorvidas em um número definido de sítios idênticos e pode-se desprezar qualquer força de interação entre essas espécies adsorvidas (LANGMUIR, 1918).

Na Equação (3.16) é apresentada a representação matemática deste modelo para um sistema monocomponente (LANGMUIR, 1918):

$$q_A^* = \frac{q_{máx} b_L C_A^*}{1 + b_L C_A^*} \quad (3.16)$$

Sendo q_A^* a concentração de equilíbrio do soluto na fase sólida (mg g^{-1}), $q_{máx}$ a capacidade máxima de adsorção do adsorvente (mg g^{-1}), C_A^* a concentração de equilíbrio do soluto no seio da fase líquida (mg L^{-1}), e b_L a constante de afinidade de Langmuir (L mg^{-1}).

Algumas hipóteses consideradas não são válidas para uma grande classe de adsorventes na obtenção do modelo de Langmuir, especialmente a que se refere à semelhança dos sítios. Se tratando de adsorção química, diferentes sítios ativos possuem diferentes capacidades de adsorção para um determinado composto, ou ainda, a adsorção pode ocorrer apenas em sítios específicos. Ainda, é importante observar que a Isoterma de Langmuir foi originalmente proposta para gases, e sistemas em fase líquida normalmente acabam sendo mais complexos. Mesmo com todas essas possíveis limitações, a equação de

Langmuir comumente descreve matematicamente os dados experimentais de muitos sistemas (BARROS *et al.*, 2001).

3.7 Estado da arte

Concentrações de antibióticos, como a CIP, já foram encontrados em estações de tratamento de efluentes (ETE's) de grande parte do mundo, como Brasil, Alemanha, Itália, Canadá, Holanda, França, Grécia, Suécia e Suíça (ANDREOZZI *et al.*, 2003; BATT & AGA, 2005; GOLET *et al.*, 2002, MIAO *et al.*, 2004; TERNES *et al.*, 1999). Da mesma forma, estudos já constataram a presença de antibióticos em águas subterrâneas da Alemanha (STACKELBERG *et al.*, 2004) e em águas superficiais nos EUA (KOLPIN *et al.*, 2002).

Na tentativa de remoção de compostos farmacológicos, estudos indicam que os tratamentos convencionais aplicados nas estações de tratamento não possuem eficiência para esses resíduos (TERNES, 1998; KOLPIN *et al.*, 2002; AMÉRICO *et al.*, 2013). Logo, a remoção de fármacos como a CIP exige um tratamento diferenciado e, pensando nisso, alguns estudos tem avaliado métodos alternativos de tratamento, como é o caso da adsorção e da troca iônica (JALIL *et al.*, 2015; LI *et al.*, 2015; NCIBI & SILLANPAA, 2015; PENG *et al.*, 2016a; ZHENG *et al.*, 2015; CHANG *et al.*, 2016).

Uma boa eficiência vem sendo observada na remoção de CIP a partir das técnicas de adsorção e troca iônica para diferentes materiais utilizados como adsorventes. Porém, a maior parte dos estudos realizados até então avalia o processo em sistema fechado e batelada, o que limita a possibilidade de aplicação deste em larga escala. Portanto, a avaliação da remoção de CIP utilizando um sistema contínuo para tratar soluções, como é o caso das colunas de leito fixo, é algo que deve ser levado em consideração nos estudos envolvendo a remoção deste composto. Ainda, a utilização de modelagem matemática fenomenológica para a compreensão dos mecanismos envolvidos nos processos de adsorção e/ou troca iônica com a CIP, em coluna de leito fixo, complementa os estudos e pode fornecer um maior entendimento do processo.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

O antibiótico ciprofloxacina (CIP) foi utilizado no presente estudo por se tratar de um medicamento altamente prescrito para o tratamento de diversas infecções. Logo, apresenta elevado consumo e, conseqüentemente, gera uma grande quantidade de resíduos que acabam sendo dispostos no ambiente. Ainda, por se tratar de um poluente emergente, existem poucos estudos sobre os impactos deste no meio, o que corrobora com a importância da pesquisa.

Utilizou-se a resina catiônica SupergelTM SGC650H no estudo pelo fato da mesma possuir alta capacidade de adsorção/troca iônica e poucos trabalhos publicados a seu respeito. Além disso, em testes preliminares, foi observada uma elevada remoção do fármaco de estudo utilizando esta resina.

4.1 Preparo da solução de ciprofloxacina

O princípio ativo de CIP (HCl) utilizado no estudo contém grau de pureza de 98,54%, e foi obtido de um laboratório de manipulação de fármacos, localizado na cidade de Guarapuava/PR.

Para o preparo das soluções de CIP foi descontada a massa referente ao HCl presente no sal (CIP (HCl)). As soluções foram preparadas utilizando água destilada. Para o ajuste do pH utilizou-se alíquotas de hidróxido de sódio (NaOH 0,1 mol L⁻¹) e ácido clorídrico (HCl 0,1 mol L⁻¹).

Embora a concentração da solução de CIP utilizada no estudo (100 mg L⁻¹) seja superior à comumente encontrada em efluentes reais dispostos no meio ambiente (na ordem de µg L⁻¹), a mesma foi utilizada em função da limitação das técnicas analíticas empregadas.

4.2 Procedimento analítico

Para a determinação do comprimento de onda, no qual ocorre a máxima absorção de luz pela CIP, utilizou-se um espectrofotômetro UV-VIS (PerkinElmer, Lambda 35). Os porta-amostras utilizados para este procedimento foram cubetas

de quartzo, com caminho óptico de 10 mm. Inicialmente, buscou-se observar as bandas de absorção máxima ($\lambda_{\text{máx}}$) da CIP, variando o comprimento de onda de 200 a 700 nm. Em seguida, foi construída uma curva de calibração a partir de diluições da solução de CIP, nas quais obteve-se pontos em concentrações de 0,5 a 25 mg L⁻¹, observando a faixa de linearidade da Lei de Lambert-Beer. Também foi verificada a absorção da CIP em diferentes valores de pH a fim de acompanhar a alteração da intensidade da banda de máxima absorbância, bem como da faixa de comprimento de onda em que esta ocorre, que variou de 272 a 278 nm. Durante o desenvolvimento dos trabalhos, para cada nova solução de CIP preparada, foi refeita a curva de calibração a fim de evitar possíveis erros referentes ao desgaste natural do equipamento.

4.3 Resina Supergel™ SGC650H

A resina utilizada no estudo foi cedida pela empresa KLABIN SA. Para os estudos de remoção da CIP da solução aquosa, a resina foi seca em estufa a 60 °C até massa constante.

Inicialmente foi realizada a caracterização da resina SGC650H com o intuito de avaliar as suas propriedades químicas, físicas e estruturais. Em seguida, foram realizados os testes preliminares de remoção da CIP em sistema fechado e batelada para avaliar o efeito do parâmetro pH da solução. Ainda, foram obtidos dados experimentais de equilíbrio, em sistema fechado e batelada, a fim de testar diferentes modelos de isothermas e obter os parâmetros de equilíbrio envolvidos no processo. Por fim, foram realizados testes cinéticos de remoção da CIP, de uma solução aquosa, em coluna de leito fixo.

4.4 Caracterização da resina de troca iônica

As análises de caracterização da resina de troca iônica foram realizadas no Laboratório de Engenharia Ambiental (LEA) e no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas (FEQ/UNICAMP); e no Laboratório de

Catálise e Produção de Biocombustíveis da Universidade Federal do Paraná (LABCATPROBIO/UFPR/*Campus* Palotina).

4.4.1 Picnometria a gás hélio

Para avaliar a densidade real da amostra de resina SGC650H, utilizou-se um picnômetro a gás Hélio (Micromeritics, Accupyc 1330) do LEA/FEQ/UNICAMP, a uma temperatura de 25 °C e uma razão de equilíbrio de 0,050 psig min⁻¹.

4.4.2 Sedimentometria de raios X

A análise da distribuição granulométrica das partículas do adsorvente foi obtida a partir do equipamento Analisador de Tamanho de Partículas por Difração à Laser (MasterSizer-S) (Malvern Instruments, Long Bench MAM 5005) do LRAC/FEQ/UNICAMP. As condições de análise compreenderam medidas realizadas em meio úmido, tendo como dispersante a água destilada. O modelo matemático de Mie foi utilizado nas análises. Este considera que as partículas são esféricas e que não são opacas, logo, avalia a difração e difusão da luz na partícula e no meio (MIE, 1908).

4.4.3 Fisissorção de nitrogênio

A caracterização da área específica da resina SGC650H foi realizada pelo método da fisissorção com N₂ (77 K). O equipamento Quantachrome (NOVA 2000e) do LABCATPROBIO/UFPR/*Campus* Palotina foi utilizado para a análise. Foram determinados os seguintes parâmetros morfológicos: área superficial específica (A_s), calculada a partir do método Brunauer-Emmett-Teller (BET) (BRUNAUER *et al.*, 1938); volume total de poros (V_p), determinado pelo método do ponto único em $P/P_0 = 0,99$; diâmetro médio de poros (D_p), calculado pelo método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) (BARRETT *et al.*, 1951); e área

específica (A_m) e volume (V_m) de microporos pelo método Dubinin-Radushkevich (DR) (DUBININ, 1960).

4.4.4 Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva de raios X (MEV-EDX)

A morfologia da resina SGC650H foi avaliada por imagens microscópicas de alta resolução ampliadas obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) (Tescan, Vega 3). Esta técnica foi acoplada a um sistema de espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX) (Oxford, Penta FET Precision), que permitiu a avaliação semiquantitativa da composição química em regiões definidas da amostra, obtendo como resultado a média das composições nos diferentes pontos analisados. As análises foram realizadas no LABCATPROBIO/UFPR/*Campus* Palotina.

4.4.5 Ponto de carga zero (pH_{PCZ})

A avaliação do pH_{PCZ} do adsorvente SGC650H foi realizada utilizando a metodologia citada por Park e Regalbuto (1995). O método constitui em colocar 50 mL de soluções aquosas de NaCl $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, preparadas sob diferentes valores de pH inicial, em contato com 100 mg do adsorvente. As soluções de NaCl foram preparadas na faixa de pH 2 a 12, com adição de soluções de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, com o auxílio de um pHmetro (Gehaka, PG1800). Após 48 horas de contato, foram medidos os valores do pH de equilíbrio das amostras. Os experimentos foram realizados em triplicata, na temperatura de $30 \text{ }^\circ\text{C}$. A partir do gráfico do $\text{pH}_{\text{inicial}}$ versus pH_{final} foi determinado o pH_{PCZ} da resina, que corresponde ao pH_{final} na região do gráfico em que este apresenta-se aproximadamente constante.

4.5 Experimentos de remoção da CIP da solução aquosa

Os experimentos de remoção da CIP de uma solução aquosa foram realizados no Laboratório de Controle de Processos do Programa de Pós-

4.5.1 Efeito do $\text{pH}_{\text{inicial}}$ da solução

Os testes que buscaram avaliar o efeito do $\text{pH}_{\text{inicial}}$ foram realizados em sistema fechado e batelada. Os ensaios utilizaram frascos Erlenmeyer de 125 mL, com um volume de solução de CIP de 100 mL, aos quais foram adicionados 0,02 g de resina por frasco. Após isso, os frascos foram colocados em uma incubadora orbital refrigerada (Tecnal, TE-421) sob agitação e temperatura constantes de 150 rpm e 30 °C, respectivamente, durante um período de 48 h.

Foi avaliado o efeito do parâmetro $\text{pH}_{\text{inicial}}$ da solução de CIP (3; 6; 7,5; 9 e 11), o qual foi ajustado com soluções de NaOH (0,1 mol L⁻¹) e HCl (0,1 mol L⁻¹). Os valores escolhidos para testar a influência do $\text{pH}_{\text{inicial}}$ da solução foram baseados nas faixas de fração das espécies de CIP, conforme apresentado na Figura 3.3. A quantidade de CIP adsorvida pela resina foi determinada pela Equação (4.1).

$$q = \frac{V(C_0 - C)}{m} \quad (4.1)$$

Sendo q a quantidade de CIP adsorvida por massa de resina (mg g⁻¹), V o volume da solução (L), C_0 a concentração inicial da solução de CIP (mg L⁻¹), C a concentração de CIP medida na solução (mg L⁻¹) e m a massa de resina utilizada (g).

4.5.2 Cinética de adsorção em função do $\text{pH}_{\text{inicial}}$ da solução

A avaliação da cinética de remoção da CIP da solução aquosa pela resina SGC650H foi determinada utilizando o pH da solução ajustado aos valores de 5, 6 e 7, e a temperatura de 30 °C.

Os experimentos foram realizados em béqueres contendo 1 L de solução de CIP e utilizando agitação mecânica de 120 rpm (Marconi, MA039). Para isto, utilizou-se 0,118 g de resina, a qual foi adicionada à solução com concentração inicial de 50 mg L⁻¹. A cinética foi avaliada até 48 horas, em que foram retiradas alíquotas em intervalos de tempo pré-determinados. Para o cálculo da quantidade de CIP aderida à resina em cada tempo, foi utilizada a Equação (4.1).

4.5.3 Equilíbrio de adsorção

Os testes de equilíbrio foram realizados em sistema fechado e batelada em uma incubadora orbital refrigerada (Tecnal, TE-421). O pH 5 foi utilizado para esses testes. As soluções de CIP e a resina foram adicionadas em frascos Erlenmeyer e mantidas sob agitação constante (150 rpm) e temperatura controlada (30 °C) até o tempo de equilíbrio (48 horas), determinado a partir dos testes cinéticos.

Nesse teste, optou-se por variar tanto a concentração inicial quanto a massa de resina. As concentrações de CIP no adsorvente no equilíbrio foram calculadas pela Equação (4.2):

$$q_{eq} = \frac{V(C_0 - C_{eq})}{m} \quad (4.2)$$

Sendo q_{eq} a quantidade de CIP adsorvida no equilíbrio (mg g⁻¹) e C_{eq} a concentração de CIP na solução no equilíbrio (mg L⁻¹).

4.5.4 Planejamento experimental DCCR

Um planejamento experimental do tipo delineamento composto central rotacional (DCCR) com três replicatas no ponto central foi elaborado para avaliar a influência das variáveis do processo em coluna de leito fixo. Foi aplicada a Metodologia de Superfícies de Resposta (MSR) de modo a obter uma melhor

estimativa da região ótima de operação da coluna, considerando as variáveis estudadas e uma combinação de níveis destas.

Neste estudo, foram consideradas duas variáveis independentes: a vazão volumétrica de entrada na coluna e a altura do leito preenchido com a resina, cujos valores são apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Variáveis utilizadas no planejamento experimental e seus respectivos níveis.

Variáveis	Níveis				
	-1,41	-1	0	1	1,41
Vazão volumétrica (Q) (cm ³ min ⁻¹)	3,8	5,0	8,0	11,0	12,2
Altura do leito (H _L) (cm)	3,0	3,8	5,7	7,6	8,4

A variável resposta avaliada no sistema foi a eficiência da coluna. A coleta dos dados de resposta foi obtida, em sua maioria, pelos experimentos realizados, e o restante foi previsto a partir da modelagem matemática fenomenológica validada no processo. Esta metodologia foi realizada com o intuito de verificar a capacidade de predição do modelo em diferentes condições operacionais, bem como possibilitar a minimização da quantidade de experimentos.

Uma ampla faixa de variabilidade de vazão volumétrica e altura do leito foi previamente testada, de modo a definir os níveis máximos e mínimos destes parâmetros na procura de seus valores pseudo-ótimos para a obtenção do melhor desempenho do sistema de adsorção/troca iônica na coluna. Os experimentos foram realizados aleatoriamente, visando minimização de erros sistemáticos. As condições operacionais do processo, com seus respectivos níveis utilizados na realização dos onze experimentos do planejamento, são apresentadas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2. Matriz do planejamento experimental DCCR.

Ensaio	Condições Operacionais			
	Vazão volumétrica (Q) (cm ³ min ⁻¹)		Altura do Leito (H _L) (cm)	
	Var. Codificada	Var. Real	Var. Codificada	Var. Real
1	-1	5,0	-1	3,8
2	1	11,0	-1	3,8
3	-1	5,0	1	7,6
4	1	11,0	1	7,6
5	-1,41	3,8	0	5,7
6	1,41	12,2	0	5,7
7	0	8,0	-1,41	3,0
8	0	8,0	1,41	8,4
9	0	8,0	0	5,7
10	0	8,0	0	5,7
11	0	8,0	0	5,7

Os dados experimentais obtidos foram submetidos à análise estatística baseada nas superfícies de respostas, empregando um modelo empírico polinomial de segunda ordem (Equação (4.3)), tendo como variável de resposta a eficiência da coluna.

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_{1i} q_i + \sum_{i=1}^k \beta_{2i} q_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j \neq i}^k \beta_{ij} q_i q_j \quad (4.3)$$

Sendo Y a função resposta do parâmetro analisado (eficiência da coluna de leito fixo), q os parâmetros da coluna (vazão volumétrica e altura do leito) e β os coeficientes significativos do modelo representando as interações entre as variáveis.

Para a validação do modelo proposto foi realizada uma análise de variância (ANOVA) usando o *software* Statistica[®] (Statsoft, Inc.), por meio do teste F. A

qualidade do ajuste das respostas de eficiência da coluna obtidas em função do modelo polinomial escolhido, foi avaliada pelos coeficientes de determinação (R^2 e R^2_{aj}). Para verificar os parâmetros significativos do modelo (vazão volumétrica e altura do leito) em função da variável resposta, calculou-se a Tabela de Efeitos ao nível de significância de 5% ($\alpha = 0,05$).

4.5.5 Cinética de adsorção em coluna de leito fixo

Os ensaios em coluna de leito fixo foram realizados utilizando uma coluna de vidro encamisada, com 1 cm de diâmetro interno e 30 cm de altura, acoplada a um banho ultratermostático (Quimis, Q214M) para controle de temperatura e uma bomba peristáltica (Masterflex L/S, 77200-60) para controle de vazão. A concentração inicial da CIP utilizada nos testes foi de 100 mg L^{-1} e o pH da solução foi ajustado para 5. Na Figura 4.1 é apresentado um esquema do aparato experimental utilizado nos ensaios de remoção da CIP em coluna de leito fixo.

A solução de CIP a ser tratada foi colocada em contato com a resina a partir de uma corrente em fluxo ascendente a vazão constante. Em intervalos de tempo pré-determinados foram coletadas amostras da solução na saída da coluna, em que a concentração final da CIP foi analisada em espectrofotômetro UV-VIS.

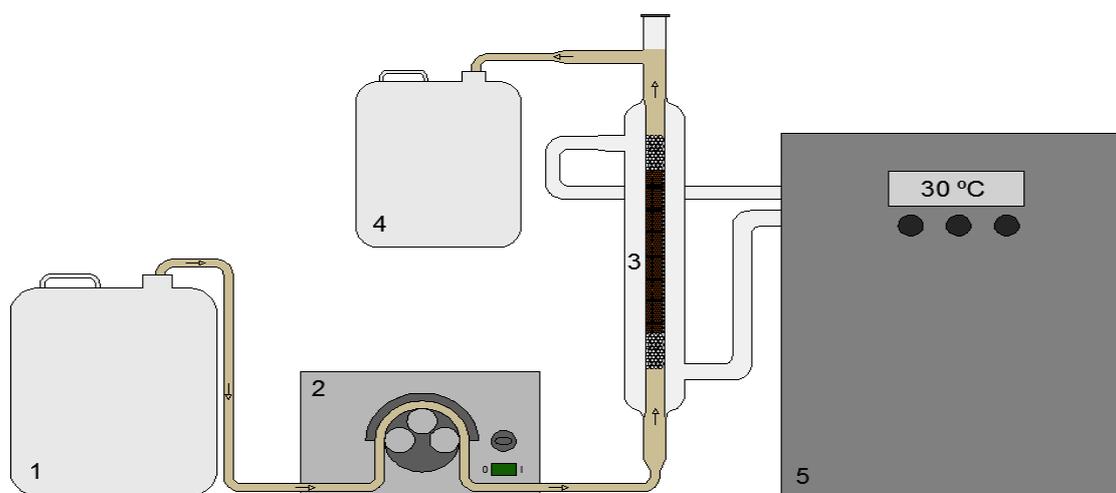


Figura 4.1. Sistema de adsorção/troca iônica em coluna de leito fixo: (1) tanque de alimentação; (2) bomba peristáltica; (3) coluna de leito fixo; (4) tanque de coleta; (5) banho termostático.

Para avaliar a quantidade de CIP adsorvida pela resina até o ponto de ruptura da coluna ($C_{CIP}|_{z=L}/C_0 = 0,05$), utilizou-se um balanço de massa para coluna, representado pela Equação (4.4).

$$q_{CIPb} = \frac{C_0 Q}{m} \int_0^{t_b} \left(1 - \frac{C_{CIP}|_{z=L}}{C_0} \right) dt - \frac{V_L \varepsilon_L C_0}{m} \quad (4.4)$$

Sendo t_b o tempo de ruptura da coluna (min), q_{CIPb} a concentração de CIP na resina no tempo de ruptura (mg g^{-1}), $C_{CIP}|_{z=L}$ a concentração de CIP na saída da coluna (mg L^{-1}), C_0 a concentração de CIP na alimentação (mg L^{-1}), Q a vazão volumétrica de alimentação (L min^{-1}); m a massa de resina utilizada no empacotamento da coluna (g); V_L o volume do leito (L) e ε_L a porosidade do leito.

A quantidade total de CIP adsorvida pela coluna de leito fixo é verificada a partir da saturação desta, ou seja, quando $C_{CIP}|_{z=L} = C_0$. Esse valor pode ser calculado a partir da Equação (4.5).

$$q_{CIPt} = \frac{C_0 Q}{m} \int_0^{t_i} \left(1 - \frac{C_{CIP}|_{z=L}}{C_0} \right) dt - \frac{V_L \varepsilon_L C_0}{m} \quad (4.5)$$

Sendo t_i o tempo de saturação da coluna (min) e q_{CIPt} a concentração de CIP na resina no tempo de saturação (mg g^{-1}).

Para o cálculo da eficiência da coluna, foi utilizada uma relação envolvendo a quantidade adsorvida até o tempo de ruptura (q_{CIPb}) e a quantidade total adsorvida, ou até o tempo de saturação da coluna (q_{CIPt}). Essa relação pode ser observada pela Equação (4.6).

$$\text{Eficiência (\%)} = \frac{q_{CIPb}}{q_{CIPt}} 100 \quad (4.6)$$

5 MODELAGEM MATEMÁTICA

Para a modelagem matemática do sistema foram considerados modelos matemáticos fenomenológicos do processo de adsorção. A simulação dos modelos matemáticos utilizados no trabalho foi realizada a partir da utilização do *software* Maple™ (MapleSoft, Inc.).

A modelagem matemática apresentada neste trabalho compreendeu, simultaneamente, as etapas de equilíbrio de adsorção e de cinética de adsorção em coluna de leito fixo.

5.1 Equilíbrio de adsorção

Para representar os dados de equilíbrio de adsorção da CIP com a resina SGC650H foram utilizadas as isotermas de Langmuir e Freundlich. As equações utilizadas para o cálculo da isoterma de equilíbrio para cada modelo são apresentadas na Tabela 3.3.

Os parâmetros das isotermas de equilíbrio foram determinados a partir do método de otimização Simplex Downhill desenvolvido por Nelder e Mead (1965), por meio de um ajuste dos modelos matemáticos aos dados experimentais obtidos, buscando-se o mínimo da função objetivo, representada pela Equação (5.1).

$$F_{OBJ}^* = \sum_{i=1}^n (q_{MOD} - q_{EXP})^2 \quad (5.1)$$

Sendo q_{EXP} a capacidade de remoção da CIP obtida experimentalmente (mg g^{-1}), q_{MOD} a capacidade de remoção da CIP obtida pelo modelo (mg g^{-1}) e n o número de dados experimentais.

5.2 Cinética de adsorção em coluna de leito fixo

Para descrever o processo de adsorção do fármaco ciprofloxacina em coluna de leito fixo empacotada com a resina SGC650H foram testados três modelos matemáticos, sendo dois de resistência simples e um que considera uma dupla-resistência. Algumas considerações foram admitidas na construção destes modelos:

- Processo isotérmico e isobárico;
- Porosidade constante do leito;
- Velocidade intersticial constante;
- Propriedades físicas do adsorvente constantes;
- Dispersão radial na coluna de leito fixo negligenciável, com o fluxo de massa variando apenas na direção axial.

Para avaliar a cinética de adsorção em coluna foram realizados os balanços de massa do adsorbato nas fases líquida e sólida.

5.2.1 Balanço de massa na fase líquida

Para todos os modelos matemáticos testados utilizou-se o mesmo balanço de massa para a fase líquida, apresentado na Equação (5.2). A dispersão axial foi levada em consideração nesta etapa.

$$\frac{\partial C_{CIP}}{\partial t} + \frac{\rho_L}{\varepsilon_L} \frac{\partial q_{CIP}}{\partial t} + u_o \frac{\partial C_{CIP}}{\partial z} - D_{ax} \frac{\partial^2 C_{CIP}}{\partial z^2} = 0 \quad (5.2)$$

Sendo C_{CIP} a concentração de CIP na fase líquida (mg L^{-1}), q_{CIP} a concentração de CIP na fase sólida (mg g^{-1}), ρ_L a densidade do leito (g cm^{-3}), ε_L a porosidade do leito, u_o a velocidade intersticial da solução no leito (cm min^{-1}) e D_{ax} o coeficiente de dispersão axial ($\text{cm}^2 \text{min}^{-1}$).

As condições iniciais utilizadas na resolução da Equação (5.2) foram:

$$C_{CIP}(z,0) = 0 \quad (5.3)$$

$$q_{CIP}(z,0) = 0 \quad (5.4)$$

Da mesma forma, foram necessárias duas condições de contorno, expressas nas Equações (5.5) e (5.6).

$$\left. \frac{\partial C_{CIP}}{\partial z} \right|_{z=L} = 0 \quad (5.5)$$

$$D_{ax} \left. \frac{\partial C_{CIP}}{\partial z} \right|_{z=0} = u_0 (C_{CIP}(0,t) - C_0) \quad (5.6)$$

Sendo C_0 a concentração da CIP na fase líquida na alimentação (mg L^{-1}).

5.2.2 Balanço de massa na fase sólida

A escolha dos modelos matemáticos utilizados neste trabalho levou em consideração diferentes etapas controladoras para descrever as taxas de adsorção. Primeiramente, considerou-se que a resistência à transferência de massa é limitada pela adsorção na superfície do adsorvente (Modelo AS). A segunda hipótese testada foi considerando a difusão no filme externo que envolve a partícula como sendo a etapa limitante do processo (Modelo DFE). Por fim, avaliou-se a possibilidade de ocorrência de dupla-resistência: adsorção na superfície e difusão no filme externo (Modelo AS+DFE).

Neste trabalho, não foi avaliada a influência do modelo que indica a difusão intrapartícula como sendo a etapa limitante do processo devido ao fato de que a resina utilizada possui baixa quantidade de poros, o que possibilitou considerá-la como um material não poroso (ver Seção 6.1.3).

5.2.2.1 Modelo AS (Adsorção na Superfície)

Neste modelo, a resistência à transferência de massa nos poros do adsorvente e no filme externo é desconsiderada. Ou seja, se assume que não existe gradiente de concentração da CIP na fase sólida ($q_{CIP} \approx q_{CIP}^*$) e nem na fase líquida ($C_{CIP} \approx C_{CIP}^*$). A Equação (5.7) descreve a resistência à transferência de massa a partir desse modelo.

$$\frac{\partial q_{CIP}}{\partial t} = k_a C_{CIP} (q_{máx} - q_{CIP}) - k_d q_{CIP} \quad (5.7)$$

Sendo k_a a constante cinética de adsorção ($L \text{ mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$) e k_d a constante cinética de dessorção (min^{-1}).

Visto que a constante de afinidade de Langmuir (b_L) foi utilizada para expressar a constante cinética de dessorção em função da constante cinética de adsorção, seguindo a relação $k_d = k_a/b_L$, a Equação (5.7) pode ser reescrita pela Equação (5.8).

$$\frac{\partial q_{CIP}}{\partial t} = k_a (C_{CIP} (q_{máx} - q_{CIP}) - \frac{q_{CIP}}{b_L}) \quad (5.8)$$

Sendo b_L a constante de afinidade de Langmuir ($L \text{ mg}^{-1}$).

5.2.2.2 Modelo DFE (Difusão no Filme Externo)

Para esse caso, considera-se que não existe gradiente de concentração da CIP na fase sólida ($q_{CIP} \approx q_{CIP}^*$), logo, a resistência à transferência de massa nos poros do adsorvente é desconsiderada. Dessa forma, a Equação (5.9) descreve a resistência à transferência de massa no filme externo.

$$\frac{dq_{CIP}}{dt} = \frac{K_F \varepsilon_L}{\rho_L} (C_{CIP} - C_{CIP}^*) \quad (5.9)$$

Sendo K_F o coeficiente de transferência de massa no filme (min^{-1}).

A concentração da CIP no equilíbrio (C_{CIP}^*) foi relacionada pela isoterma de Langmuir, apresentada na Equação (5.10). Para essa etapa, levou-se em consideração o equilíbrio termodinâmico na interface sólido/líquido.

$$q_{CIP} = \frac{q_{m\acute{a}x} b_L C_{CIP}^*}{1 + b_L C_{CIP}^*} \quad (5.10)$$

Sendo $q_{m\acute{a}x}$ (mg g^{-1}) e b_L (L g^{-1}) os parâmetros da isoterma.

5.2.2.3 Modelo AS+DFE (Adsorção na Superfície + Difusão no Filme Externo)

Para descrever as resistências à transferência de massa na superfície do adsorvente e no filme externo, utilizaram-se as Equações (5.8) e (5.9), respectivamente. Por se tratarem de etapas de transferência de massa sequenciais, foi estabelecida uma relação de continuidade entre elas, conforme apresentado na Equação (5.11).

$$\frac{K_F \varepsilon_L}{\rho_L} (C_{CIP} - C_{CIP}^*) = k_a (C_{CIP}^* (q_{m\acute{a}x} - q_{CIP}) - \frac{q_{CIP}}{b_L}) \quad (5.11)$$

Neste modelo, as variáveis C_{CIP}^* e q_{CIP} foram correlacionadas pela isoterma de Langmuir, apresentada na Equação (5.10).

5.2.3 Identificação de parâmetros

Nos modelos matemáticos fenomenológicos propostos para representar a dinâmica de adsorção em coluna de leito fixo existem três grupos de parâmetros. No primeiro grupo estão aqueles que foram obtidos experimentalmente (ρ_L , ε_L , u_0 , H_L e Q). No segundo grupo, os calculados a partir de correlações existentes na literatura (D_{ax} e D_m). O terceiro grupo é constituído pelos parâmetros ajustados com a utilização dos dados experimentais das curvas de ruptura (K_F e k_a).

Para o cálculo da variável densidade do leito (ρ_L) utilizou-se a Equação (5.12).

$$\rho_L = \frac{m}{V_L} \quad (5.12)$$

Sendo m a massa de resina utilizada no empacotamento da coluna (g) e V_L o volume do leito (cm³).

A porosidade do leito (ε_L) foi calculada a partir da Equação (5.13).

$$\varepsilon_L = 1 - \frac{\rho_L}{\rho_P} \quad (5.13)$$

Sendo ρ_P a densidade real da resina (g cm⁻³). Esse parâmetro foi obtido a partir da análise de picnometria a gás hélio (ver Seção 6.1.1).

A velocidade intersticial (u_0) de entrada da solução de CIP na coluna foi calculada a partir da Equação (5.14).

$$u_0 = \frac{Q}{A_L \varepsilon_L} \quad (5.14)$$

Sendo Q a vazão volumétrica de entrada da solução de CIP na coluna ($\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$) e A_L a área da seção transversal ao fluxo (cm^2).

Os efeitos de mistura na direção axial em um balanço na fase líquida estão concentrados em um único parâmetro, o coeficiente de dispersão axial (D_{ax}). Este é calculado a partir da Equação (5.15) (RUTHVEN, 1984).

$$\frac{D_{ax}}{u_0 d_p} = \frac{20}{\varepsilon_T} \left(\frac{D_m}{u_0 d_p} \right) + \frac{1}{2} \quad (5.15)$$

Sendo D_{ax} o coeficiente de dispersão axial ($\text{cm}^2 \text{min}^{-1}$) e D_m a difusividade molecular da CIP na solução ($\text{cm}^2 \text{min}^{-1}$), calculada a partir da relação de Einstein-Stokes (WELTY *et al.*, 1984), apresentada na Equação (5.16):

$$D_m = \frac{k_B T}{6\pi\mu r_m} \quad (5.16)$$

Sendo k_B a constante de Boltzmann ($\text{m}^2 \text{kg s}^{-2} \text{K}^{-1}$), T a temperatura do sistema (K), μ a viscosidade da solução (cP) e r_m o raio da molécula de CIP (cm). Para este cálculo, utilizou-se a viscosidade da água pura na temperatura do sistema.

Os parâmetros dos modelos matemáticos utilizados, k_a e K_F , foram calculados pelas Equações (5.8), (5.9) e (5.11), utilizando os dados experimentais obtidos em coluna e o ajuste da seguinte função objetivo:

$$F_{OBJ} = \sum_{i=1}^n \left(\frac{C_{MOD}|_{z=L}}{C_0} - \frac{C_{EXP}|_{z=L}}{C_0} \right)^2 \quad (5.17)$$

Sendo $C_{MOD}|_{z=L}$ a concentração de CIP na saída da coluna obtida a partir do modelo (mg L^{-1}), $C_{EXP}|_{z=L}$ a concentração de CIP na saída da coluna obtida

experimentalmente (mg L^{-1}), C_0 a concentração de CIP na alimentação (mg L^{-1}) e n o número de dados experimentais.

O ajuste dos modelos foi avaliado através da análise do coeficiente de determinação (R^2) e do critério de informação Akaike (AIC), que considera os diferentes números de parâmetros em cada modelo e também a correção ($AICc$) para pequenas amostras ($n/p < 40$) (HURVICH & TSAI, 1991), de acordo com as Equações (5.18) e (5.19).

$$AIC = n \ln \left(\sum_{i=1}^n \frac{(q_{\text{exp}} - q_{\text{mod}})^2}{n} \right) + 2(p+1) \quad (5.18)$$

$$AICc = AIC + \frac{2(p+1)(p+2)}{n-p-2} \quad (5.19)$$

Sendo q_{exp} e q_{mod} as concentrações da CIP na fase sólida dos dados experimentais e calculados pelos modelos cinéticos, respectivamente; $AICc$ o critério de informação de Akaike corrigido; n o número de experimentos e p o número de parâmetros do modelo ajustado.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A apresentação dos resultados obtidos e sua respectiva discussão segue, primeiramente, a análise da caracterização física, química e morfológica da resina catiônica Supergel™ SGC650H. Posteriormente, são apresentados os resultados dos experimentos relacionados à influência do $\text{pH}_{\text{inicial}}$ da solução na remoção da CIP de uma solução aquosa. Em seguida, são discutidos os resultados dos testes de equilíbrio e do ajuste das isotermas aos mesmos. Após isso, apresenta-se as curvas de ruptura obtidas em coluna de leito fixo, bem como os resultados da modelagem matemática fenomenológica empregada no processo. Na etapa seguinte, são apontados os resultados da análise estatística realizada a partir da utilização um planejamento experimental DCCR. Por fim, é apresentada a validação do modelo matemático que melhor representou os dados experimentais das curvas de ruptura.

6.1 Caracterização física, química e morfológica da resina SGC650H

Para a caracterização da resina SGC650H, utilizaram-se cinco diferentes análises visando obter os seguintes parâmetros: densidade real, distribuição do tamanho de partículas, área superficial e distribuição do tamanho de poros, morfologia e composição química de sua superfície, e distribuição de sua carga residual superficial.

6.1.1 Picnometria a gás hélio

A resina SGC650H apresentou densidade real de $1,26 \pm 0,0006 \text{ g cm}^{-3}$, o que confirmou o valor especificado pela empresa fabricante Purolite® do Brasil Ltda ($1,21 \text{ g cm}^{-3}$). A partir da obtenção do valor da densidade real da resina foi possível calcular a porosidade do leito, a qual resultou no valor de 0,76.

6.1.2 Sedimentometria de raios X

Na Figura 6.1 é apresentada a distribuição granulométrica da resina SGC650H empregando a técnica de sedimentometria de raios X. Como pode ser observado, a análise da distribuição do diâmetro de partícula apresentou maior concentração destas na faixa de 500 a 800 μm . O diâmetro médio obtido a partir da análise foi de 653 μm . Valor que confirma o que foi previamente apresentado nas especificações das propriedades da resina, de 650 μm (ver Tabela 3.2). Os resultados apresentam um comportamento de distribuição normal (Gaussiano), em que é possível observar certa regularidade no diâmetro das partículas da resina SGC650H. Esse aspecto homogêneo possibilita desprezar a etapa de separação granulométrica do material, garantindo que diferentes amostras resultam em tamanhos médios de partículas aproximados.

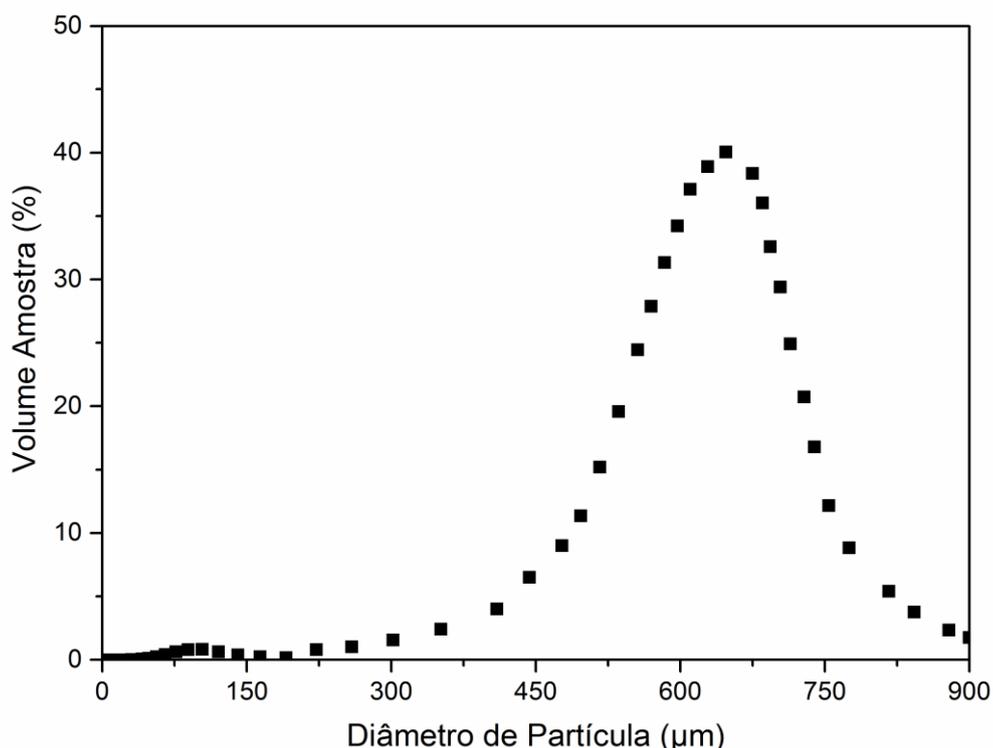


Figura 6.1. Distribuição do diâmetro de partícula para a resina SGC650H empregando sedimentometria de raios X.

Comparando com outros dois trabalhos que utilizaram diferentes resinas comerciais nos experimentos de troca iônica, Borba (2009) apresentou um diâmetro médio de partícula de 500 μm para a resina Amberlite IR 120, enquanto

Marin (2013) obteve um valor de 630 μm para a resina DowexTM OptiporeTM SD-2. Dessa forma, verifica-se que ambas as resinas possuem diâmetro médio menor que a utilizada no presente estudo.

É importante avaliar a relação entre o diâmetro da coluna e o diâmetro das partículas para evitar o efeito de parede no sistema, em que o fluido pode percorrer caminhos preferenciais ao longo do empacotamento, o que leva a uma superestimação da queda de pressão na coluna. Segundo Geankoplis (1993), a relação entre o diâmetro da coluna e o diâmetro da partícula (D/d_p) deve ser de pelo menos 8:1 a 10:1 para que esse efeito seja desprezível. Levando em consideração que a coluna utilizada no estudo possui diâmetro de 1 cm, e o diâmetro da resina SGC650H calculado foi de 0,0653 cm, pode-se desconsiderar o efeito de parede no processo.

6.1.3 Fisissorção de nitrogênio

Na Figura 6.2a é apresentada a isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio da resina SGC650H. Observa-se que existe presença significativa de histerese na isoterma do material e, seguindo a classificação da IUPAC (ver Figura 3.8), identifica-se uma isoterma do Tipo II, característica de materiais não porosos ou macroporosos. Da mesma forma, analisando os tipos de ciclos de histerese apresentados na Figura 3.9, pode-se considerar a isoterma da resina com histerese do Tipo H4, definida por apresentar diferença nas curvas adsorção/dessorção até baixos valores de P/P_0 e sendo encontrada em materiais micro, mesoporosos ou ainda não porosos.

A distribuição do tamanho de poros pode ser verificada a partir da curva gerada pelo método BJH (Barrett-Joyner-Halenda), apresentada na Figura 6.2b. Nesta, observa-se a incidência predominante de mesoporos na faixa de 30 a 100 Å.

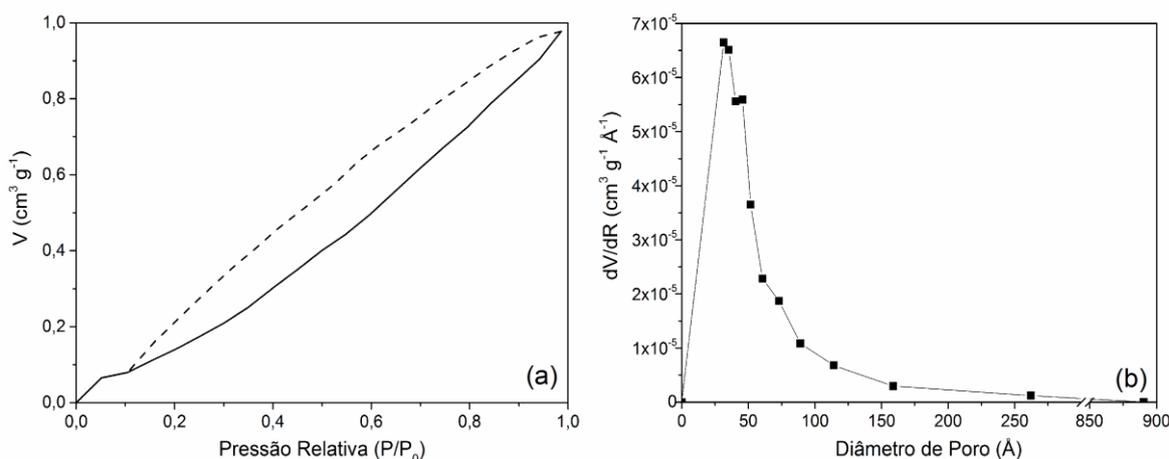


Figura 6.2. (a) Isotherma de adsorção e dessorção de N₂ na temperatura de 77 K (— Adsorção; --- Dessorção) e (b) Distribuição do Tamanho de Poros da resina SGC650H.

Os valores encontrados para a caracterização morfológica da resina SGC650H, que envolveram a análise da área superficial específica, bem como do volume e diâmetro médio de poros, os quais foram obtidos pelo método de fisissorção de N₂, são apresentados na Tabela 6.1. Observa-se que a resina SGC650H apresenta baixos valores para área superficial específica e volume de poros quando comparada a materiais amplamente utilizados como adsorventes para águas residuárias, como é o caso do carvão ativado, em que são observados valores de 500 a 2000 m² g⁻¹ e até 91,4 cm³ g⁻¹ para área superficial específica e volume de poros, respectivamente (GUPTA & SUHAS, 2009; IOANNIDOU & ZABANIOTOU, 2007). Ainda, a mesma apresenta um diâmetro de poros característico de materiais mesoporosos (20 Å < D_p < 500 Å).

Tabela 6.1. Caracterização morfológica por fisissorção de nitrogênio.

Adsorvente	Área Superficial Específica (m ² g ⁻¹)	Área Específica de Microporos (m ² g ⁻¹)	Volume Total de Poros (cm ³ g ⁻¹)	Volume de Microporos (cm ³ g ⁻¹)	Diâmetro Médio de Poros (Å)
SGC650H	0,9	0,4	1,5 x 10 ⁻³	1,5 x 10 ⁻⁴	67

Analisando os valores para a microporosidade da resina, identifica-se que área específica de microporos do material consiste em aproximadamente 44% da área superficial específica. Ainda, o volume de microporos equivale a cerca de

10% do volume total de poros, o que confirma a maior proporção de mesoporos na resina.

Dessa forma, verifica-se que a resina SGC650H é um material constituído por micro e mesoporosos, porém possui um volume de poros consideravelmente baixo. Essa análise, aliada ao tipo de isoterma observada, permite considerar o material como sendo não poroso, o que justificou a não utilização do modelo matemático que considera a difusão intrapartícula como a etapa limitante do processo de transferência de massa (ver Seção 6.4.1).

6.1.4 Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva de raios X (MEV-EDX)

Na Figura 6.3 são apresentadas as micrografias da resina SGC650H obtidas por MEV nas seguintes ampliações: 200, 500, 1000, 2000, 5000 e 10000 vezes.

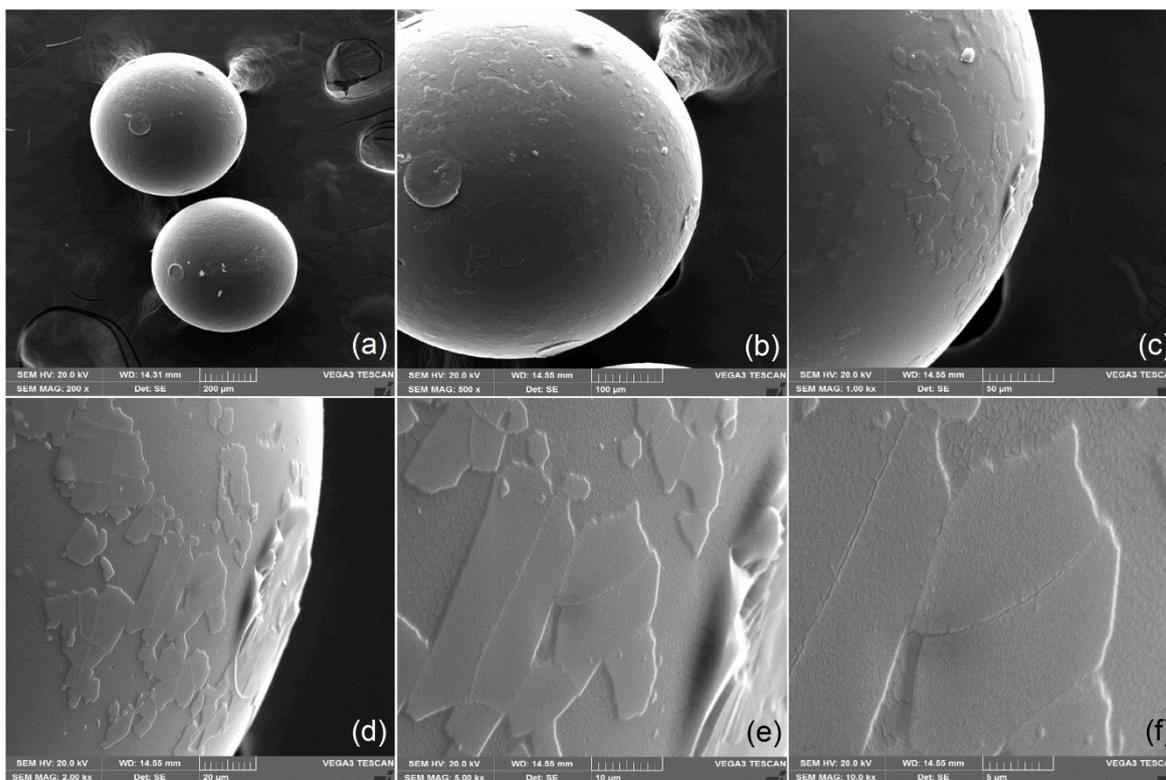


Figura 6.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da resina com ampliações de: (a) 200 vezes; (b) 500 vezes; (c) 1000 vezes; (d) 2000 vezes; (e) 5000 vezes; (f) 10000 vezes.

A partir das ampliações menores, é possível identificar a forma regularmente esférica da resina. Com o aumento das ampliações, destaca-se o aspecto plano da resina, ou a inexistência de macroporos na sua superfície, o que corrobora com os resultados obtidos na análise de fisissorção de N₂ (ver Seção 6.1.3). Os dados referentes à espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX), apresentados na Tabela 6.2, permitem avaliar qualitativamente os constituintes da resina. Trata-se de uma técnica semi-quantitativa, que permite estimar a composição do material.

Tabela 6.2. Análise química da resina obtida por EDX.

Elemento	%
C	59
O	29
S	12
TOTAL	100

Os valores obtidos pela técnica confirmam as propriedades da resina especificadas pela empresa fabricante Purolite[®] do Brasil Ltda na Tabela 3.2, em que a mesma é composta por uma matriz de poliestireno reticulado com divinilbenzeno e grupos funcionais ácidos sulfônicos (-SO₃H). É importante ressaltar que o hidrogênio, apesar de estar presente na molécula, não é detectado pela técnica e por isso não está presente na Tabela 6.2.

6.1.5 Ponto de carga zero (pH_{PCZ})

O pH_{PCZ} da resina SGC650H foi obtido a partir de um gráfico do pH_{final} em função do pH_{inicial} como mostrado na Figura 6.4. De acordo com o procedimento proposto por Park e Regabulto (1995), o valor do pH_{PCZ} corresponde à região do gráfico em que o pH_{final} permanece aproximadamente constante. Com base nesse método, o pH_{PCZ} da resina encontra-se, aproximadamente, em 2,68 ± 0,07.

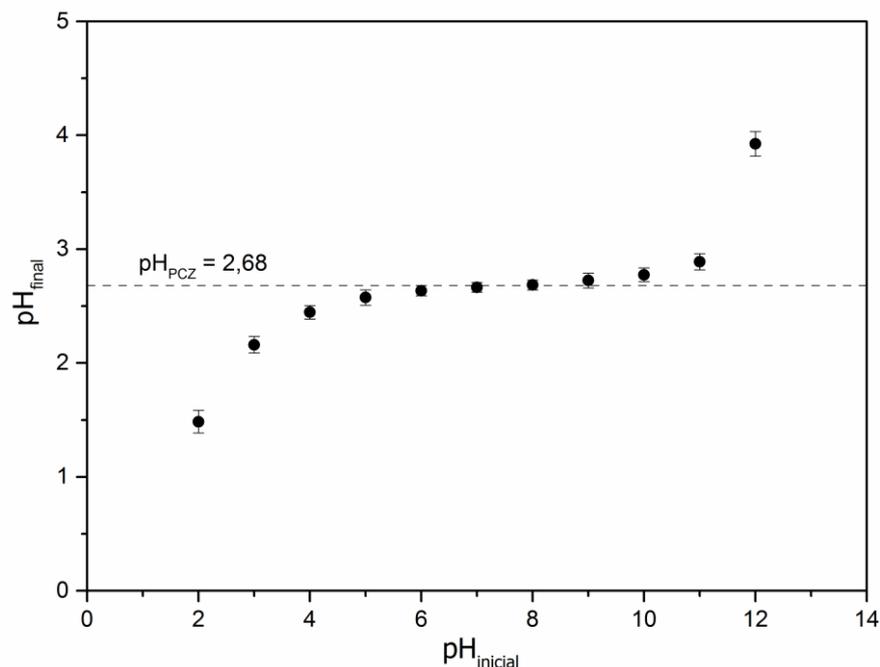


Figura 6.4. Ponto de carga zero (pH_{PCZ}) da resina SGC650H.

Analisando a Figura 6.4, observa-se que o pH da solução diminui para todos os casos estudados. Nas faixas de $\text{pH}_{\text{inicial}}$ de 2 a 5 e de 10 a 12 verifica-se que o pH_{final} sofre um aumento em função do aumento do $\text{pH}_{\text{inicial}}$. Já no intervalo entre 5 e 10, não é observada grande alteração no pH_{final} em função do $\text{pH}_{\text{inicial}}$, logo, este valor é definido como o pH_{PCZ} da resina e corresponde à região em que a superfície da mesma possui carga residual neutra. Em uma faixa de pH menor que o pH_{PCZ} , a superfície da resina encontra-se positivamente carregada, enquanto em pH maior que o pH_{PCZ} , a superfície da resina encontra-se negativamente carregada (AL-DEGS *et al.*, 2000). Tendo em vista a especiação da CIP (ver Figura 3.3), observa-se que a molécula encontra-se carregada positivamente em valores de pH abaixo de 5,9 (valor que consiste no $\text{p}K_{a1}$ da molécula), logo, para valores de pH da solução entre 2,68 e 5,9 a superfície da resina está carregada negativamente e a CIP possui carga positiva, favorecendo a atração entre o adsorvente e o adsorbato. Em pH's acima de 6, a molécula da CIP apresenta cargas positivas e negativas, o que desfavorece o sistema. Da mesma forma, para valores de pH abaixo de 2,68 pode ocorrer a repulsão devido a ambos possuírem carga positiva.

Marin (2013) determinou o pH_{PCZ} da resina DowexTM OptiporeTM SD-2 e chegou a um valor dentro de uma faixa compreendida entre 4 e 10. Segundo o

estudo de Borba (2009), a resina catiônica Amberlite IR 120 também apresentou um pH_{PCZ} em um intervalo ($4 < pH_{PCZ} < 11$). Ambos os valores encontrados apresentam-se maiores que o valor obtido para a resina em estudo. Isso pode estar relacionado ao caráter ácido da resina SGC650H devido a sua superfície ser carregada com íons H^+ , diferentemente da Amberlite IR 120 que, apesar de possuir o mesmo grupo funcional, apresenta forma iônica Na^+ . Já a resina Dowex™ Optipore™ SD-2 possui grupo funcional diferente, composto por uma amina terciária, a qual possui característica menos ácida que o grupamento ácido sulfônico.

Dessa forma, analisando e comparando a especiação da molécula da CIP com o ponto de carga zero da resina SGC650H, observa-se que a remoção deste composto fármaco, de uma solução aquosa, pode ser influenciada pelo valor do pH da solução.

6.2 Testes iniciais de pH

Para verificar a influência do pH no processo de remoção da CIP da solução aquosa, foram realizados testes em sistema fechado e batelada. O primeiro teste verificou o efeito do $pH_{inicial}$ na capacidade de remoção do fármaco pela resina, e o segundo teste permitiu verificar o comportamento cinético do processo em três diferentes pH's.

6.2.1 Efeito do $pH_{inicial}$ da solução

Nesta etapa, foi avaliada a remoção da CIP de uma solução aquosa, em cinco valores de $pH_{inicial}$ diferentes, de acordo com as especiações da molécula apresentadas na Figura 3.3. Optou-se por trabalhar com valores de pH que representem espécies de CIP com diferentes cargas (3, 7,5 e 11) e pH's de transição entre elas (6 e 9). Os resultados são apresentados na Figura 6.5.

Primeiramente, verifica-se que altas quantidades de CIP são removidas com a utilização da resina SGC650H. Também pode ser observado que sistemas ácidos são favoráveis ao processo, visto que o $pH_{inicial}$ que apresentou maior

capacidade de remoção foi o pH 3, decrescendo para os demais valores. O estudo de Chang *et al.* (2016) verificou que o pH da solução afetou diretamente a remoção de CIP a partir da utilização do mineral palygorskita. A capacidade de adsorção diminuiu de 38-40 mg g⁻¹ em pH entre 2 e 9, para 23 mg g⁻¹ em pH 11. Jalil *et al.* (2015) também confirmam essa relação ao apresentar em seu estudo que a capacidade de adsorção da CIP pela argila mineral *Montmorillonita* diminui gradativamente para pH acima de 7,5. Este comportamento pode estar relacionado com a presença da molécula na forma negativa (CIP⁻), a qual favorece interações repulsivas com a superfície negativa da argila mineral.

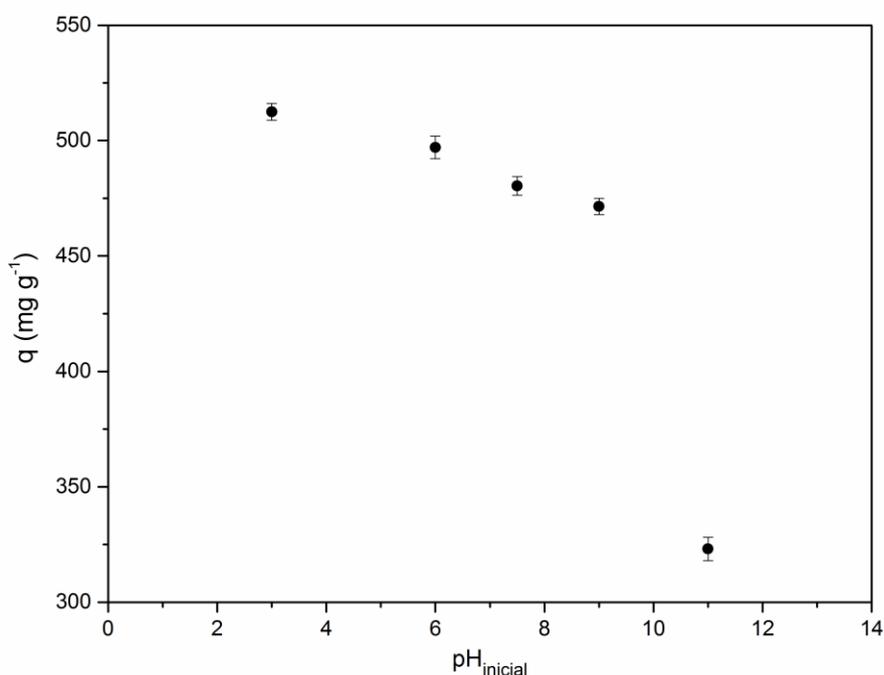


Figura 6.5. Quantidade de CIP adsorvida em função do pH_{inicial} da solução. Condições fixadas: C₀ = 100 mg L⁻¹; T = 30 °C.

O conhecimento da influência do pH sobre o processo de remoção da CIP de um meio aquoso, empregando uma resina de troca iônica, é indispensável para se obter resultados satisfatórios. Isto se deve ao fato de que alterações no pH podem afetar o processo de adsorção ou troca iônica por meio da dissociação de grupos funcionais presentes nos sítios ativos da resina (MALL *et al.*, 2006). Da mesma forma, o pH influencia diretamente na estrutura da molécula da CIP (ver Figura 3.3), o que justifica uma análise criteriosa desse parâmetro.

Analisando o resultado obtido no presente trabalho e comparando-o com o valor do pH_{PCZ} da resina (ver Figura 6.4) e com a especiação da molécula de CIP (ver Figura 3.3), observa-se que a maior remoção de CIP da solução aquosa ocorre justamente na faixa compreendida entre o pH_{PCZ} do material e o pK_{a1} da molécula (2,68 a 5,9). Esse resultado pode ocorrer devido à presença do grupo funcional ácido sulfônico da resina que apresenta uma constante de dissociação ácida (pK_a) de aproximadamente -2,6 (RIPIN & EVANS, 2005), ou seja, para pH's acima desse valor, o H^+ (íon trocável) tende a ficar dissociado em solução (ver Apêndice C, p. 112). Logo, em um valor de pH em que a molécula da CIP apresente caráter positivo e a resina possua carga superficial negativa (como é o caso entre 2,68 e 5,9), a atração, a partir de forças eletrostáticas, entre o adsorvente e o adsorbato é favorecida.

A remoção do composto, observada nos pH's acima de 6, pode estar relacionada com a presença de interações intermoleculares entre as estruturas da resina (poliestireno reticulado com divinilbenzeno e grupos funcionais ácidos sulfônicos) e da CIP (grupamento ácido carboxílico e aminas terciárias), como ligações de hidrogênio e forças de van der Waals (COTORUELO *et al.*, 2010).

Dessa forma, como a capacidade de remoção da CIP em pH 3 e pH 6 foi relativamente próxima, 512 mg g^{-1} e 497 mg g^{-1} , respectivamente, optou-se por trabalhar com um pH mais próximo a neutralidade por razões econômicas, quando avaliada a não-necessidade de um pré-tratamento e/ou ajuste do pH. Portanto, a etapa seguinte do estudo buscou avaliar a cinética de remoção para valores de pH próximo a neutralidade (5, 6 e 7).

6.2.2 Cinética de adsorção em função do $pH_{inicial}$ da solução

Na Figura 6.6 são apresentados os dados experimentais da cinética de remoção da CIP, de uma solução aquosa, utilizando a resina SGC650H. Observa-se que, em um contexto geral, as curvas seguem uma cinética mais rápida na seguinte ordem ($pH\ 6 > pH\ 5 > pH\ 7$). Porém, a partir da ampliação observada em (a), nota-se que, até o ponto de 150 minutos, ambos os pH's apresentam comportamentos cinéticos semelhantes.

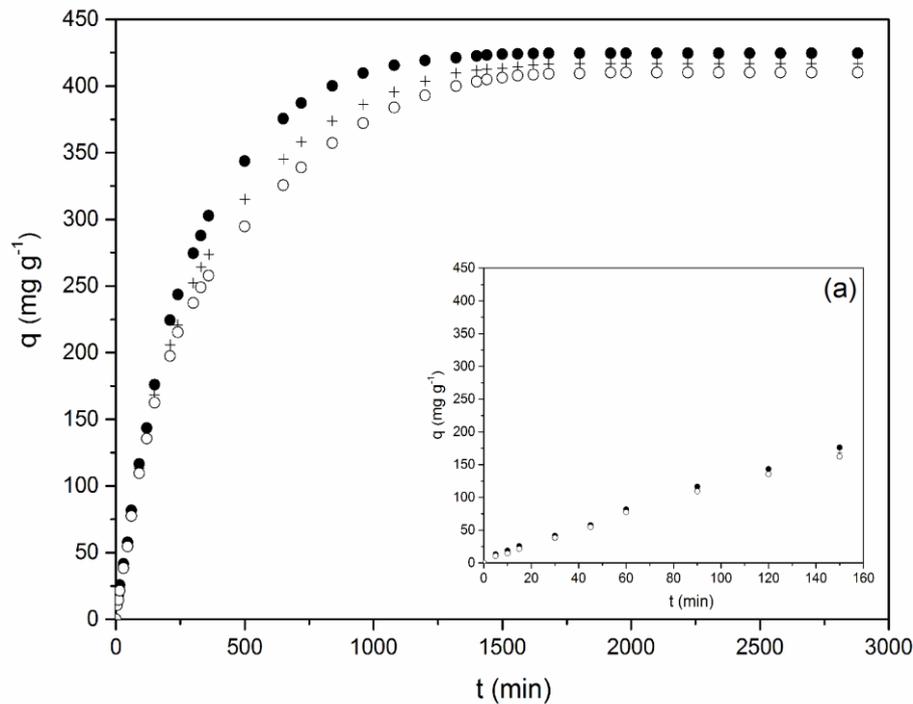


Figura 6.6. Cinética em sistema fechado e batelada para diferentes pH's: (a) até o tempo de 160 minutos. + pH 5; ● pH 6; ○ pH 7. Condições fixadas: $C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$; $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$.

Da mesma forma, para um tempo superior a 1500 minutos, observa-se que não existe variação significativa nas quantidades adsorvidas para os diferentes pH's, o que foi confirmado a partir do Teste de Tukey. Sendo assim, pode-se considerar que o efeito cinético do $\text{pH}_{\text{inicial}}$, para os três valores observados, apresenta variação desprezível no processo para um tempo baixo de contato, como é caso identificado em colunas de leito fixo. Dessa forma, utilizou-se o pH 5 na sequência do estudo pelo fato de garantir que a molécula de CIP se mantenha predominantemente na forma de um cátion, conforme é apresentado na Figura 3.3, e também por verificar que a solubilidade do composto é cerca de 10 vezes maior para esse pH, quando comparada com a dos pH's 6 e 7 (ver Figura 3.4).

6.3 Equilíbrio de adsorção

Na Figura 6.7 são apresentados os dados de equilíbrio experimentais e simulados pelas isoterms de Langmuir e Freundlich. Observa-se que os dados obtidos para o equilíbrio apresentam um comportamento extremamente favorável,

visto que em concentrações de equilíbrio mais baixas da CIP na fase líquida ($C_{eq} \approx 1 \text{ mg L}^{-1}$), obtém-se uma capacidade de adsorção de 395 mg g^{-1} . A região de máxima adsorção é verificada para valores próximos a 510 mg g^{-1} , o que corresponde um valor de $q_{m\acute{a}x}$ de $1,54 \text{ meq g}^{-1}$. Visto que o valor fornecido pela empresa fabricante como a capacidade total de troca para a resina foi de $1,65 \text{ meq g}^{-1}$ (ver Tabela 3.2), pode-se concluir que o perfil de saturação obtido experimentalmente se aproxima do equilíbrio teórico.

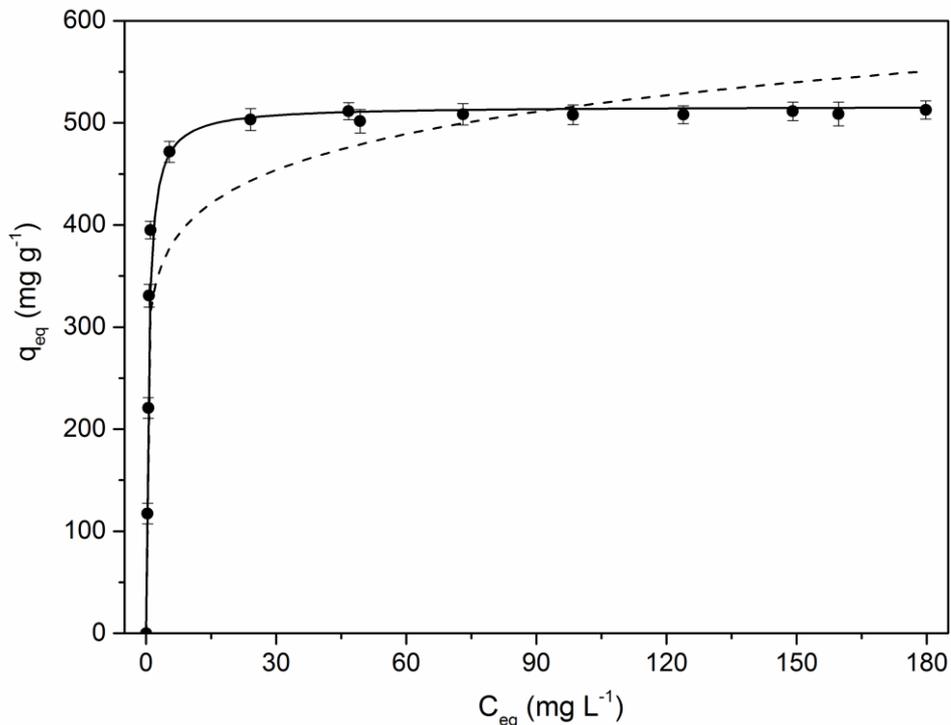


Figura 6.7. Equilíbrio em sistema fechado e batelada: ● dados experimentais; — Isoterma de Langmuir; --- Isoterma de Freundlich. Condições fixadas: pH = 5; $C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; T = 30 °C.

A isoterma de Langmuir foi a que melhor representou os dados experimentais, indicando uma adsorção superficial em monocamada. No entanto, com base nas características morfológicas da resina SGC650H (ver Tabela 6.1), as quais apresentam uma baixa área superficial, e uma elevada capacidade de adsorção, sugere-se que a adsorção da CIP ocorre por formação de múltiplas camadas. Neste sistema adsorvente-adsorbato, o ponto de inflexão característico de isothermas multicamadas provavelmente não é observado por ocorrer à diluição infinita, da mesma forma que no estudo de Ribeiro *et al.* (2015). Apesar disso, a

isoterma de Langmuir, que considera apenas uma formação monocamada durante o processo, foi utilizada para descrever os dados experimentais de equilíbrio.

Na Tabela 6.3 são apresentados os valores do coeficiente de determinação (R^2) para cada um dos modelos utilizados, bem como os valores dos parâmetros ajustados. Os valores do coeficiente de determinação indicam que a isoterma de Langmuir foi a que melhor se ajustou aos dados experimentais. Da mesma forma, observa-se que o comportamento extremamente favorável da curva isotérmica é confirmado pelo elevado valor da constante de afinidade de Langmuir (b_L).

Tabela 6.3. Isotermas de equilíbrio e parâmetros avaliados.

Isoterma	Parâmetros	Valores
Langmuir	$q_{máx}$ (mg g^{-1})	$510,64 \pm 10,19$
	b_L (L mg^{-1})	$1,93 \pm 0,25$
	R^2	0,98
Freundlich	k_F ($\text{mg g}^{-1} (\text{mg L}^{-1})^n$)	$314,58 \pm 28,28$
	n_F	$9,18 \pm 1,86$
	R^2	0,92

Li *et al.* (2015) avaliaram a capacidade de adsorção da CIP a partir de dois adsorventes diferentes, nanotubos de carbono e carvão ativado. Os resultados mostraram que as capacidades máximas de adsorção ($q_{máx}$) e as constantes de afinidade de Langmuir (b_L) foram, respectivamente: 225 mg g^{-1} e 97 L mg^{-1} para os nanotubos de carbono e 86 mg g^{-1} e $0,51 \text{ L mg}^{-1}$ para o carvão ativado. Neste estudo, os experimentos foram conduzidos em pH igual a 6,2 e temperatura de 25 °C. Em outro trabalho, Zheng *et al.* (2015) avaliaram a utilização de nanotubos de carbono impregnados com TiO_2 na adsorção da CIP. O estudo utilizou pH igual a 7 e temperatura fixa de 25 °C, e obteve uma capacidade máxima de adsorção de $26,38 \text{ mg g}^{-1}$ e uma constante de afinidade de Langmuir (b_L) igual a $0,18 \text{ L mg}^{-1}$.

O estudo de Peng *et al.* (2016b) verificou a capacidade de adsorção da CIP para carvões mesoporosos com e sem tratamento químico. As capacidades máximas de adsorção ($q_{máx}$) e as constantes de afinidade de Langmuir (b_L) foram, respectivamente: 116,7 mg g⁻¹ e 0,037 L mg⁻¹ para o carvão original; 210,8 mg g⁻¹ e 0,079 L mg⁻¹ para o tratado com H₃PO₄; 267,4 mg g⁻¹ e 0,169 L mg⁻¹ para o tratado com ZnCl₂; e 183,9 mg g⁻¹ e 0,038 L mg⁻¹ para o tratado com NH₃H₂O. Neste estudo, as condições fixadas foram: pH_{inicial} da solução e temperatura iguais a 6 e 25 °C, respectivamente.

Observa-se que os valores da capacidade máxima de adsorção ($q_{máx}$) e da constante de afinidade de Langmuir (b_L) obtidos na interação entre a CIP e a resina SGC650H foram elevados quando comparados com os demais trabalhos citados, que observaram a remoção do fármaco a partir de outros adsorventes e condições experimentais parecidas. Dessa forma, verificou-se que a resina estudada possui elevada afinidade e capacidade de adsorção deste fármaco. Ainda, é importante ressaltar que, embora a isoterma de Langmuir descreva bem os dados experimentais, ela provavelmente não seja capaz de descrever a fenomenologia do processo.

6.4 Cinética de adsorção em coluna de leito fixo

Nesta seção são apresentados os resultados da modelagem matemática fenomenológica aplicada ao processo de remoção da CIP em coluna de leito fixo empacotada com a resina SGC650H, bem como os resultados da variável eficiência da coluna, calculada a partir das curvas de ruptura obtidas. A análise estatística utilizada avaliou o ajuste das variáveis de entrada (vazão volumétrica e altura do leito) em função da maximização da variável resposta (eficiência da coluna), a partir de um planejamento experimental do tipo DCCR.

6.4.1 Modelagem matemática

Para expressar os resultados da modelagem matemática e simulação do processo de remoção da CIP, de uma solução aquosa, em coluna de leito fixo

empacotada com a resina SGC650H, foram utilizadas siglas representando cada um dos modelos, em que: AS – Adsorção na Superfície, DFE – Difusão no Filme Externo e AS+DFE – Adsorção na Superfície + Difusão no Filme Externo (modelo de dupla resistência).

Na Tabela 6.4 são apresentados os parâmetros envolvidos no processo de remoção da CIP em coluna de leito fixo. Estes valores foram utilizados no cálculo das curvas de ruptura simuladas pelos modelos matemáticos fenomenológicos avaliados no estudo.

Tabela 6.4. Parâmetros do processo de remoção da CIP em coluna de leito fixo.

ENSAIO	PARÂMETRO						
	Q (cm ³ min ⁻¹)	H _L (cm)	ε_L	ρ_L (g cm ⁻³)	D_m (cm ² min ⁻¹)	u_0 (cm min ⁻¹)	D_{ax} (cm ² min ⁻¹)
1	5,0	3,8				8,4	0,3
2	11,0	3,8				18,4	0,6
3	5,0	7,6				8,4	0,3
4	11,0	7,6				18,4	0,6
5	3,8	5,7	0,76	0,3	2,57x10 ⁻⁴	6,4	0,2
6	12,2	5,7				20,4	0,7
7	8,0	3,0				13,4	0,4
8	8,0	8,4				13,4	0,4
9, 10 e 11	8,0	5,7				13,4	0,4

Os resultados gráficos das curvas de ruptura experimentais e calculadas pelos respectivos modelos, para cada ensaio experimental realizado, são apresentados na Figura 6.8.

Os modelos cinéticos avaliados apresentaram resultados satisfatórios na representação dos dados experimentais. Nota-se que a curva representada pelo modelo de dupla resistência (AS+DFE) não é observada na Figura 6.8(a-f). Isso ocorre devido à sobreposição desta pela curva do modelo AS.

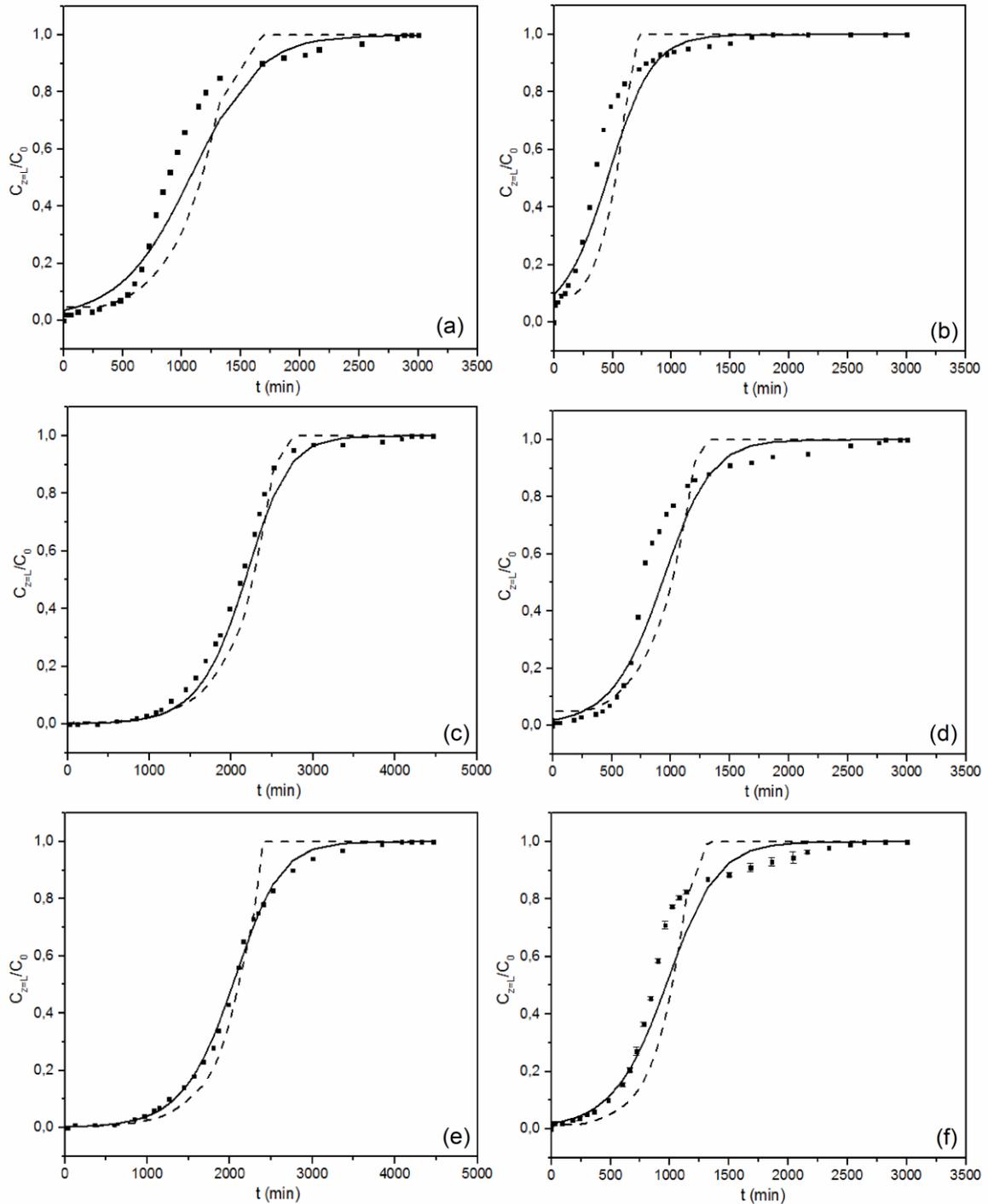


Figura 6.8. Curvas de ruptura experimentais e calculadas: (a) Ensaio 1 ($Q = 5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, $H_L = 3,8 \text{ cm}$); (b) Ensaio 2 ($Q = 11 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, $H_L = 3,8 \text{ cm}$); (c) Ensaio 3 ($Q = 5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, $H_L = 7,6 \text{ cm}$); (d) Ensaio 4 ($Q = 11 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, $H_L = 7,6 \text{ cm}$); (e) Ensaio 5 ($Q = 3,8 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, $H_L = 5,7 \text{ cm}$); (f) Média dos Ensaios 9, 10 e 11 ($Q = 8 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, $H_L = 5,7 \text{ cm}$). ■ pontos experimentais; — AS; --- DFE; AS+DFE. Condições fixadas: $\text{pH} = 5$; $C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$.

Na Tabela 6.5 são apresentados os valores dos parâmetros obtidos a partir de um ajuste dos modelos aos dados experimentais das curvas de ruptura, bem como o coeficiente de determinação (R^2) e o critério corrigido de informação de

Akaike (AICc). Baseado nos valores de R^2 e AICc, o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais, para todos os ensaios, foi o que considera a adsorção na superfície (AS) como a etapa limitante do processo de transferência de massa.

Analisando as constantes cinéticas separadamente, observa-se que os modelos AS e de dupla-resistência (AS+DFE) apresentam os mesmos valores para a constante cinética de adsorção na superfície (k_a). Já o coeficiente de transferência de massa no filme externo (K_F) difere entre os ensaios no modelo DFE e apresenta pequena variação para o modelo AS+DFE. Esse comportamento dos parâmetros dos modelos identifica que o k_a apresenta coerência quanto ao ajuste das curvas de ruptura para as diferentes condições experimentais. Isso pode ser justificado pelo fato de que o mesmo independe das variáveis de entrada (vazão volumétrica e altura do leito), podendo ser influenciado apenas por outras variáveis, as quais foram mantidas constantes nesta etapa do estudo, como a temperatura, seguindo a equação de Arrhenius (BORBA *et al.*, 2008; ÇELEKLI *et al.*, 2012; SCHEUFELE *et al.*, 2016) Por outro lado, o valor do K_F , em teoria, é dependente da vazão volumétrica de alimentação, de forma que o aumento dessa variável deve resultar em valores mais elevados de K_F . No entanto, essa afirmação não é verificada quando comparados, por exemplo, os ensaios 3 e 5 ou 4 e 9, em que uma vazão volumétrica maior resultou em um menor valor do coeficiente de transferência de massa no filme externo (K_F). Isso confirma o fato de que, possivelmente, o modelo não representa a fenomenologia do processo.

Para confirmar o efeito das etapas limitantes de transferência de massa na superfície da resina e no filme externo, para o modelo de dupla-resistência, avaliou-se o efeito dos parâmetros (k_a , K_F) sobre a tendência da curva de ruptura aplicou-se a análise de sensibilidade. Esta análise consistiu em alterar apenas um parâmetro em cada simulação e avaliar a resposta do sistema. Os valores dos parâmetros apresentados no Ensaio 1 da Tabela 6.5 foram utilizados como pontos de referência nas simulações ($k_a^{\text{ótimo}} = 4,91 \times 10^{-5} \text{ L mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ e $K_F^{\text{ótimo}} = 0,12 \text{ min}^{-1}$). Logo, as condições operacionais experimentais utilizadas nas simulações foram: $C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$, $Q = 5 \text{ mL min}^{-1}$ e $L = 3,8 \text{ cm}$. A simulação das curvas de ruptura para diferentes valores de k_a e K_F é mostrada na Figura 6.9.

Tabela 6.5. Valores dos parâmetros estimados de cada modelo cinético para os dados experimentais de adsorção da CIP pela resina SGC650H, sob diferentes vazões volumétricas e alturas de leito.

ENSAIO	Variáveis do processo		VALORES ESTIMADOS PARA CADA MODELO									
			Modelo AS			Modelo DFE			Modelo AS+DFE			
			Q	H _L	k _a	R ²	AICc	K _F	R ²	AICc	k _a	K _F
1	5,0	3,8		0,98	-138	7,00	0,95	-113		0,12	0,98	-135
2	11,0	3,8		0,98	-146	11,77	0,95	-113		0,10	0,98	-144
3	5,0	7,6		0,99	-183	6,08	0,99	-151		0,11	0,99	-180
4	11,0	7,6	4,91x10 ⁻⁵	0,98	-140	7,27	0,95	-114	4,91x10 ⁻⁵	0,10	0,98	-137
5	3,8	5,7		0,99	-187	6,72	0,99	-155		0,13	0,99	-185
9	8,0	5,7		0,98	-145	11,22	0,96	-116		0,12	0,98	-143
10	8,0	5,7		0,98	-149	10,63	0,96	-119		0,11	0,98	-147
11	8,0	5,7		0,98	-147	10,79	0,96	-118		0,11	0,98	-145

Nota: Somente os ensaios realizados experimentalmente foram verificados e forneceram os parâmetros para cada modelo. Logo, os ensaios 6, 7 e 8 não são apresentados na tabela.

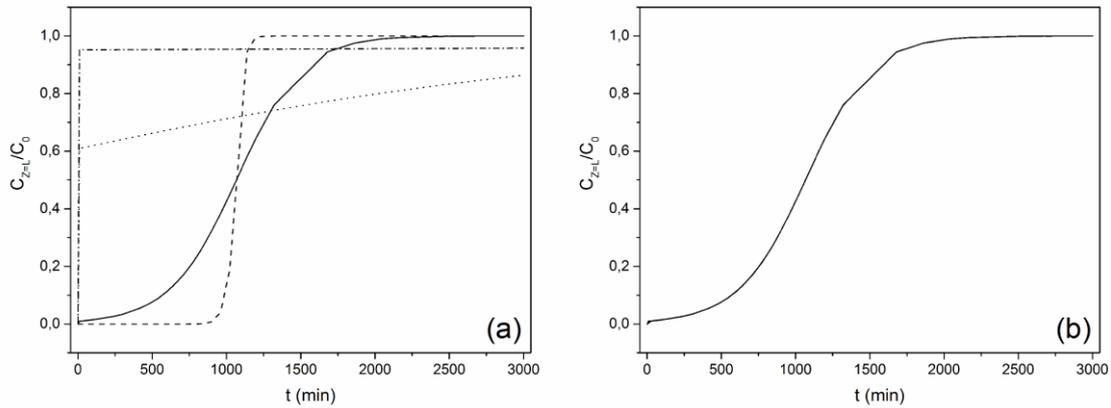


Figura 6.9. Sensibilidade do modelo AS+DFE aos valores dos coeficientes de transferência de massa: (a) — $k_a = k_a^{\text{ótimo}}$, --- $k_a = 10 \times k_a^{\text{ótimo}}$, $k_a = 0,1 \times k_a^{\text{ótimo}}$, - - - - $k_a = 0,01 \times k_a^{\text{ótimo}}$; (b) — $K_F = K_F^{\text{ótimo}}$, --- $K_F = 10 \times K_F^{\text{ótimo}}$, $K_F = 0,1 \times K_F^{\text{ótimo}}$, - - - - $K_F = 0,01 \times K_F^{\text{ótimo}}$.

O modelo foi sensível a alterações apenas no valor do coeficiente de transferência de massa que considera a adsorção na superfície como a etapa limitante (k_a), uma vez que pequenas perturbações nos valores deste parâmetro causaram alterações significativas na forma da curva de ruptura (Figura 6.9a). Por outro lado, a análise de sensibilidade para o parâmetro que considera a difusão no filme externo como etapa limitante do processo de transferência de massa demonstrou que, por mais que fosse variado o valor da constante K_F , a curva não apresentou alterações (Figura 6.9b). Assim, constatou-se que o processo de transferência de massa entre a CIP e a resina SGC650H foi limitado pela etapa de adsorção da superfície.

Deve-se observar, no entanto, que condições operacionais como temperatura e vazão volumétrica podem influenciar diretamente na escolha da etapa limitante ao processo de transferência de massa. Isso porque resultam em diferentes condições da fase líquida como, dinâmica do fluido e/ou estado de agregação da molécula. Logo, ao alterar a configuração experimental do sistema pode-se obter outra etapa limitante do processo (MONTE BLANCO *et al.*, 2017).

Como as análises utilizadas confirmaram que o modelo que forneceu o melhor ajuste aos dados experimentais obtidos em coluna foi o que considera a adsorção na superfície (AS) como a etapa limitante, o mesmo foi utilizado na simulação dos demais ensaios do planejamento experimental (Ensaio 6, 7 e 8). As simulações destes três ensaios são apresentadas na Figura B.1 (ver Apêndice B, p. 109).

6.4.2 Planejamento experimental DCCR

A realização dos experimentos em coluna de leito fixo teve como objetivo maximizar a eficiência do processo de remoção da CIP, de uma solução aquosa, em função das variáveis vazão volumétrica e altura do leito. Para isso, foram realizados ensaios baseados em um planejamento experimental do tipo delineamento composto central rotacional (DCCR). A variável resposta foi calculada a partir dos dados das curvas de ruptura apresentados na Tabela A.1 (ver Apêndice A, p. 108). Os resultados referentes à eficiência do processo, para cada ensaio, são apresentados na Tabela 6.6, na qual pode ser observado que a eficiência da coluna teve grande variação dentro dos níveis avaliados.

Tabela 6.6. Eficiência da coluna de leito fixo a partir das variáveis estudadas no planejamento experimental DCCR.

Ensaio	Variáveis de Entrada		Variável Resposta
	Vazão Volumétrica (Q) (cm ³ min ⁻¹)	Altura do Leito (H _L) (cm)	Eficiência (%)
1	5,0	3,8	29,1
2	11,0	3,8	1,2
3	5,0	7,6	61,4
4	11,0	7,6	24,6
5	3,8	5,7	59,7
6*	12,2	5,7	4,4
7*	8,0	3,0	2,3
8*	8,0	8,4	48,1
9	8,0	5,7	25,5
10	8,0	5,7	24,7
11	8,0	5,7	26,3

* Ensaios realizados utilizando simulação matemática. Nesses casos, não foi realizado o procedimento experimental. Os dados utilizados para o cálculo da variável resposta foram obtidos a partir do modelo matemático que melhor se ajustou aos dados das demais corridas experimentais (AS – Adsorção na Superfície). Os resultados da simulação do processo são apresentados na Seção 6.4.1.

O menor valor da variável resposta (1,2%) é verificado para os valores de $11,0 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ de vazão volumétrica e 3,8 cm de altura do leito. Já o maior valor para a eficiência da coluna (61,4%) foi obtido utilizando $5,0 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ e 7,6 cm. Observa-se que, fixando a vazão em $8 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, por exemplo, a eficiência da coluna aumenta com o aumento da altura do leito, ou seja, para mesmas vazões de entrada da solução de CIP, maiores quantidades do material adsorvente (resina) possibilitaram uma maior eficiência do processo. Da mesma forma, fixando a altura do leito em 5,7 cm, observa-se um aumento da variável resposta ao se trabalhar com menores vazões volumétricas. Logo, as duas variáveis acabam influenciando no sistema.

Na Tabela 6.7, é apresentada a influência significativa dos fatores e suas interações para a variação da eficiência da coluna, considerando um nível de confiança de 95% ($\alpha = 0,05$).

Tabela 6.7. Estimativas de efeitos para o planejamento experimental DCCR ($\alpha = 0,05$).

Parâmetro	Efeito	Erro Padrão Efeito	p-valor	Coef.	Erro Padrão Coef.
Média/Interc.	25,50	0,46	0,00033	25,50	0,46
Q	-35,89	0,57	0,00025	-17,94	0,28
Q ²	6,88	0,68	0,00973	3,44	0,34
H _L	30,05	0,56	0,00035	15,03	0,28
H _L ²	-0,11	0,67	0,88468	-0,05	0,33
Q x H _L	-4,15	0,80	0,03083	-2,22	0,40

$R^2 = 0,99187$; $R^2_{aj.} = 0,98375$.

Baseado nos p-valores, a um nível de significância de 5% ($\alpha = 0,05$), verifica-se que apenas o efeito quadrático da altura do leito (H_L^2) não foi significativo no processo. Dessa forma, este efeito foi desprezado para a elaboração do modelo estatístico. A análise do sinal dos coeficientes lineares apresenta que os efeitos das variáveis investigadas no processo são contrários, ou seja, enquanto que o aumento da vazão volumétrica influencia negativamente a eficiência da coluna, maiores alturas do leito apresentam efeito positivo na

variável resposta. Outra informação importante é a partir da avaliação dos valores (em módulo) dos coeficientes, na qual pode ser verificado que ambos os termos lineares de vazão volumétrica (Q) e altura do leito (H_L) apresentaram o maior efeito sobre a eficiência da coluna, seguidos pelo termo quadrático da vazão volumétrica (Q^2) e pela interação dos dois fatores (Q x H_L).

Os resultados obtidos para a análise de variância (ANOVA) do modelo estatístico são apresentados na Tabela 6.8. A partir do teste F, utilizado para analisar a validade do modelo, observa-se que o F_{cal} (73,78) > F_{tab} (4,53) e que $F_{cal}/F_{tab} \geq 10$, o que permite concluir que o modelo é válido e pode ser considerado preciso para representar o processo dentro dos níveis estipulados (BOX & WETZ, 1973; BOX & DRAPER, 1987).

Tabela 6.8. Análise de variância para o planejamento experimental DCCR ($\alpha = 0,05$).

Fator	SQ	GL	QM	F_{cal}	p-valor
Q	2550,26	1	2550,26	3984,79	0,0003
Q^2	71,51	1	71,51	111,73	0,0088
H_L	1814,81	1	1814,81	2835,63	0,0004
Q x H_L	19,80	1	19,80	30,94	0,0308
Modelo	4456,38	4			
Falta de Ajuste	35,25	4	8,81	13,77	0,0689
Erro Puro	1,28	2	0,64		
Resíduo	36,53	6	6,09		
Total	4492,91	10	449,29	73,78	

SQ = Soma dos Quadrados; GL = Graus de Liberdade; QM = Quadrados Médios.

$R^2 = 0,99187$; $R^2_{aj.} = 0,98645$.

$F_{tab}(4; 6; 0,05) = 4,53$.

$F_{tab f. aj.}(4; 2; 0,05) = 19,25$.

Outra análise apresenta que a falta de ajuste não foi significativa ao nível de significância de 5% (p-valor > 0,05) e que o $F_{cal, f. aj.}(13,77) < F_{tab, f. aj.}(19,25)$, o que permite concluir que não há falta de ajuste para o modelo. Ainda, observa-se que os valores de R^2 e $R^2_{aj.}$ são próximos, análise que também auxilia na confirmação da validade do modelo. Com isso, verifica-se que o modelo de

segunda ordem proposto descreve de forma satisfatória o comportamento da eficiência da coluna de leito fixo frente às variáveis vazão volumétrica e altura do leito, dentro dos níveis estipulados.

Conforme apresentado na Figura 6.10a, onde confrontam-se os valores preditos pelo modelo e aqueles obtidos experimentalmente, verifica-se um bom ajuste dos dados experimentais, visto que os pontos se encontram próximos à linha reta. O gráfico da probabilidade normal para a eficiência da coluna de leito fixo, apresentado na Figura 6.10b, mostra que os resíduos são independentes, ou seja, que os resultados não são tendenciosos, além de que, obedecem a uma distribuição normal. Ainda, verifica-se a inexistência de *outliers*, ou valores discrepantes, indicando um bom ajuste do modelo. Na Figura 6.10c, apresenta-se o comportamento dos resíduos relativos aos seus correspondentes valores preditos pelo modelo. Nesse caso, observa-se uma distribuição aleatória dos resíduos ao longo da reta, o que confirma a homoscedasticidade do modelo.

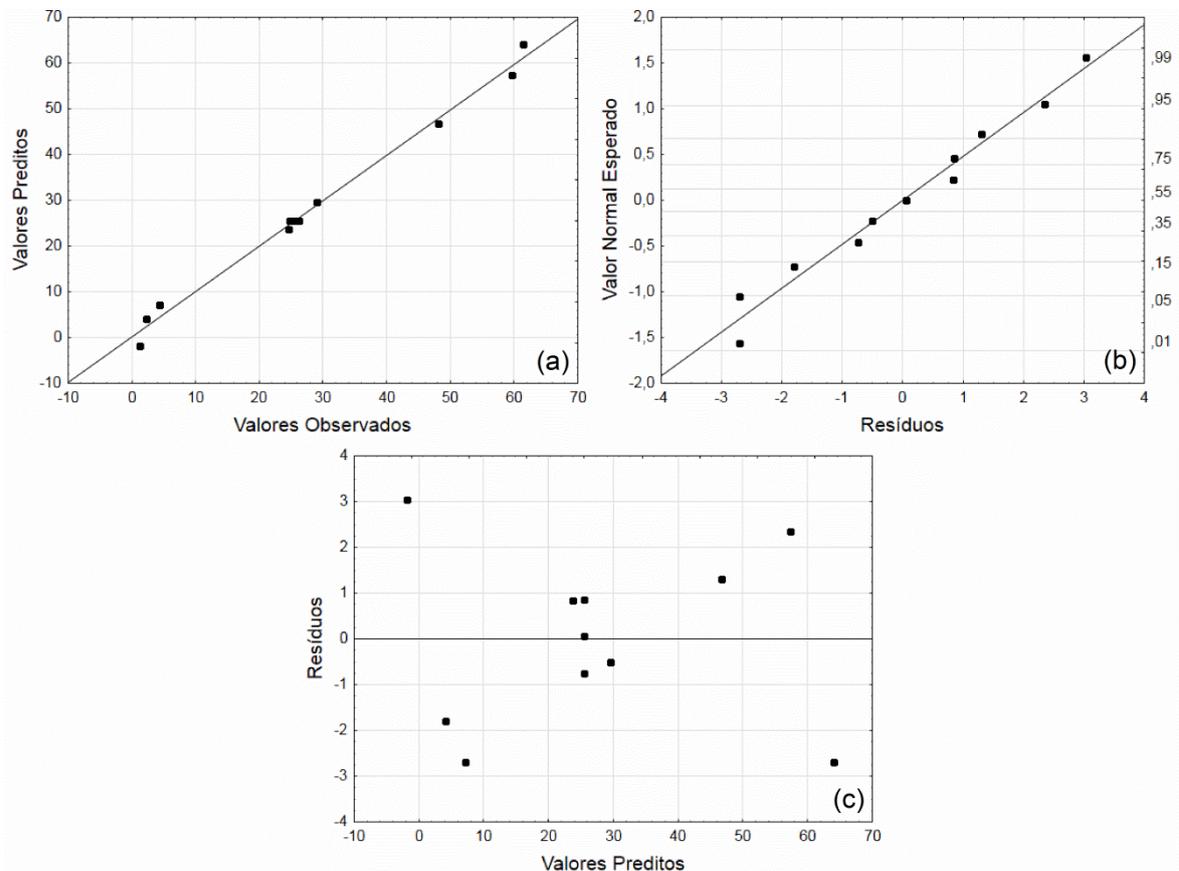


Figura 6.10. Resposta da eficiência da coluna: (a) Valores Preditos versus Valores Observados; (b) Distribuição de probabilidade normal dos resíduos; (c) Resíduos versus Valores Preditos.

A Equação (6.1) relaciona as variáveis reais do planejamento e os coeficientes de regressão do modelo estatístico, levando em consideração apenas os que apresentam efeitos significativos (p -valor $< 0,05$).

$$\text{Eficiência (\%)} = 35,01 - 9,9Q + 0,38Q^2 + 11,03H_L - 0,39QH_L \quad (6.1)$$

A superfície de resposta da eficiência da coluna na remoção da CIP, de uma solução aquosa, calculada a partir do modelo proposto pela análise estatística, é apresentada na Figura 6.11. Observa-se que o sentido de maior eficiência aponta para valores crescentes de altura do leito (H_L) e decrescentes de vazão volumétrica (Q). No entanto, apesar de apresentar uma tendência, o modelo não obteve um ponto ótimo de operação. Para que isso fosse possível, seria necessário expandir os níveis das variáveis estudadas, vazão volumétrica e altura do leito.

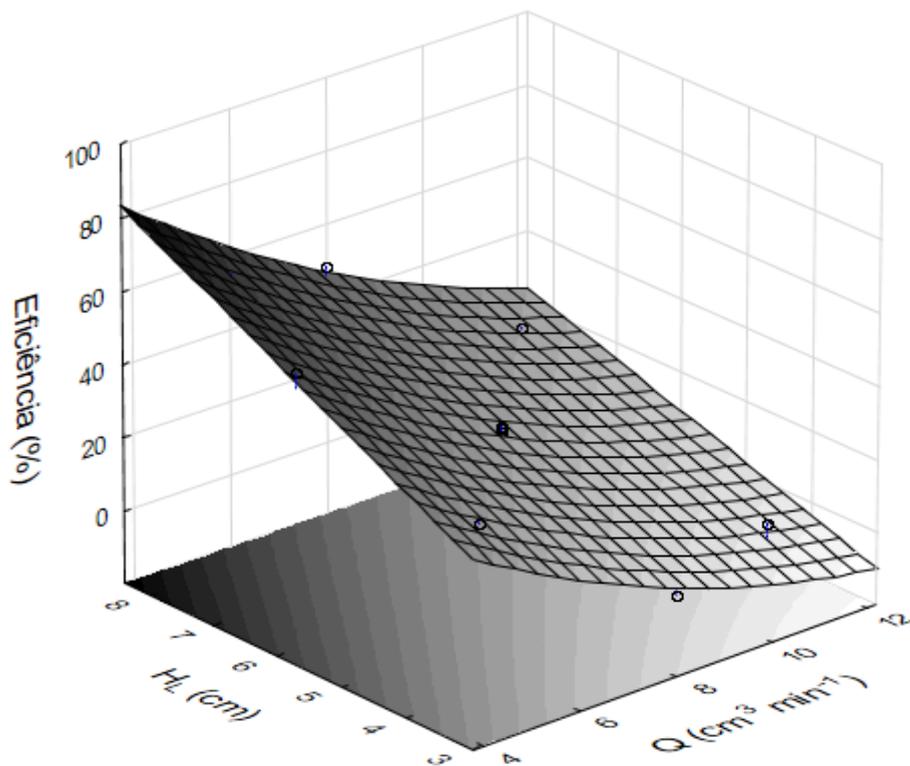


Figura 6.11. Superfície de resposta dos resultados experimentais obtidos no planejamento experimental DCCR para a eficiência da coluna.

O tempo de residência é um parâmetro importante no processo de adsorção/troca iônica em coluna de leito fixo. Este parâmetro pode ser modificado a partir de alterações na vazão volumétrica de alimentação da fase líquida e/ou na altura do leito. Normalmente, verifica-se que maiores tempos de contato entre o adsorvente e o adsorbato aumentam a eficiência da coluna de leito fixo, como é o caso apresentado na Figura 6.11. Porém, esta hipótese não é válida para vazões muito baixas devido ao aumento da resistência à transferência de massa que ocorre no filme externo. Da mesma forma, alturas do leito elevadas favorecem a queda de pressão dentro da coluna, o que também limita o processo de transferência de massa do sistema.

O estudo de Fiorentin *et al.* (2015) avaliou a eficiência da coluna de leito fixo empacotado com bagaço de laranja na adsorção do corante reativo 5G. Foram investigadas as mesmas variáveis do presente estudo, vazão volumétrica (1 e 2 cm³ min⁻¹) e altura do leito (8, 15 e 23 cm). Nesse caso, a eficiência da coluna aumentou com o aumento do tempo de residência para a vazão volumétrica de 2 cm³ min⁻¹. Segundo os autores, isso é devido ao aumento dos sítios ativos responsáveis pela adsorção (efeito da altura do leito). Porém, quando avaliada a eficiência para a vazão volumétrica de 1 cm³ min⁻¹, observou-se que a mesma não foi significativamente afetada, muito provavelmente devido à uma elevada resistência externa.

Dessa forma, ressalta-se a importância da utilização de um planejamento experimental que permita avaliar os diferentes níveis das variáveis vazão volumétrica de alimentação e altura do leito, bem como a interação destas, a fim de rastrear os fenômenos envolvidos no processo em diferentes condições experimentais. Visto isso, os resultados obtidos no presente estudo para o planejamento experimental possibilitaram verificar que para vazões volumétricas compreendidas entre 3,8 e 12,2 cm³ min⁻¹ e alturas do leito variando entre 3 e 8,4 cm, o mecanismo de transferência de massa entre a CIP e a resina SGC650H é favorecido em maiores tempos de residência. Logo, como vazões volumétricas mais baixas são impossibilitadas por questões operacionais da bomba peristáltica, optou-se por verificar o efeito exclusivo da altura do leito, fixando a vazão volumétrica no mínimo valor trabalhado no planejamento (3,8 cm³ min⁻¹). Esta etapa do estudo é apresentada na sequência.

6.4.3 Efeito da altura do leito

Com o ajuste das variáveis estudadas a partir da utilização de modelagem matemática e análise estatística, chegou-se a conclusão de que menores vazões e maiores alturas de leito favorecem o processo de remoção da CIP em coluna de leito fixo empacotada com a resina SGC650H. Por outro lado, verificou-se que a superfície de resposta não foi capaz de apontar um ponto ótimo para o ajuste das variáveis, sendo necessário expandir os níveis estudados.

Por questões de limite operacional da bomba peristáltica utilizada nos ensaios de remoção da CIP em coluna de leito fixo, a vazão volumétrica foi fixada em $3,8 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ e, então, foi variada a altura do leito visando atingir maiores valores para a eficiência do processo. As simulações foram realizadas utilizando o modelo matemático que melhor se ajustou aos dados experimentais obtidos em coluna, que considera a etapa de adsorção na superfície como limitante da transferência de massa. Ainda, para verificar se o modelo proposto é capaz de prever o resultado da eficiência para essa curva, foi realizada uma duplicata experimental no ponto de altura do leito (15,2 cm), em que os resultados obtidos apontam para o início da seção com aspecto linear. Da mesma forma, foi realizado um experimento em um ponto intermediário à região de transição, na altura do leito de 9,5 cm. Por fim, foi utilizado o ensaio realizado nas mesmas condições de vazão volumétrica ($3,8 \text{ mL min}^{-1}$), porém com $H_L = 5,7 \text{ cm}$, apresentado no Ensaio 5 do planejamento experimental (ver Tabela 4.2).

Na Figura 6.12 é apresentada a curva contendo a eficiência calculada em pontos específicos de altura do leito (H_L), a partir do modelo AS, bem como os resultados obtidos para a eficiência calculada a partir dos experimentos realizados. Observa-se que o comportamento obtido com a análise da eficiência da coluna em função da altura do leito apresentou basicamente três regiões. No primeiro caso, para baixos valores de altura do leito ($H_L < 5,7 \text{ cm}$), um pequeno incremento de massa da resina possibilita uma significativa melhora da eficiência da coluna. Para a segunda região ($5,7 \text{ cm} < H_L < 15,2 \text{ cm}$), a curva possui uma inclinação menor, sendo necessária uma diferença maior de altura do leito para se obter aumentos significativos da eficiência. Por fim, o terceiro caso ($15,2 < H_L$)

apresenta certa linearidade, onde a eficiência da coluna é pouco afetada por diferenças de altura do leito e tende a um valor máximo.

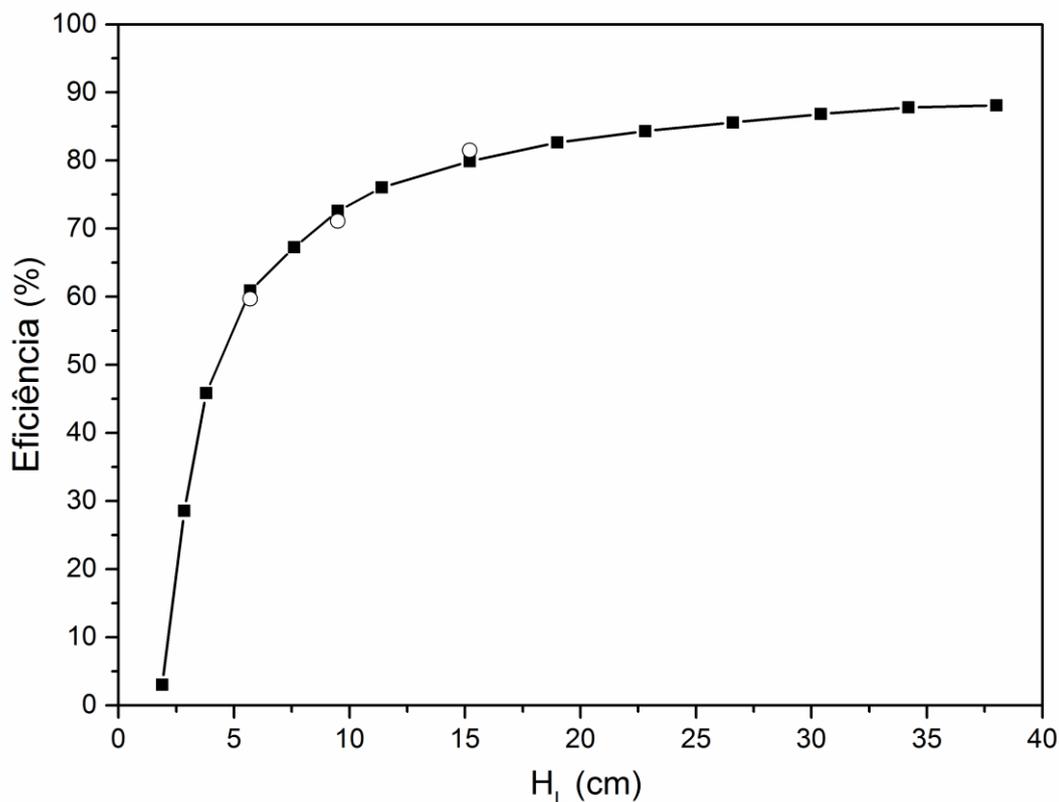


Figura 6.12. Avaliação da eficiência da coluna em função da altura do leito utilizando modelagem matemática fenomenológica (modelo AS): ○ eficiência experimental; ■ eficiência calculada pelo modelo.

Os resultados comparativos entre a eficiência calculada pelo modelo matemático fenomenológico e a eficiência obtida experimentalmente são apresentados na Tabela 6.9.

Tabela 6.9. Comparativo entre o resultado experimental e da modelagem matemática.

Ensaio	Eficiência (%)		DESVIO (%)
	Modelagem Matemática	Experimental	
$H_L = 15,2$ cm	79,9	81,5	2,0
$H_L = 9,5$ cm	72,6	71,1	2,1
$H_L = 5,7$ cm	60,9	59,7	2,0

Nota: As curvas de ruptura para cada ensaio são apresentadas na Figura B.2 (ver Apêndice B, p. 110).

Verifica-se que os resultados obtidos a partir da modelagem matemática e dos dados experimentais são próximos, o que permite validar a utilização do modelo matemático que considera a adsorção na superfície da resina como a etapa limitante no processo de transferência de massa entre a CIP e a resina SGC650H. A validação deste modelo permite utilizá-lo em um aumento de escala, desde que se mantenham fixas as demais variáveis do processo.

Com isso, os valores maximizados de vazão volumétrica e altura do leito no processo de remoção da CIP com a utilização da resina SGC650H foram $3,8 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ e 15,2 cm, respectivamente. A eficiência máxima obtida experimentalmente e validada pelo modelo nessas condições foi de 81,5%. É importante ressaltar que a curva foi validada a partir dos três experimentos relatados acima, em que foram escolhidos valores estratégicos de altura do leito, a fim de possibilitar a predição dos resultados com o mínimo de experimentos possível.

De modo geral, os resultados obtidos a partir da análise estatística, baseada no planejamento experimental DCCR, indicaram o caminho de máxima eficiência para o sistema estudado. De forma paralela, a modelagem matemática fenomenológica realizada possibilitou verificar o processo responsável pela taxa de transferência de massa no sistema CIP/resina, e a partir deste, prever os resultados para diferentes condições experimentais. Por fim, com base na realização de experimentos em condições específicas, comprovou-se a validade do modelo que considera a adsorção na superfície (AS) da resina como a etapa controladora do processo de transferência de massa que envolve a CIP e a resina SGC650H.

Dessa forma, verifica-se a importância de se trabalhar com o acoplamento de técnicas, como é o caso da análise estatística aliada à modelagem matemática fenomenológica. A partir do estudo conjunto das mesmas, pôde-se indicar o caminho de máxima eficiência para o processo utilizado, com a minimização de experimentos e resultados validados em fundamentos teóricos pré-estabelecidos.

7 CONCLUSÕES

Neste trabalho, foram obtidos resultados da caracterização da resina Supergel™ SGC650H utilizada no estudo como material adsorvente. Da mesma forma, foram obtidos dados experimentais de equilíbrio de adsorção em sistema fechado e batelada para o sistema que envolve o fármaco ciprofloxacina (CIP) e a resina. Ainda, foram obtidos dados experimentais das curvas de ruptura para o processo em coluna de leito fixo. Para descrever os dados experimentais de equilíbrio foram utilizados os modelos de isoterma de adsorção de Langmuir e de Freundlich. Para descrever a dinâmica de adsorção em coluna de leito fixo foram utilizados três modelos matemáticos obtidos a partir de um balanço de massa nas fases líquida e sólida (AS, DFE e AS+DFE). As variáveis maximizadas do processo de remoção da CIP de uma solução aquosa em coluna de leito fixo foram vazão volumétrica e altura do leito, as quais foram relacionadas a partir de um planejamento experimental DCCR.

As principais conclusões obtidas a partir dos resultados deste trabalho são apresentadas a seguir:

- A caracterização da resina SGC650H confirmou a densidade real fornecida pelo fabricante e a composição química esperada. Verificou-se a partir dos resultados das técnicas de sedimentometria de raios X, fisissorção de nitrogênio e microscopia eletrônica de varredura (MEV), que a estrutura superficial da resina contém baixa quantidade de poros e que a mesma é composta por grânulos esféricos de diâmetro bastante homogêneo, na faixa de 650 μm . O pH_{PCZ} observado no estudo para a resina foi de 2,68;
- Os testes iniciais realizados possibilitaram verificar que a resina possui maior capacidade de remoção da CIP em valores de pH abaixo de 6. Ainda, confirmaram um comportamento cinético semelhante para os valores de pH 5, 6 e 7, dentro da faixa de tempo levada em consideração no processo em coluna de leito fixo;
- O modelo de Langmuir foi o que melhor se ajustou aos dados de equilíbrio obtidos. Os valores para a capacidade máxima de adsorção ($q_{\text{máx}}$) e para a

constante cinética de afinidade de Langmuir (b_L) calculados pelo modelo foram de 510,64 mg g⁻¹ e 1,93 L mg⁻¹, respectivamente;

- A modelagem matemática fenomenológica realizada confirmou a adsorção na superfície (modelo AS) como sendo a etapa limitante do processo de transferência de massa entre a CIP e a resina SGC650H. Ainda, o modelo mostrou-se capaz de prever os resultados obtidos em coluna para o sistema estabelecido;
- Os resultados obtidos a partir do planejamento experimental DCCR inferiram que menores vazões volumétricas e maiores alturas do leito são necessárias para um aumento na eficiência da coluna, dentro dos níveis estudados;
- A maximização da eficiência da coluna de leito fixo, levando em consideração os resultados da análise estatística realizada e o modelo validado, foi obtida para uma vazão volumétrica de 3,8 cm³ min⁻¹ e altura do leito de 15,2 cm, em que atingiu-se uma eficiência experimental da coluna de 81,5%.

De forma geral, o estudo pôde comprovar a alta afinidade e capacidade de remoção do fármaco ciprofloxacina com a utilização da resina catiônica SupergelTM SGC650H. Ainda, analisou diferentes modelos matemáticos fenomenológicos na representação do processo em coluna de leito fixo e apresentou resultados satisfatórios na previsão da variável resposta (eficiência da coluna). Com isso, a técnica utilizada no estudo é apresentada como uma nova perspectiva no tratamento de compostos fármacos, possível de aplicação em larga escala.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABC, Academia Brasileira de Ciências. **Águas do Brasil, análises estratégicas.** Instituto de Botânica, São Paulo, 2010. Disponível em: <<http://www.abc.org.br/IMG/pdf/doc-6820.pdf>>. Acesso em 08 de setembro de 2015.
- ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 10004.** Resíduos sólidos – Classificação. Rio de Janeiro, 2004.
- AL-DEGS, Y. S.; KHRAISHEH, M. A. M.; ALLEN, S. J.; AHMAD, M. N. **Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent.** *Water Research*, v. 34, p. 927-935, 2000.
- AMÉRICO, J. H. P.; TORRES, N. H.; AMÉRICO, G. H. P.; CARVALHO, S. L. **Ocorrência, destino e potenciais impactos dos fármacos no ambiente.** *Revista de Saúde e Biologia*, v. 8, n. 2, p. 59-72, 2013.
- ANAND, V.; KANDARAPU, R.; GARG, S. **Ion Exchange Resins: Carrying Drug Delivery Forward.** *Drug Discovery Today*, v. 6, n. 17, p. 905-914, 2001.
- ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; CINIGLIA, C.; CHAMPDOREÄ, M.; GIUDICE, R. L.; MAROTTA, R.; ZUCCATO, E. **Antibiotics in the Environment: Occurrence in Italian STPs, Fate, and Preliminary Assessment on Algal Toxicity of Amoxicillin.** *Environmental Science & Technology*, v. 38, n. 24, p. 6832-6838, 2004.
- ANDREOZZI, R.; RAFFAELE, M.; NICKLAS, P. **Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment.** *Chemosphere*, v. 50, n. 10, p. 1319-1330, 2003.
- ANVISA, Agência Nacional de Vigilância Sanitária, 2015. Resistência microbiana – mecanismos e impacto clínico. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/servicosaude/controlere/rede_rm/cursos/rm_controlere/opas_web/modulo3/mecanismos.htm>. Acesso em 02 de dezembro de 2015.
- ANVISA, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução da Diretoria Colegiada - **RDC nº 306**, de 7 de Dezembro de 2004. Dispõe sobre o Regulamento Técnico para o gerenciamento de resíduos de serviços de saúde, 2004.

- AQUINO, S. F.; BRANDT, E. M. F.; CHERNICHARO, C. A. L. **Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: revisão da literatura.** *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 18, n. 3, p. 187-204, 2013.
- ASH, R. J.; IVERSON, J. L. **Antibiotic and disinfectant resistant bacteria in rivers of the United States.** Proceedings of the 4th International Conference on Pharmaceuticals and Endocrine Disrupting Chemicals in Water. Minneapolis, EUA, 2004.
- BAGATINI, M. D.; VASCONCELOS, T. G.; LAUGHINGHOUSE, H. D.; MARTINS, A. F.; TEDESCO, S. B. **Biomonitoring Hospital Effluents by the Allium cepa L. Test.** *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, v. 82, n. 5, p. 590-592, 2009.
- BAPTISTUCCI, Cíntia B. **Degradação do antibiótico ciprofloxacina em solução aquosa por meio de processo oxidativo avançado baseado em ozônio.** São Paulo: Universidade de São Paulo, 2012. 113 p. Dissertação (Mestrado).
- BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. **The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms.** *Journal of the American Chemical Society*, v. 73, n. 1, p. 373-380, 1951.
- BARROS, M. A. S. D.; VALIENTE, P. A.; SOUSA-AGUIAR, E. F. **Problemas Ambientales con Soluciones Catalíticas.** Madrid. Ciência y Tecnología para el Desarrollo, 2001, 185 p.
- BARROS, M. A. S. D.; SILVA, E. A.; ARROYO, P. A.; TAVARES, C. R. G.; SCHNEIDER, R. M.; SUSZEK, M.; SOUSA-AGUIAR, E. F. **Removal of Cr (III) in the fixed bed column and batch reactors using as adsorbent zeolite NaX.** *Chemical Engineering Science*, v. 59, n. 24, p. 5959-5966, 2004.
- BATT, A. L.; AGA, D. S. **Simultaneous analysis of multiple classes of antibiotics by ion trap LC/MS/MS for assessing surface water and groundwater contamination.** *Analytical Chemistry*, v. 77, n. 9, p. 2940-2947, 2005.
- BEL, E.; JANSSEN, C.; SMET, S.; LANGENHOVE, H. V.; DEWULF, J. **Sonolysis of ciprofloxacin in aqueous solution: Influence of operational parameters.** *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 18, n. 1, p. 184-189, 2011.

- BILA, M. D.; DEZOTTI, M. **Fármacos no meio ambiente.** *Química Nova*, v. 26, n. 4, p. 523-530, 2003.
- BOHART, G. S.; ADAMS, E. Q. **Some aspects of the behavior of charcoal with respect to chlorine.** *Journal of the American Chemical Society*, v. 42, n. 3, p. 523-544, 1920.
- BORBA, Carlos E. **Modelagem da remoção de metais pesados em coluna de adsorção de leito fixo.** Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, SP, 2006. Dissertação (Mestrado).
- BORBA, Carlos E. **Estudo do processo de troca iônica do sistema multicomponente cobre-zinco-sódio utilizando a resina Amberlite IR 120.** Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2009. 161 p. Tese (Doutorado).
- BORBA, C. E.; DA SILVA, E. A.; FAGUNDES-KLEN, M. R.; KROUMOV, A. D.; GUIRARDELLO, R. **Prediction of the copper (II) ions dynamic removal from a medium by using mathematical models with analytical solution.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 152, p. 366-372, 2008.
- BOX, G. E. P.; DRAPER, N. R. **Empirical model-building and response surfaces.** New York, Wiley, 1987.
- BOX, G. E. P.; WETZ, J. **Criteria for judging adequacy of estimation by an approximate response function.** University of Wisconsin Technical Report, n. 9, 1973.
- BRASIL. Brasil das Águas. A importância da água. Disponível em: <<http://brasildasaguas.com.br/educacional/a-importancia-da-agua>>. Acesso em 20 de julho de 2016.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. **Adsorption of gases in multimolecular layers.** *Journal of the American Chemical Society*, v. 6, n. 2, p. 309-319, 1938.
- BUTH, Daniel F. **Degradação fotocatalítica da tetraciclina em solução aquosa empregando TiO₂ suportado.** Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009. 84 p. Dissertação (Mestrado).

- CARABINEIRO, S. A. C.; THAVORN-AMORNSRI, T.; PEREIRA, M. F. R.; SERP, P.; FIGUEIREDO, J. L. **Comparison between activated carbon, carbon xerogel and carbon nanotubes for the adsorption of the antibiotic ciprofloxacin.** *Catalysis Today*, v. 186, n. 1, p. 29-34, 2011.
- ÇELEKLI, A.; ILGÜN, G.; BOZKURT, H. **Sorption equilibrium, kinetic, thermodynamic, and desorption studies of reactive red 120 on *Chara contraria*.** *Chemical Engineering Journal*, v. 191, p. 228–235, 2012.
- CHANG, P. H.; JIANG, W. T.; LI, Z.; KUO, C. Y.; WU, Q.; JEAN, J. S.; LV, G. **Interaction of ciprofloxacin and probe compounds with palygorskite PFI-1.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 303, p. 55-63, 2016.
- CHO, J. Y.; CHUNG, B. Y.; LEE, K. B.; LEE, G. H.; HWANG, S. A. **Decomposition reaction of the veterinary antibiotic ciprofloxacin using electron ionizing energy.** *Chemosphere*, v. 117, p. 158-163, 2014.
- COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. **Fundamentos de cromatografia.** Campinas, SP. Editora da UNICAMP, 2006. 452 p.
- CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 358.** Dispõe sobre o tratamento e a disposição final dos resíduos dos serviços de saúde e dá outras providências. Brasil, 2005.
- CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 430.** Dispõe sobre condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. Brasil, 2011.
- COTORUELO, L. M.; MARQUÉS, M. D.; DÍAZ, F. J.; RODRÍGUEZ-MIRASOL, J.; RODRÍGUEZ, J. J.; CORDERO, T. **Equilibrium and kinetic study of Congo Red adsorption onto lignin-based activated carbons.** *Transport in Porous Media*, v. 83, p. 573-590, 2010.
- COVELO, E. F.; VEGA, F. A.; ANDRADE, M. L. **Simultaneous sorption and desorption of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn in acid soils II. Soil ranking and influence of soil characteristics.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 147, n. 3, p. 862 – 870, 2007.
- DABROWSKI, A. **Adsorption: from theory to practice.** *Advances in colloid and interface science*, v. 93, p. 135-224, 2001.

- DAUGHTON, C. G.; TERNES, T. A. **Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment: Agents of Subtle Change?** *Environmental Health Perspectives*, v. 107, n. 6, p. 907-938, 1999.
- DENBIG, K. **The Principles of Chemical Equilibrium.** New York. Cambridge University Press, 1971.
- DUBININ, M. M. **The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically non-uniform surface.** *Chemical Reviews*, v. 60, n. 2, p. 235–266, 1960.
- EL-KEMARY, M.; EL-SHAMY, H.; EL-MEHASSEB, I. **Photocatalytic degradation of ciprofloxacin drug in water using ZnO nanoparticles.** *Journal of Luminescence*, v. 130, n. 12, p. 2327-2331, 2010.
- ERNEST Jr., M. V.; WHITLEY, R. D.; MA, Z.; WANG, N. H. L. **Effects of mass action equilibria in fixed bed multicomponent ion exchange dynamics.** *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 36, n. 1, p. 212-226, 1997.
- FALLATI, C. S.; AHUMADA, A. A.; MANZO, R. H. **El Perfil de Solubilidad de la Ciprofloxacina en Función del pH.** *Acta Farmaceutica Bonaerense*, v. 13, n. 2, p. 73-77, 1994.
- FEUP. Portal de Laboratórios Virtuais de Processos Químicos. Faculdade de Engenharia Universidade do Porto, Coimbra. Disponível em: <http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?Itemid=450&id=188&option=com_content&task=view>. Acesso em 30 de julho de 2016.
- FIorentin, L. D.; MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; TRIGUEROS, D. E. G.; KROUMOV, A. D.; MANENTI, D. R.; BORBA, C. E. **Biosorption of the Reactive Blue 5G Dye in a Fixed Bed Column Packed with Orange Bagasse: Experimental and Mathematical Modelling.** *Separation Science and Technology*, v. 50, n. 15, p. 2267-2275, 2015.
- FIorentin, Leila D. F. **Remoção de corante de efluente da indústria têxtil utilizando processos com membranas e adsorção em bagaço de laranja.** Maringá: Universidade Estadual de Maringá, 2009. 142 p. Tese (Doutorado).
- FREUNDLICH, H. **Over the adsorption in solution.** *Journal of Physical Chemistry*, v. 57, n. 25, p. 385-470, 1906.

- GAD-ALLAH, T. A.; ALI, M. E. M.; BADAWY, M. I. **Photocatalytic oxidation of ciprofloxacin under simulated sunlight.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 186, n. 1, p. 751-755, 2011.
- GEANKOPLIS, C. J. **Transport Processes and Unit Operations.** 3 Ed., USA. PTR Prentice Hall, 1993. 921 p.
- GEBHARDT, W.; SCHRÖDER, H. F. **Liquid chromatography–(tandem) mass spectrometry for the follow-up of the elimination of persistent pharmaceuticals during wastewater treatment applying biological wastewater treatment and advanced oxidation.** *Journal Chromatography*, v. 1160, n. 1-2, p. 34-43, 2007.
- GIGER, W. **Produits chimiques: facteurs de risque pour l'environnement et la santé.** *EAWAG news*, v. 53, n. 1, p. 3-5, 2002.
- GIL, E. S.; MATHIAS, R. O. **Classificação e riscos associados aos resíduos químico–farmacêuticos.** *Revista Eletrônica de Farmácia*, v. 2, n. 2, p. 87-93, 2005.
- GIMBERT, F.; MORIN-CRINI, N.; RENAULT, F.; BADOT, P. M.; CRINI, G. **Adsorption isotherm models for dye removal by cationized starch-based material in a single component system: Error analysis.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 157, n. 1, p. 34-46, 2008.
- GIRARDI, C.; GREVE, J.; LAMSHOFT, M.; FETZER, I.; MILTNER, A.; SCHAFFER, A.; KASTNER, M. **Biodegradation of ciprofloxacin in water and soil and its effects on the microbial communities.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 198, p. 22-30, 2011.
- GITHINJI, L. J. M.; MUSEY, M. K.; ANKUMAH, R. O. **Evaluation of the fate of ciprofloxacin and amoxicillin in domestic wastewater.** *Water, Air and Soil Pollution*, v. 219, n. 1, p. 191-201, 2011.
- GLUECKAUF, E., COATES, J. J. **Theory of Chromatography Part IV: The influence of incomplete equilibrium on the front boundary of chromatograms and on the effectiveness of separation.** *Journal of the Chemical Society*. p. 1315-1321, 1947.
- GOLET, E. M.; STREHLER, A.; ALDER, A. C.; GIGER, W. **Determination of fluoroquinolone antibacterial agents in sewage sludge and sludge-**

treated soil using accelerated solvent extraction followed by solid-phase extraction. *Analytical Chemistry*, v. 74, n. 21, p. 5455–5462, 2002.

GRUNG, M.; KALLQVIST, T.; SAKSHAUG, S.; SKURTVEIT, S.; THOMAS, K. V. **Environmental assessment of Norwegian priority pharmaceuticals based on the EMEA guideline.** *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 71, n. 2, p. 328-340, 2008.

GUIMARÃES, D. O.; MOMESSO, L. S.; PUPO, M. T. **Antibióticos: Importância terapêutica e perspectivas para a descoberta e desenvolvimento de novos agentes.** *Química Nova*, v. 33, n. 3, p. 66-679, 2010.

GUPTA, V. K.; SUHAS. **Application of low-cost adsorbents for dye removal - a review.** *Journal of Environmental Management*, v. 90, p. 2313-2342, 2009.

GUTSCHE, R.; BUNKE, G. **Modelling the liquid-phase adsorption in packed beds at low Reynolds numbers: An improved hydrodynamic model.** *Chemical Engineering Science*, v. 63, n. 16, p. 4203-4217, 2008.

HADDAD, T.; KUMMERER, K. **Characterization of photo-transformation products of the antibiotic drug Ciprofloxacin with liquid chromatography–tandem mass spectrometry in combination with accurate mass determination using an LTQ-Orbitrap.** *Chemosphere*, v. 115, p. 40-46, 2014.

HASSANI, A.; KHATAEE, A.; KARACA, S. **Photocatalytic degradation of ciprofloxacin by synthesized TiO₂ nanoparticles on montmorillonite: Effect of operation parameters and artificial neural network modeling.** *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 409, p. 149-161, 2015.

HELFFERICH, F. G. **Ion Exchange.** New York. McGraw-Hill, 1962. 624 p.

HINES, A. L.; MADDIX, R. N. **Mass Transfer: Fundamentals and Applications.** Prentice-Hall, 1985. 542 p.

HURVICH, C. M.; TSAI, C. L. **Bias of the corrected AIC criterion for underfitted regression and time series models,** *Biometrika*, v. 78, n. 3, p. 499-509, 1991.

- IOANNIDOU, O.; ZABANIOTOU, A. **Agricultural residues as precursors for activated carbon production - a review.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 11, p. 1966-2005, 2007.
- IUPAC. THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUÉROL, J.; SING, K. S. W. **Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report).** *Pure and Applied Chemistry*, v. 87, n. 9-10, p. 1051-1069, 2015.
- JACKSON, E. **Hydrometallurgical extraction and reclamation.** 1^a ed. New York. John Wiley & Sons, 1986. 266 p.
- JALIL, M. E. R.; BASCHINI, M.; SAPAG, K. **Influence of pH and antibiotic solubility on the removal of ciprofloxacin from aqueous media using montmorillonite.** *Applied Clay Science*, v. 114, p. 69-76, 2015.
- JANSEN, M. L.; HOFLAND, G. W.; HOUWERS, J.; STRAATHOOF, A. J. J.; VAN DER WIELEN, L. A. M.; LUYBEN, K. C. A. M.; VAN DEN TWEEL, W. J. J. **Effect of pH and concentration on column dynamics of weak electrolyte ion exchange.** *AIChE Journal*, v. 42, n. 7, p. 1925-1937, 1996.
- JENA, P. R.; BASU, J. K.; DE, S. **A generalized shrinking core model for multicomponent batch adsorption processes.** *Chemical Engineering Journal*, v. 102, n. 3, p. 267-275, 2004.
- JIANG, W.; CHANGA, P.; WANGA, Y.; TSAIA, Y.; JEANA, J.; LI, Z.; KRUKOWSKI, K. **Removal of ciprofloxacin from water by birnessite.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 250-251, p. 362-369, 2013.
- KARTHIKEYAN, K. G.; MEYER, M. T. **Occurrence of antibiotics in wastewater treatment facilities in Wisconsin, USA.** *Science Total Environmental*, v. 361, n. 1-3, p. 196-207, 2006.
- KO, D. C. K.; PORTER, J. F.; MCKAY, G. **Optimized correlations for the fixed bed adsorption of metal ions on bone char.** *Chemical Engineering Science*, v. 55, n. 23, p. 5819-5829, 2000.
- KOLPIN, D. W.; FURLONG, E. T.; MEYER, M. T.; THURMAN, E. M.; ZAUGG, S. D.; BARBER, L. B.; BUXTON, H. T. **Pharmaceuticals, hormones, and other organics wastewater contaminants in U.S. streams, 1999-2000: a national reconnaissance.** *Environmental Science Technology*, v. 36, n. 6, p. 1202-1211, 2002.

- LANGMUIR, I. **The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum.** *Journal of the American Chemical Society*, v. 40, n. 9, p. 1361-1403, 1918.
- LAPWORTH, D. J.; BARAN, N.; STUART, M. E.; WARD, R. S. **Emerging organic contaminants in groundwater: a review of sources, fate and occurrence.** *Environmental Pollution.*, v. 163, p. 287-303, 2012.
- LARSSON, D. G. J.; PEDRO, C.; PAXEUS, N. **Effluent from drug manufactures contains extremely high levels of pharmaceuticals.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 148, n. 3, p. 751-755, 2007.
- LI, X.; CHEN, S.; FAN, X.; QUAN, X.; TAN, F.; ZHANG, Y.; GAO, J. **Adsorption of ciprofloxacin, bisphenol and 2-chlorophenol on electrospun carbon nanofibers: In comparison with powder activated carbon.** *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 447, p. 120-127, 2015.
- LINDBERG, R. H.; BJORKLUND, K.; RENDAHL, P.; JOHANSSON, M. I.; TYSKLIND, M.; ANDERSSON B. A. V. **Environmental risk assessment of antibiotics in the Swedish environment with emphasis on sewage treatment plants.** *Water Research*, v. 41, n. 3, p. 613-619, 2007.
- LINDBERG, R. H.; OLOFSSON, U.; RENDAHL, P.; JOHANSSON, M. I.; TYSKLIND, M.; ANDERSSON, B. A. V. **Behavior of Fluoroquinolones and Thrimethoprim during mechanical, chemical, and active sludge treatment of sewage water and digestion of sludge.** *Environmental Science Technology*, v. 40, n. 3, p.1042-1048, 2006.
- LUO, Y.; XU, L.; RYSZ, M.; WANG, Y.; ZHANG, H.; ALBAREZ, J. J. **Occurrence and transport of tetracycline, sulfonamide, quinolone, and macrolide antibiotics in the Haihe River Basin, China.** *Environmental Science Technology*, v. 45, n. 5, p. 1827-1833, 2011.
- MAGDALENA, Carina P. **Adsorção de corante reativo remazol vermelho RB de solução aquosa usando zeólita de cinzas de carvão e avaliação da toxicidade aguda com *Daphnia Similis*.** São Paulo: Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, 2010. 134 p. Dissertação (Mestrado).
- MALL, I. D.; SRIVASTAVA, V. C.; AGARWAL, N. K. **Removal of Orange-G and Methyl Violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash – kinetic study and equilibrium isotherm analyses.** *Dyes and Pigments*, v. 69, n. 3, p. 210-223, 2006.

- MARIN, P.; BORBA, C. E.; MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUINONES, F. R.; OLIVEIRA, S. P. D.; KROUMOV, A. D. **Determination of the mass transfer limiting step of dye adsorption onto commercial adsorbent by using mathematical models.** *Environmental Technology*, v. 35, n. 17-20, p. 2356-2364, 2014.
- MARIN, Pricila. **Remoção do corante azul reativo 5G em coluna de leito fixo empacotada com adsorvente comercial DOWEX™ OPTIPORE™ SD-2.** Toledo: Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2013. 92 p. Dissertação (Mestrado).
- MARTINS, A. F.; VASCONCELOS, T. G.; HENRIQUES, D. M.; KUMMERER, L. K. **Concentration of ciprofloxacin in Brazilian hospital effluent and preliminary risk assessment: a case study.** *Clean*, v. 36, n. 3, p. 264–269, 2008.
- MCARDELL, C. S.; MOLNAR, E.; SUTER, M. J.-F.; GIGER, W. **Occurrence and Fate of Macrolide. Antibiotics in wastewater treatment plants and in the Glatt Valley watershed, Switzerland.** *Environmental Science Technology*, v. 37, n. 24, p. 5479-5486, 2003.
- McCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering.** 6 Ed., New York. McGraw-Hill International, 2001.
- MCKAY G., BINO M. J. **Fixed bed adsorption for the removal of pollutants from water.** *Environmental Pollution*, v. 66, n. 1, p. 33-53, 1990.
- MELO, C. **Remoção de cor de efluente de tinturaria em leito poroso.** Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2007. Dissertação (Mestrado).
- MELO, S. A. S.; TROVÓ, A. G.; BAUTITZ, I. R.; NOGUEIRA, R. F. P. **Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados.** *Química Nova*, v. 32, n. 1, p. 188-197, 2009.
- MIAO, X. S.; BISHAY, F.; CHEN, M.; METCALFE, C. D. **Occurrence of antimicrobials in the final effluents of wastewater treatment plants in Canada.** *Environmental Science Technology*, v. 38, n. 13, p. 3533-3541, 2004.

MIE, G. **Beitrage zur Optik truber Medien.** *Annalen der physic*, v. 25, n. 3, p. 377-445, 1908.

MOLVIEW. Disponível em: <<http://molview.org/?cid=2764>>. Acesso em 18 de janeiro de 2017.

MONTE BLANCO, S. P. D.; SCHEUFELE, F. B.; MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; MARIN, P.; KROUMOV, A. D.; BORBA, C. E. **Kinetic, equilibrium and thermodynamic phenomenological modeling of reactive dye adsorption onto polymeric adsorbent.** *Chemical Engineering Journal*, v. 307, p. 466-475, 2017.

MORAES, D. S. L.; JORDÃO, B. Q. **Degradação de recursos hídricos e seus efeitos sobre a saúde humana.** *Revista de Saúde Pública*, v. 36, n. 3, p. 370-374, 2002.

MOREIRA, M. J. A.; FERREIRA, L. M. G. A. **Equilibrium studies of phenylalanine and tyrosine on ion-exchange resins.** *Chemical Engineering Science*, v. 60, n. 18, p. 5022-5034, 2005.

MULROY, A. **Monitoring and analysis of water and wastes.** *Water Environmental & Technology*, v.13, n. 2, p. 32-36, 2001.

NCIBI, M. C.; SILLANPAA, M. **Optimized removal of antibiotic drugs from aqueous solutions using single, double and multi-walled carbon nanotubes.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 298, p. 102-110, 2015.

NELDER, J. A.; MEAD, R. **A simplex method for function minimization.** *The Computer Journal*, v 7, n. 4, p. 308-313, 1965.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. **A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental.** *Química Nova*, v. 21, n. 1, p. 69-72, 1998.

NUNES, B. **Fármacos no ambiente: implicações ecotoxicológicas.** *CAPTAR: Ciência e Ambiente para Todos*, v. 2, n. 1, p. 9-20, 2010.

OLIVEIRA, Michelle M. **Obtenção de isoterma de troca iônica de Cu⁺², Co⁺², Pb⁺², Cr⁺³, Ni⁺², Cd⁺² e Zn⁺² em vermiculita e suas caracterizações.** João Pessoa: Faculdade de Química, Universidade Federal da Paraíba, 2008. 109 p. Dissertação (Mestrado).

ONESIOS, K. M.; YU, J. T.; BOUWER, E. J. **Biodegradation and removal of pharmaceuticals and personal care products in treatment systems: a review.** *Biodegradation*, v. 20, n. 4, p. 441-466, 2009.

PARK, J; REGALBUTO, J. R. **A simple, accurate determination of oxide PZC and the strong buffering effect of oxide surfaces at incipient wetness.** *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 175, n. 1, p. 239–252, 1995.

PATRICK, G. L. **An Introduction to Medicinal Chemistry.** 1 Ed., New York. Oxford University Press, 1995.

PENG, X.; HU, F.; DAI, H.; XIONG, Q.; XU, C. **Study of the adsorption mechanisms of ciprofloxacin antibiotics onto graphitic ordered mesoporous carbons.** *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 65, p. 472-481, 2016a.

PENG, X.; HU, F.; HUANG, J.; WANG, Y.; DAI, H.; LIU, Z. **Preparation of a graphitic ordered mesoporous carbon and its application in sorption of ciprofloxacin: Kinetics, isotherm, adsorption mechanisms studies.** *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 228, p. 196-206, 2016b.

PENG, X.; HU, F.; LAM, F. L-Y.; WANG, Y.; LIU, Z.; DAI, H. **Adsorption behavior and mechanisms of ciprofloxacin from aqueous solution by ordered mesoporous carbon and bamboo-based carbon.** *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 460, p. 349-360, 2015.

PERINI, J. A. L.; MOYA, M. P.; NOGUEIRA, R. F. P. **Photo-Fenton degradation kinetics of low ciprofloxacin concentration using different iron sources and pH.** *Journal Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 259, p. 53-58, 2013.

PICÓ, Y.; ANDREU, V. **Fluoroquinolones in soil—risks and challenges.** *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 387, n. 4, p. 1287-1299, 2007.

PINTO, Carlos H. C. **Remoção de metais pesados de soluções aquosas diluídas via processo adsorptivo por troca iônica utilizando Vermiculita.** São Carlos: Universidade Federal de São Carlos, 2001. 151 p. Tese (Doutorado).

PUROLITE. Supergel™ SGC650H. Disponível em: <http://www.purolite.com/reid/619234/isvars/default/strong_acid_cation_gel.htm>. Acesso em 02 de dezembro de 2015.

- RADKE, C. J.; PRAUSNITZ, J. M. **Adsorption of organic solutes from dilute aqueous solution on activated carbon.** *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, v. 11, n. 4, p. 445-451, 1972.
- REDLICH, O.; PETERSON, D. L. **A useful adsorption isotherm.** *The Journal of Physical Chemistry*, v. 63, n. 6, p. 1024-1026, 1959.
- REGINATO, J. B.; LEAL, R. M. P. **Comportamento e impacto ambiental de antibióticos usados na produção animal brasileira.** *Revista Brasileira de Ciências do Solo*, v. 34, n. 3, p. 601-616, 2010.
- RIBEIRO, C.; SCHEUFELE, F. B.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; MÓDENES, A. N.; DA SILVA, M. G. C.; VIEIRA, M. G. A.; BORBA, C. E. **Characterization of Oreochromis niloticus fish scales and assessment of their potential on the adsorption of reactive blue 5G dye.** *Colloids and Surfaces A*, v. 482, p. 693-701, 2015.
- RIBEIRO, E. P.; SEVARALLI, E. A. G. **Química de Alimentos.** 2 Ed., São Paulo. Blucher, 2007. 184 p.
- RIPIN, D. H.; EVANS, D. A. 2005. Disponível em: <http://evans.rc.fas.harvard.edu/pdf/evans_pKa_table.pdf>. Acesso em 23 de janeiro de 2017.
- RQI, REVISTA QUÍMICA INDUSTRIAL. Contaminantes Emergentes. Disponível em: <www.abq.org.br/rqi/dl.php?arquivo=2013/738/RQI-738>. Acesso em 04 de fevereiro de 2016.
- ROCHA, D. P.; PINTO, G. F.; RUGGIERO, R.; OLIVEIRA, C. A.; GUERRA, W.; FONTES, S. A. P.; TAVARES, T. T.; MARZANO, I. M.; PEREIRA-MAIA, E. C. **Coordenação de metais a antibióticos como uma estratégia de combate à resistência bacteriana.** *Química Nova*, v. 34, n. 1, p. 111-118, 2011.
- RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes.** New York. John Wiley & Sons, 1984. 433 p.
- SABESP. Superintendência do Abastecimento de Água do Estado de São Paulo. Disponível em: <www.sabesp.com.br>. Acesso em 08 de dezembro de 2015.

- SANTOS, L.; HOMEM, V. **Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices – A review.** *Journal of Environmental Management*, v. 92, n. 10, p. 2304-2347, 2011.
- SARMAH, A. K.; MEYER, M. T.; BOXALL, A. B A. **A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (VAs) in the environment.** *Chemosphere*, v. 65, n. 5, p. 725-759, 2006.
- SCHEUFELE, F. B.; MÓDENES, A. N.; BORBA, C. E.; RIBEIRO, C.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; BERGAMASCO, R.; PEREIRA, N. C. **Monolayer-multilayer adsorption phenomenological model: Kinetics, equilibrium and thermodynamics.** *Chemical Engineering Journal*, v. 284, p. 1328-1341, 2016.
- SCHWABE, U.; PAFFRATH, D. **Arzneiverordnungs – Report 2011.** New York. Springer, 2011.
- SHAFEEYAN, M. S.; DAUD, W. M. A. W.; SHAMIRI, A. **A review of mathematical modeling of fixed-bed columns for carbon dioxide adsorption.** *Chemical Engineering Research and Design*, v. 92, n. 5, p. 961-988, 2014.
- SIPS, R. **Combined form of Langmuir and Freundlich equations.** *Journal of Chemical Physics*, v. 16, p. 490-495, 1948.
- SORENSEN, B. H.; NIELSEN, S. N.; LANZKY, P. F.; INGERSLEV, F.; LUTZHOFT, H. C. H.; JORGENSEN, S. E. **Occurrence, Fate and Effects of Pharmaceutical Substances in the Environment - A Review.** *Chemosphere*, v. 36, n. 2, p. 357-393, 1998.
- SOUZA, Ariádine R. C. **Remoção do fármaco Cloridrato de Ciprofloxacina em solução pelo processo de Eletrocoagulação.** Toledo: Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2016. 122 p. Dissertação (Mestrado).
- SOUZA, Renata S. **Avaliação da Lama Vermelha na Remoção de Derivados de Petróleo – Benzeno, Tolueno e Xileno (BTX).** Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2013. Tese (Doutorado).
- STACKELBERG, P. E.; FURLONG, E. T.; MEYER, M. T.; ZAUGG, S. D.; HENDERSON, A. K.; REISSMAN, D. B. **Persistence of pharmaceutical compounds and other organic wastewater contaminants in a**

conventional drinking-water-treatment plant. *Science of the Total Environment*, v. 329, n. 1-3, p. 99-113, 2004.

STUMPF, M.; TERNES, T. A.; WILKEN, R. D.; RODRIGUES, S. V.; BAUMANN, W. **Polar drugs residues in sewage and natural waters in the state of Rio de Janeiro, Brazil.** *Science of the Total Environment*, v. 225, n. 1-2, p. 135-141, 1999.

STURINI, M.; SPELTINI, A.; MARASCHI, F.; PRETALI, L.; PROFUMO, A.; FASANI, E.; ALBINI, A.; MIGLIAVACCA, R.; NUCLEO, E. **Photodegradation of fluoroquinolones in surface water and antimicrobial activity of the photoproducts.** *Water Research*, v. 46, n. 17, p. 5575-5582, 2012.

SUÁREZ, S.; CARBALLA, M.; OMIL, F.; LEMA, J. M. **How are pharmaceutical and personal care products (PPCPs) removed from urban wastewaters?** *Environmental Science Biotechnology*, v. 7, p. 125-138, 2008.

TAVARES, W. **Quinolonas In: Manual de antibióticos e Quimioterápicos Antiinfeciosos.** 2 Ed., São Paulo. Atheneu, 1996.

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. **Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno.** *Química Nova*, v. 24, n. 6, p. 808-818, 2001.

TEMKIN, M. I.; PYZHEV, V. **Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalyst.** *Acta Physicochimica URSS*, v. 12, p. 327-356, 1940.

TERNES, T. A. **Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers.** *Water Research*, v. 32, n. 11, p. 3245-3260, 1998.

TERNES, T. A.; STUMPF, M.; MUELLER, J.; HABERER, K.; WILKEN, R. D.; SERVOS, M. **Behavior and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants – I. Investigations in Germany, Canada and Brazil.** *The Science of the Total Environment*, v. 225, n. 1-2, p. 81-90, 1999.

THOMAS, H. C. **Heterogeneous ion exchange in a flowing system.** *Journal of the American Chemical Society*, v. 66, n. 10, p. 1664-1666, 1944.

TOTH, J. **State equations of the solid gas interface layer.** *Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae*, v. 69, p. 311-317, 1971.

- USEPA, U.S. Environmental Protection Agency. **Occurrence of Contaminants of Emerging Concern in Wastewater From Nine Publicly Owned Treatment Works.** *Washington D. C.*, EUA. 2009.
- VAN, C. D. L.; PATTYN, S. R. **In vitro activity of ciprofloxacin compared with those of other new fluorinated piperazinyl-substituted quinolone derivatives.** *Antimicrobial Agents Chemother*, v. 25, n. 4, p. 518-521, 1984.
- VALENCIA, Claudia A. V. **Aplicação da Adsorção em Carvão Ativado e outros Materiais Carbonosos no Tratamento de Águas Contaminadas por Pesticidas de Uso Agrícola.** Rio de Janeiro: Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2007. 116 p. Dissertação (Mestrado).
- VASCONCELOS, T. G.; KUMMERER, K.; HENRIQUES, D. M.; MARTINS, A. F. **Ciprofloxacin in hospital effluente: Degradation by ozone and photoprocesses.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 169, n. 1-3, p. 1154-1158, 2009.
- VIEIRA, Rodrigo S. **Adsorção competitiva dos íons cobre e mercúrio em membranas de quitosana natural e reticulada.** Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2008. 152 p. Tese (Doutorado).
- VOLESKY, B. **Detoxification of Metal-Bearing Effluents: Biosorption for the Next Century.** *Hydrometallurgy*, v. 59, n. 2-3, p. 203-216, 2001.
- WANG, S.; BOYJOO, Y.; CHOUAIB, A.; ZHU, Z. H. **Removal of dyes from aqueous solution using fly ash and red mud.** *Water Research*, v. 39, p. 129-138, 2005.
- WELTY, J. R.; WICKS, C. E.; WILSON, R. E.; RORRER, G. L. **Fundamentals of momentum, heat and mass transfer.** 5 Ed., New York. John Wiley & Sons, 1984. 711 p.
- WITTE, B.; LANGENHOVE, H. V.; DEMEESTERE, K.; SAERENS, K.; WISPELAERE, P.; DEWULF, J. **Ciprofloxacin ozonation in hospital wastewater treatment plant effluent: Effect of pH and H₂O₂.** *Chemosphere*, v. 78, n. 9, p. 1142-1147, 2010.
- WOODLING, J. D.; LOPEZ, E. M.; MALDONADO, T. A.; NORRIS, D. O.; VAJDA, A. M. **Intersex and other reproductive disruption of fish in wastewater**

effluent dominated Colorado streams. *Comparative Biochemistry and Physiology*, Part C, v. 144, n. 1, p. 10-15, 2006.

YAGUB, M. T.; SEN, T. K.; AFROZE, S.; ANG, H. M. **Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review.** *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 209, p. 172-184, 2014.

YAHYA, M. S.; OTURAN, N.; EL KACEMI, K.; EL KARBANE, M.; ARAVINDAKUMAR, C. T.; OTURAN, M. A. **Oxidative degradation study on antimicrobial agent ciprofloxacin by electro-fenton process: Kinetics and oxidation products.** *Chemosphere*, v. 117, p. 447-454, 2014.

ZHANG, C.; GUO, X.; LI, B.; WANG, Y. **Biodegradation of ciprofloxacin in soil.** *Journal of Molecular Liquids*, v. 173, p. 184-186, 2012.

ZHANG, C. L.; QIAO, G. L.; ZHAO, F.; WANG, Y. **Thermodynamic and kinetic parameters of ciprofloxacin adsorption onto modified coal fly ash from aqueous solution.** *Journal of Molecular Liquids*, v. 163, n. 1, p. 53-56, 2011.

ZHANG, Z.; GROVER, D. P.; ZHOU, J. L. **Monitoring Pharmaceuticals residues in sewage effluents.** *Handbook of Water Purity and Quality*, p. 315-342, 2009.

ZHENG, K.; ZHENG, X.; YU, F.; MA, J. **Removal of ciprofloxacin from aqueous solution using long TiO₂ nanotubes with a high specific surface area.** *RSC Advances*, v. 6, p. 3625-3631, 2015.

APÊNDICE A

Valores experimentais obtidos em coluna de leito fixo

Na Tabela A.1 são apresentados os valores de algumas variáveis obtidas a partir das curvas de ruptura experimentais e do modelo AS obtidas no processo. A partir desses valores, foi calculada a variável resposta do planejamento experimental DCCR (eficiência da coluna de leito fixo) para cada ensaio, conforme apresentado na Tabela 6.6.

Tabela A.1. Valores experimentais obtidos para as curvas de ruptura de cada ensaio.

ENSAIO	VALORES EXPERIMENTAIS					
	Q (cm ³ min ⁻¹)	H _L (cm)	t _b (min)	t _t (min)	q _{CIPb} (mg g ⁻¹)	q _{CIPt} (mg g ⁻¹)
1	5,0	3,8	420	2880	143	491
2	11,0	3,8	1	1860	6	490
3	5,0	7,6	1140	4200	302	492
4	11,0	7,6	360	2880	121	492
5	3,8	5,7	1080	4080	293	491
6*	12,2	5,7	4	1740	22	495
7*	8,0	3,0	2	1600	11	486
8*	8,0	8,4	660	2520	239	497
9	8,0	5,7	300	2640	126	494
10	8,0	5,7	300	2640	121	489
11	8,0	5,7	300	2640	129	491

* Ensaios realizados utilizando simulação matemática. Nesses casos, os dados utilizados para o cálculo da variável resposta foram obtidos a partir do modelo matemático que melhor se ajustou aos dados das demais corridas experimentais (AS – Adsorção na Superfície). Os resultados da simulação do processo são apresentados na Seção 6.4.1.

APÊNDICE B

Simulações dos ensaios 6, 7 e 8

Na Figura B.1 são apresentados os resultados da simulação dos ensaios 6, 7 e 8, os quais pertencem ao planejamento experimental DCCR apresentado na Tabela 4.2

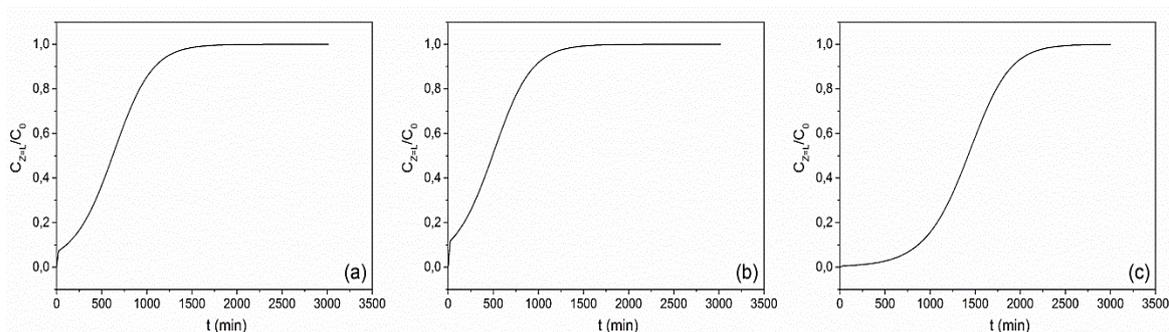


Figura B.1. Simulações matemáticas dos ensaios 6, 7 e 8: (a) Ensaio 6 ($Q = 12,2 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ e $H_L = 5,7 \text{ cm}$); (b) Ensaio 7 ($Q = 8,0 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ e $H_L = 3,0 \text{ cm}$); (c) Ensaio 8 ($Q = 8,0 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ e $H_L = 8,4 \text{ cm}$).

Observa-se que para os ensaios 6 e 7, a curva de ruptura já inicia em um valor de $C_{Z=L}/C_0$ diferente de zero. Isso acontece devido ao fato de que o tempo de residência na coluna, para estes ensaios, não é suficiente para que a CIP seja removida da solução já nos primeiros instantes de tempo. Dessa forma, a eficiência da coluna acaba sendo prejudicada, conforme pode ser verificado na Tabela 6.6.

Curvas de ruptura dos ensaios de validação do modelo AS

Na Figura B.2 são apresentados os gráficos das curvas de ruptura utilizadas na validação do modelo AS. Observa-se que a curva de ruptura referente ao Ensaio 1 (a), em que foi utilizada uma altura de leito menor (5,7 cm), representou adequadamente os dados experimentais obtidos. Por outro lado, as curvas (b) e (c), que utilizaram valores maiores de altura do leito, apresentam certo desvio em relação aos pontos experimentais. Como o tempo dos

experimentos para esses casos foi mais longo, esse erro pode ter sido causado por algum fator externo, como, por exemplo, alterações na vazão volumétrica de alimentação.

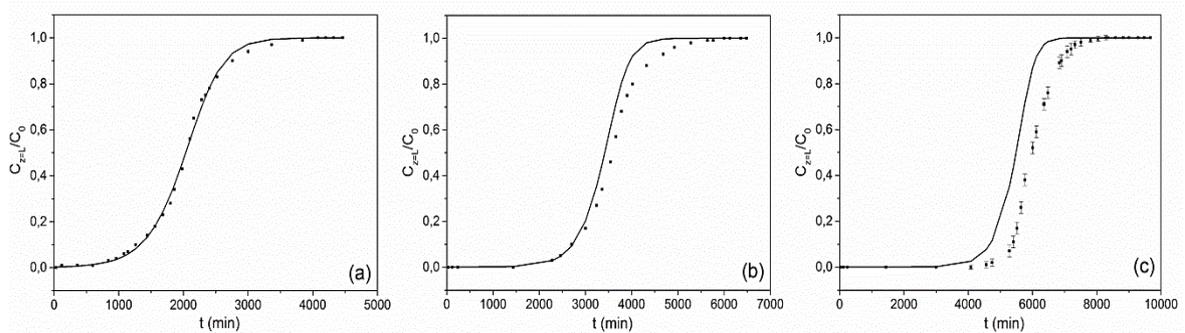


Figura B.2. Simulações das curvas de ruptura de validação do modelo AS: (a) $H_L = 5,7$ cm; (b) $H_L = 9,5$ cm; (c) $H_L = 15,2$ cm. ■ pontos experimentais; — modelo AS.
Condições fixadas: pH 5; $C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$.

No entanto, apesar dos desvios verificados nas curvas (b) e (c), os resultados da eficiência da coluna foram próximos (ver Tabela 6.9). Isso é comprovado pelo fato de que a eficiência depende exclusivamente da razão entre a quantidade adsorvida até o ponto de ruptura e até o ponto de saturação, conforme apresentado na Equação (4.6). Logo, como as curvas de ruptura apresentam uma inclinação semelhante, essa razão se equivale para dados experimentais e do modelo.

APÊNDICE C

Acompanhamento do pH ao longo do processo

O acompanhamento do pH ao longo do tempo pode fornecer informações importantes na identificação do mecanismo que está ocorrendo no processo. Na Tabela C.1 são apresentados os valores da curva de ruptura para o Ensaio 1, bem como o pH correspondente de cada amostra, medido no momento da coleta.

Tabela C.1. Acompanhamento do pH das amostras para o Ensaio 1 ($Q = 5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, $H_L = 3,8 \text{ cm}$).

t (min)	$C_{Z=L}/C_0$	pH	t (min)	$C_{Z=L}/C_0$	pH
0	0,00	5,02	900	0,52	3,79
10	0,01	4,49	960	0,59	3,85
30	0,02	4,07	1020	0,66	3,91
60	0,02	3,75	1140	0,75	3,98
120	0,03	3,68	1200	0,80	4,06
240	0,03	3,56	1320	0,85	4,13
300	0,04	3,47	1680	0,90	4,22
420	0,05	3,42	1860	0,92	4,27
480	0,07	3,43	2040	0,93	4,31
540	0,09	3,46	2160	0,95	4,36
600	0,13	3,49	2520	0,97	4,45
660	0,18	3,55	2820	0,99	4,52
720	0,26	3,63	2880	1,00	4,54
780	0,37	3,69	2940	1,00	4,56
840	0,45	3,74	3000	1,00	4,56

Verifica-se que o pH das amostras coletadas na saída da coluna de leito fixo apresentam um comportamento interessante. Nos primeiros minutos do processo, o valor do pH diminui de forma acelerada. Em um tempo próximo ao tempo de ruptura da coluna, observa-se que o pH estabiliza e, a partir desse

momento, começa a aumentar gradativamente com o passar do tempo, acompanhando o aumento da relação entre a concentração de CIP na fase líquida, medida na saída da coluna, e a concentração inicial de CIP na solução de alimentação ($C_{Z=L}/C_0$).

Para possibilitar um entendimento maior do comportamento do pH no processo foi realizado outro teste, em que colocou-se 1 g de resina seca em um Erlenmeyer contendo 100 mL de água destilada, e promoveu-se a agitação do mesmo. Em tempos pré-definidos foi medido o pH da solução. Esse teste foi realizado em duplicata e forneceu os resultados apresentados na Tabela C.2.

Tabela C.2. Avaliação do pH de uma solução contendo água destilada e a resina SGC650H.

t (min)	pH ₁	pH ₂	pH _{médio} ± desvio padrão
0	6,05	6,03	6,04 ± 0,01
1	5,27	5,23	5,25 ± 0,03
5	4,39	4,37	4,38 ± 0,01
10	4,07	4,01	4,04 ± 0,04
15	4,05	3,99	4,02 ± 0,04
20	4,03	3,97	4,00 ± 0,04
30	4,04	3,98	4,01 ± 0,04

A partir da Tabela C.2, observa-se que o pH da solução de água destilada foi afetado pela resina SGC650H, variando de 6 para 4, no tempo analisado. Dessa forma, sugere-se que o mecanismo responsável pela transferência de massa entre a CIP e a resina seja possivelmente a adsorção e não a troca iônica. Essa suposição baseia-se no fato de que a resina possui o grupo funcional ácido sulfônico, o qual apresenta uma constante de dissociação ácida (pKa) de -2,6 (RIPIN & EVANS, 2005). Logo, soluções com pH acima deste valor promovem a dissociação do íon H⁺ da resina, ocasionando na acidificação do meio e deixando, assim, o sítio ativo do sólido livre para a adsorção do composto.

APÊNDICE D

Teste de precipitação da CIP em meio aquoso

A fim de avaliar a solubilidade da CIP no pH 5, foram preparadas soluções de 100 mL do composto nas concentrações de 25, 50, 100, 200 e 300 mg L⁻¹, com o pH ajustado. As mesmas foram armazenadas em frascos Erlenmeyers e deixadas em repouso, sem agitação e sem a presença de luz, durante o período de 48 horas. Foram coletadas alíquotas nos tempos 0, 24 e 48 horas e analisados os valores da concentração de CIP. Esses testes foram realizados em triplicata.

Na Tabela D.1 são apresentados os valores das concentrações de cada solução no tempo inicial, após 24 e 48 horas. Nota-se que, no intervalo de tempo analisado, não foi observada a precipitação da CIP em meio aquoso para a faixa de concentração investigada.

Tabela D.1. Testes de precipitação da CIP em pH 5.

Tempo de Contato (h)	C ₁ (mg L ⁻¹)	C ₂ (mg L ⁻¹)	C ₃ (mg L ⁻¹)	C ₄ (mg L ⁻¹)	C ₅ (mg L ⁻¹)
0	25,3 ± 0,8	50,8 ± 0,6	100,2 ± 0,9	201,8 ± 0,9	300,8 ± 0,9
24	25,0 ± 0,8	50,3 ± 0,6	100,6 ± 0,6	200,8 ± 0,7	301,7 ± 0,7
48	25,4 ± 0,9	50,3 ± 0,8	100,6 ± 0,7	202,2 ± 0,8	300,1 ± 0,6

Condições fixadas: pH = 5; T = 30 °C.

Segundo o estudo de Jalil *et al.* (2015), a CIP apresenta uma solubilidade em torno de 1900 mg L⁻¹ em pH de solução igual a 5. O mesmo estudo apresenta valores bastante inferiores para a solubilidade desse fármaco em valores maiores de pH, aproximadamente 150 mg L⁻¹ para pH 6 e 7 (ver Figura 3.4). O estudo de Fallati *et al.* (1994) também relata uma alta dependência do pH da solução para o perfil de solubilidade da CIP. Observa-se que a solubilidade é diminuída bruscamente para soluções na faixa de pH entre 6 e 10. Ou seja, uma área de

baixa solubilidade ocorre em valores de pH perto do ponto isoelétrico², o que coincide com a contribuição máxima de espécies CIP neutras. Este valor é encontrado em pH próximo a 7,5 (ver Figura 3.3).

É importante citar que as concentrações de CIP encontradas nas águas residuárias são na ordem de ng a µg. No presente estudo, optou-se por utilizar concentrações maiores devido a limitações operacionais. No entanto, todos os testes realizados utilizaram concentrações inferiores às solubilidades determinadas por Jalil *et al.* (2015).

² Ponto Isoelétrico: valor de pH onde uma molécula apresenta carga elétrica líquida igual a zero, ou seja, quando há equilíbrio entre as cargas negativas e positivas dos grupamentos iônicos.

APÊNDICE E

Dessorção em coluna de leito fixo

A fim de avaliar a dessorção da CIP em coluna de leito fixo, utilizou-se o módulo experimental apresentado na Figura 4.1. Uma solução concentrada de ácido clorídrico (HCl 8%) foi preparada e utilizada como agente eluente. Essa concentração foi estipulada de acordo com as especificações de regeneração da resina fornecidas pela empresa fabricante, conforme pode ser verificado na Tabela 3.2. O teste foi realizado em duplicata e o tempo total de dessorção avaliado foi de 360 minutos, sendo retiradas alíquotas em tempos pré-determinados. A vazão volumétrica de entrada do eluente e a massa de resina utilizada foram de $3,8 \text{ mL min}^{-1}$ e 4 g, respectivamente.

Para o cálculo da quantidade de CIP dessorvida ou transferida para a fase líquida, ao longo do tempo, utilizou-se a Equação (E.1).

$$q_{CIPD} = \frac{Q}{m} \int_0^{t_D} (C_{CIP}|_{z=L}) dt \quad (\text{E.1})$$

Sendo q_{CIPD} a quantidade total de CIP dessorvida após o tempo avaliado (mg L^{-1}), Q a vazão volumétrica de alimentação (L min^{-1}); m a massa de resina utilizada no empacotamento da coluna (g), t_D o tempo de dessorção (min) e $C_{CIP}|_{z=L}$ a concentração de CIP na saída da coluna (mg L^{-1}).

Na Figura E.1 são apresentados os resultados cinéticos da dessorção em coluna de leito fixo. Verifica-se que em um tempo de 3 minutos, a dessorção atingiu seu pico máximo, em que a concentração da CIP em solução chegou ao valor de 7088 mg L^{-1} . Após esse tempo, a concentração decresce até atingir uma região de equilíbrio em aproximadamente 300 minutos, na qual observa-se que a concentração de CIP na fase líquida passa a ficar aproximadamente constante ao longo do tempo (310 mg L^{-1}).

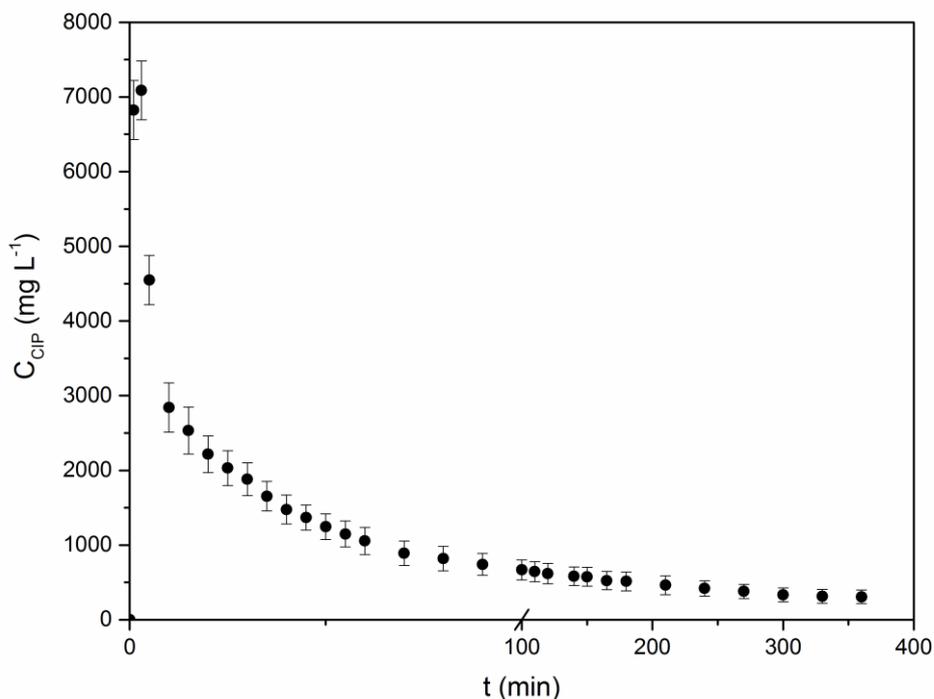


Figura E.1. Cinética de dessorção em coluna de leito fixo empacotada com a resina SGC650H.

A partir dos dados obtidos para a dessorção da CIP ao longo do tempo, foi possível calcular a quantidade total dessorvida, pela Equação (E.1), ou seja, a quantidade de CIP transferida da fase sólida (resina) para a fase líquida (solução). O valor obtido foi de 282,28 mg g⁻¹, o que possibilita identificar que somente parte da quantidade máxima adsorvida nos testes cinéticos em coluna de leito fixo foi dessorvida para a solução no tempo analisado. Levando em consideração que a capacidade máxima de adsorção da resina SGC650H é de 510,64 mg g⁻¹ (ver Seção 6.3), obteve-se uma dessorção de aproximadamente 55% da CIP da fase sólida.

Após esse teste de dessorção, a resina foi exposta a um novo ciclo de adsorção para verificar a quantidade adsorvida e comprovar a possibilidade de regeneração e reutilização do adsorvente em mais ciclos de adsorção/dessorção. Para esse teste, realizado em duplicata, utilizaram-se frascos Erlenmeyer de 125 mL com volume de solução de CIP de 100 mL (100 mg L⁻¹ de CIP), aos quais foram adicionados 0,02 g da resina regenerada em cada frasco. Os frascos foram colocados em uma incubadora orbital refrigerada (Tecnal, TE-421) sob agitação e temperatura constantes de 150 rpm e 30° C, respectivamente, durante um período de 48 h.

Os resultados apontaram uma quantidade adsorvida de $268,22 \text{ mg g}^{-1}$, o que confirmou a hipótese de que apenas parte da quantidade aderida à resina é liberada novamente para a solução após o processo de dessorção.

APÊNDICE F

Influência do parâmetro de discretização

Os resultados para a variação do parâmetro de discretização (ne) são apresentados na Figura F.1. Nota-se que a variação desse fator não influenciou significativamente os resultados obtidos para a curva de ruptura apresentada. Dessa forma, o valor desse parâmetro foi fixado em 30 para todas as simulações realizadas no estudo.

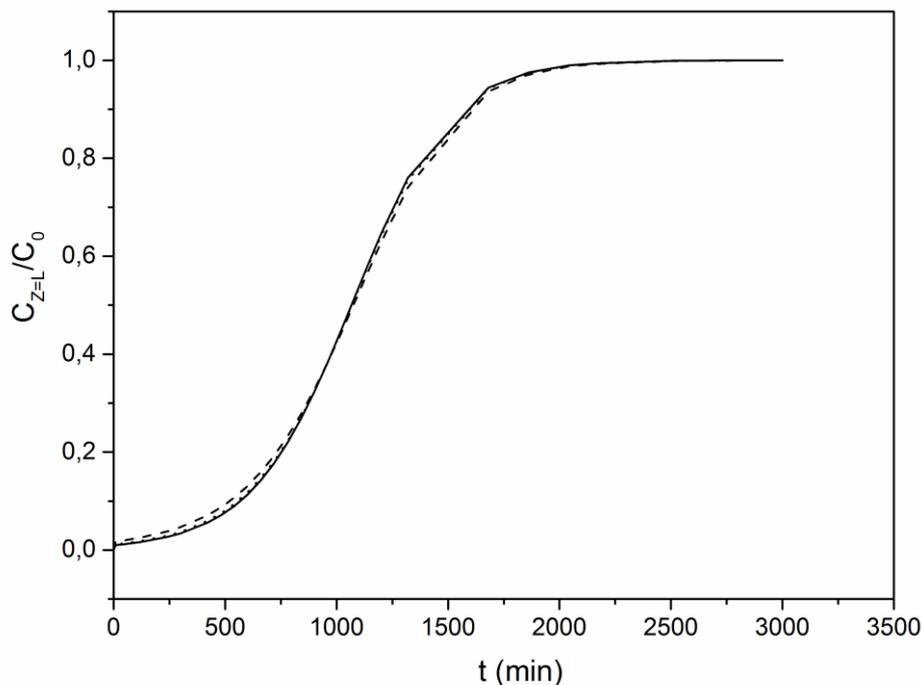


Figura F.1. Avaliação da variação do parâmetro de discretização utilizando a simulação realizada para o Ensaio 1 ($Q = 5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, $H_L = 3,8 \text{ cm}$): — $ne = 30$; $ne = 20$; --- $ne = 10$.