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

ESTUDO DE CICLOS DE ADSORÇÃO/DESSORÇÃO DO ANTIBIÓTICO CIPROFLOXACINA EM COLUNA DE LEITO FIXO EMPACOTADA COM A RESINA CATIÔNICA SUPERGEL™ SGC650H

JÚNIOR STAUDT

TOLEDO - PR - BRASIL

Fevereiro de 2019

JÚNIOR STAUDT

ESTUDO DE CICLOS DE ADSORÇÃO/DESSORÇÃO DO ANTIBIÓTICO CIPROFLOXACINA EM COLUNA DE LEITO FIXO EMPACOTADA COM A RESINA CATIÔNICA SUPERGEL™ SGC650H

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

Orientador: Prof. Dr. Carlos Eduardo Borba Coorientador: Prof. Dr. Fabiano Bisinella

Scheufele

TOLEDO - PR - BRASIL

Fevereiro de 2019

Ficha de identificação da obra elaborada através do Formulário de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da Unioeste.

Staudt, Júnior
Estudo de ciclos de adsorção/dessorção do antibiótico
Ciprofloxacina em coluna de leito fixo empacotada com a
resina catiônica SupergelTM SGC650H / Júnior Staudt;
orientador(a), Carlos Eduardo Borba; coorientador(a),
Fabiano Bisinella Scheufele, 2019.

114 f.

Dissertação (mestrado), Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Campus de Toledo, Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2019.

1. Fármacos. 2. Regeneração de adsorvente. 3. Modelagem matemática. 4. Ciclos de adsorção/dessorção. I. Borba, Carlos Eduardo . II. Scheufele, Fabiano Bisinella. III. Título.

AGRADECIMENTOS

Aos professores Dr. Carlos Eduardo Borba e Dr. Fabiano Bisinella Scheufele pela orientação, paciência, dedicação, confiança e amizade durante o período de minha formação.

Aos professores Dra. Leila Fiorentin, Dr. Bruno München Wenzel e Dr. Edson Antônio da Silva, pelas contribuições durante as etapas de qualificação e defesa da dissertação de mestrado.

Ao professor e amigo Dr. Fernando Henrique Borba, pela indicação ao programa de pós-graduação e pelas diversas contribuições para o desenvolvimento do trabalho.

À minha família, pelo apoio incondicional e pela força nos momentos de fraqueza.

Aos colegas e amigos que dividiram experiências e conhecimentos e à minha namorada, pelo incentivo e compreensão.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior Brasil (CAPES) pelo apoio financeiro – Código de Financiamento 001.

SUMÁRIO

L	IST	A C	E F	GURAS	20
L	IST	ΑC	E T	ABELAS	22
R	ES	UM	O		23
Α	BS	TR	4CT	-	25
1	I	NT	ROI	DUÇÃO	14
2	()B	JET	IVOS	17
3	F	RE\	/ISÃ	ÃO BIBLIOGRÁFICA	18
	3.1		Fár	macos no ambiente	18
	3	3.1.	1	Ciprofloxacina (CIP)	20
	3.2		Leg	jislação	22
	3.3	3	Tra	tamento de efluentes com a presença de fármacos	23
	3	3.3.	1	Adsorção e/ou troca iônica	
	3	3.3.	2	Dessorção	30
	3.4	-	Мо	do de operação em processos de adsorção e dessorção	31
	3	3.4.	1	Sistema fechado e batelada	32
	3	3.4.	2	Coluna de leito fixo	35
	3.5	,	Tra	nsferência de massa em processos de adsorção e dessorção	37
	3.6	;	Мо	delagem matemática dos processos de adsorção e dessorção	41
	3	3.6.	1	Modelos cinéticos	42
	3	3.6.	2	Modelos de equilíbrio	43
	3.7	•	Est	ado da arte	45
4	N	ΛA	ΓER	RIAIS E MÉTODOS	47
	4.1		Ma	teriais	47
	4.2		Pro	cedimento analítico	48
	4.3	}	Car	acterização da resina	48
	4.3 dis			ficroscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia de raios X (MEV- <i>EDX</i>)	48
	4.3	3.2	Α	nálise termogravimétrica	49
	4.3 trai			spectroscopia de absorção na região infravermelho com ada de Fourier (<i>FTIR</i>)	49
	4.3			isissorção de nitrogênio	
	4.4			uração da resina	

	4.5	Avaliação da concentração do eluente	52
	4.5.1	Cinética de dessorção em sistema fechado e batelada	53
	4.5.2	Adsorção em sistema fechado e batelada	53
	4.6	Equilíbrio de dessorção em sistema fechado e batelada	54
	4.7	Dessorção em coluna de leito fixo	54
	4.8	Ciclos de Adsorção e Dessorção em coluna de leito fixo	55
5	МО	DELAGEM MATEMÁTICA	56
	5.1	Modelagem do equilíbrio	56
	5.2	Modelagem cinética – sistema fechado e batelada	56
	5.2.1	Modelo de difusão no filme externo (MDFE)	57
	5.2.2	Modelo de Dessorção em monocamada (MDM _{mono})	58
	5.2.3	Modelo de Dessorção em multicamada (MDM _{multi})	58
	5.3	Determinação dos parâmetros	59
	5.4	Modelagem cinética - Coluna de leito fixo	60
	5.4.1	Balanço de massa na fase líquida	60
	5.4.2	Balanço de massa na fase sólida	61
	5.4.3	Resolução do modelo matemático	62
	5.4.4	Determinação dos parâmetros do modelo	69
	5.5	Modelagem cinética dos ciclos de adsorção/dessorção	70
6	RES	SULTADOS E DISCUSSÕES	72
	6.1	Caracterização química, física e morfológica da resina SGC650H	72
	6.1.1	Análise termogravimétrica	72
	6.1.2 dispe	Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia rsiva de raios X (MEV-EDX)	74
	6.1.3 transf	Espectroscopia de absorção na região infravermelho com ormada de Fourier (<i>FTIR</i>)	77
	6.1.4	Fisissorção de nitrogênio	79
	6.2	Saturação da resina	80
	6.3	Avaliação da concentração do eluente	81
	6.3.1	Cinética de dessorção em sistema fechado e batelada	81
	6.3.2	Cinética de adsorção em sistema fechado e batelada	83
	6.4	Equilíbrio de dessorção – experimental e modelagem	86
	6.5	Modelagem matemática da cinética de dessorção	89
	6.5.1	Dessorção em sistema fechado e batelada	89

6	5.5.2	Dessorção em coluna de leito fixo	92
6	6.6	Ciclos de adsorção e dessorção – Experimental e modelagem	95
6	6.6.1	Testes preliminares	95
6	6.6.2	Resultados experimentais dos ciclos de adsorção/dessorção	96
6	6.6.3	Modelagem da etapa de adsorção dos ciclos	98
6	6.6.4	Modelagem matemática dos ciclos de adsorção e dessorção	. 100
7	CON	CLUSÃO	. 104
8	REF	ERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	. 106
ΑP	ÊNDI	DE A	. 113
ΑP	ÊNDI	CE B	. 114

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Possíveis vias de acesso dos fármacos no meio ambiente	19
Figura 3.2. Estrutura molecular da Ciprofloxacina em 2D (a) e 3D (b)	21
Figura 3.3. Solubilidade da CIP em função do pH	22
Figura 3.4. Diagrama esquemático de uma Estação de tratamento de água	
(ETA). (1) gradeamento; (2) redução de sabor e odor; (3) correção de pH; (4))
coagulação; (5) desinfecção primária; (6) floculação; (7) sedimentação; (8)	
filtração; (9) desinfecção secundária e (10) controle de corrosão da rede de	
abastecimento	25
Figura 3.5. Mecanismo de troca iônica na resina SGC650H	30
Figura 3.6. Adsorção e dessorção em sistema fechado e batelada	33
Figura 3.7. Perfis típicos das isotermas de equilíbrio de adsorção	34
Figura 3.8. Esquema de curva de ruptura em leito fixo	36
Figura 3.9. Ilustração macroscópica das regiões de transferência de massa	38
Figura 4.1. Sistema de adsorção/dessorção em coluna de leito fixo: (1) tanqu	е
de alimentação; (2) bomba peristáltica; (3) coluna de leito fixo; (4) tanque de	
coleta; (5) banho termostático	52
Figura 5.1. Elemento de discretização na direção axial	63
Figura 5.2. Elementos de volume interiores	63
Figura 5.3. Elemento de volume P correspondente à entrada do leito	
Figura 5.4. Elemento de volume P correspondente à saída do leito	67
Figura 6.1. Termogramas (TGA) e curvas derivadas (DTGA) da resina nas	
diferentes condições testadas. (a) Resina virgem; (b) RT1, (c) RT1,5; (d) RT2;	
RT _{2,5} e (f) RT ₃	74
Figura 6.2. Micrografias da resina SGC650H obtidas por MEV. (a), (b) e (c)	
Resina virgem; (d), (e) and (f) RT ₁ ; (g), (h) e (i) RT _{1,5} ; (j), (k) e (l) RT ₂ ; (m), (n)	
(o) RT _{2,5} ; (p), (q) e (r) RT ₃ . Ampliações: 500x (coluna a-p), 10000x (coluna b-	
e 50000x (coluna c-r)	
Figura 6.3. Espectros IV de: (a) Resina virgem (RV); (b) RT ₁ , (c) RT _{1,5} ; (d) RT	
(e) RT _{2,5} e (f) RT ₃	
Figura 6.4. Cinéticas de dessorção em sistema fechado e batelada. (Condiçõ	
experimentais: Soluções eluentes de HCl de 1 a 2,5 mol L ⁻¹ , $T=30$ °C, $qsat=1$	
486 mg g ⁻¹)	
Figura 6.5. Cinéticas de adsorção com resina virgem (RV) e resina submetida	
tratamento com eluente ácido RT (RT ₁ – RT ₃). (Condições experimentais: <i>T</i> =	
30° C, C0, CIP = $100\mathrm{mg}\mathrm{L}^{\text{-1}}$, tratamento ácido com soluções eluentes de HCl d	
1 a 3 mol L ⁻¹)	84
Figura 6.6. Ajustes dos modelos ao dados experimentais de equilíbrio de	
dessorção. (Condições experimentais: eluente HCl 2 mol L ⁻¹ , $T = 30$ °C, $qsat$	=
486 mg g ⁻¹ , ■ Dados experimentais; — Langmuir; BET; ··· Freundlich;	
Sigmoidal Langmuir)	87

Figura 6.7. Ajustes dos modelos cinéticos aos dados experimentais de
dessorção em sistema fechado e batelada. (Condições experimentais: eluente
HCl 2 mol L ⁻¹ , $T = 30$ °C, $qsat = 486 mg g$ ⁻¹ , ■ Dados experimentais; —
$MDFE_{Lang};MDFE_{BET}; \cdots MDM_{mono};MDM_{multi})$
Figura 6.8. Ajuste do modelo cinético aos dados experimentais de dessorção
em coluna de leito fixo. (Condições experimentais: eluente HCl 2 mol L
1; $qsat = 486 mg g$; $T = 30 ^{\circ}\text{C}$; $Q = 0.0038 ^{\circ}\text{L min}^{-1}$; • Dados experimentais —
Modelo Matemático MDFE _{Lang}
Figura 6.9. Curvas de ruptura dos testes preliminares de adsorção dos ciclos.
(Condições experimentais: $HL = 1 cm$, $Q = 0.002 L min^{-1}$, $T = 30 °C$, $C0$, $CIP = 0.002 L min^{-1}$
100 mg L ⁻¹ , □ Resina SGC650H virgem; • Resina SGC650H tratada com
eluente HCl 2 mol L ⁻¹)
Figura 6.10. Resultados experimentais dos ciclos. (Condições
experimentais: $T=30^{\circ}\text{C}$; $HL=1cm$; a) Adsorção - $Q=0.002L\text{min}^{-1}$, $C0,CIP=0.002L\text{min}^{-1}$
100 mg L^{-1} , b) Dessorção - eluente HCl 2 mol L^{-1} ; $qsat = 486 \pm 41 mg g^{-1}$; $Q =$
0.0038 L min⁻¹; • Ciclo 1; ■ Ciclo 2; ○ Ciclo 3; □ Ciclo 4; ▲ Etapa de adsorção
do ciclo 5)
Figura 6.11. Modelagem matemática da etapa de adsorção dos ciclos.
(Condições experimentais: $HL = 1 cm$, $Q = 0.002 L min^{-1}$, $T = 30 °C$, $C0$, $CIP = 0.002 L min^{-1}$
100 mg L ⁻¹ , (a) etapa de adsorção do ciclo 1; (b) etapa de adsorção do ciclo 2;
(c) etapa de adsorção do ciclo 3; • Dados experimentais; — Modelo sem ajuste
de parâmetros (caso I), Modelo com ajuste do parâmetro ka (caso II); 99
Figura 6.12. Ciclos de adsorção/dessorção: experimental e modelagem.
(Condições experimentais: $T=30$ °C; $HL=1$ cm ; Adsorção - $Q=0.002$ L min ⁻¹ ,
$C0$, $CIP = 100 \ mg \ L^{-1}$, Dessorção - eluente HCl 2 mol L ⁻¹ ; $qsat = 486 \pm 100 \ mg$
41 $mg \ g^{-1}$; $Q = 0.0038 \ L \ min^{-1}$; a) Ciclo 1, b) Ciclo 2, c) Ciclo 3; Lavagens da
resina pré-adsorção (62 – 64 h; 125 – 127 h)) 102

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Fármacos encontrados no ambiente em diversos lugares do	
mundo	20
Tabela 3.2. CIP encontrada em vários ambientes	22
Tabela 3.3. Aplicações de técnicas e/ou processos na degradação e/ou	
remoção de CIP	26
Tabela 3.4. Propriedades da resina Supergel™ SGC650H	29
Tabela 3.5. Modelos cinéticos de adsorção e dessorção	43
Tabela 3.6. Modelos/Isotermas de equilíbrio e seus respectivos parâmetros	
ajustáveis.	
Tabela 4.1. Análise morfológica da resina Supergel™ SGC650H	50
Tabela 6.1. Composição química média (% m/m) da resina SGC650H obtida	
por EDX	76
Tabela 6.2. Resumo das bandas IV de absorção e dos grupos funcionais	
associados observados na resina virgem Supergel SGC650H	78
Tabela 6.3. Análise morfológica da resina virgem e resina tratada com ácido.	80
Tabela 6.4. Dessorção de CIP da resina SGC650H em sistema fechado e	
batelada	83
Tabela 6.5. Adsorção de CIP da resina SGC650H em sistema fechado e	
batelada	85
Tabela 6.6. Parâmetros estimados a partir de dados de equilíbrio	87
Tabela 6.7. Parâmetros estimados pelos modelos cinéticos	92
Tabela 6.8. Parâmetros de avalição da qualidade do modelo nos dois casos	
estudados1	00
Tabela 6.9. Modelos e parâmetros da modelagem dos ciclos de	
adsorção/dessorção1	01

ESTUDO DE CICLOS DE ADSORÇÃO/DESSORÇÃO DO ANTIBIÓTICO CIPROFLOXACINA EM COLUNA DE LEITO FIXO EMPACOTADA COM A RESINA CATIÔNICA SUPERGEL™ SGC650H

AUTOR: JÚNIOR STAUDT

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 22 de fevereiro de 2019. 114 p.

RESUMO

Compostos farmacêuticos são considerados problemas ambientais dada a sua resistência aos tratamentos convencionais empregados para águas residuárias e pela consequente presença no ambiente, evidenciada por inúmeros estudos recentes. Técnicas que envolvem a transferência de massa como adsorção vêm sendo testadas na remoção desses compostos, porém são escassos na literatura os estudos que contemplam a regeneração dos adsorventes por meio de ciclos de adsorção e dessorção. Nesse contexto, o objetivo do presente trabalho é estudar ciclos de adsorção/dessorção de Ciprofloxacina (CIP) em coluna de leito fixo empacotada com a resina catiônica Supergel™ SGC650H. Testes preliminares de dessorção utilizando diferentes concentrações de HCI como agentes eluentes e experimentos de adsorção com resina previamente tratada com essas mesmas soluções foram realizados em sistema fechado e batelada (SFB) para determinar a melhor condição de eluente. Testes de caracterização foram realizados para resina virgem e resina tratada com HCl, evidenciando mudanças na estrutura da resina e nos grupos funcionais, causadas pela ação dos eluentes ácidos. Os resultados preliminares mostraram que a concentração de HCl 2 mol L-1 proporcionou tanto eficiência de dessorção de CIP como aumento da capacidade de adsorção por parte da resina. Portanto, essa concentração de eluente foi aplicada para a obtenção de dados de SFB. Um procedimento de modelagem fenomenológica foi empregado para os dados cinéticos e de equilíbrio de dessorção obtidos em SFB. Os dados de equilíbrio foram adequadamente descritos pelo modelo de equilíbrio de Langmuir, fornecendo a estimação dos parâmetros $q_{max}=503,36~{\rm mg~g^{-1}}$ e $K=5,98\times10^{-4}~{\rm L~mg^{-1}},$ para capacidade máxima de adsorção e constante de afinidade de Langmuir, respectivamente. Em relação à modelagem cinética em SFB, a difusão externa foi identificada como etapa limitante da dessorção, com um coeficiente cinético de transferência de massa estimado de $k_f = 25,7426 \, h^{-1}$. Com base nos parâmetros estimados

a partir de experimentos independentes em SFB, o modelo foi capaz de prever adequadamente o comportamento cinético de dessorção em colunas de leito fixo. Posteriormente, os ciclos de adsorção/dessorção foram realizados em coluna de leito fixo e evidenciaram que a capacidade da resina não foi alterada por três ciclos experimentais. Além disso, o modelo matemático proposto foi capaz de descrever satisfatoriamente as etapas de adsorção e dessorção dos ciclos. De maneira geral, os resultados mostraram que a solução eluente de 2 mol L-1 de HCl foi eficientemente aplicada à regeneração da resina, devido à alta eficiência de dessorção fornecida aliada à ativação do adsorvente. Ademais, observou-se que a resina pode ser empregada por três ciclos sem perder sua capacidade de adsorção. Além disso, o presente trabalho forneceu um modelo matemático robusto e preditivo do processo de dessorção, considerando parâmetros de equilíbrio, cinéticos e de transferência de massa, que podem dar suporte ao projeto e à ampliação de escala de equipamentos de nível industrial.

Palavras-chave: Contaminantes emergentes; Adsorção/Dessorção; Equilíbrio de dessorção; Cinética de dessorção; modelagem matemática fenomenológica.

STUDY OF ADSORPTION/DESSORTION CYCLES OF THE ANTIBIOTIC CIPROFLOXACIN IN FIXED BED COLUMN PACKED WITH THE CATIONIC RESIN SUPERGELTM SGC650H

AUTHOR: JÚNIOR STAUDT

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 February 22nd, 2019. 114 p.

ABSTRACT

Pharmaceutical compounds are considered environmental problems due to their resistance to the conventional treatments used for wastewater and their consequent presence in the environment, evidenced by numerous recent studies. Techniques involving the mass transfer as adsorption have been tested to the removal of these compounds. However, woks that contemplate the regeneration of the adsorbents by adsorption and desorption cycles are scarce in the literature. In this sense, the aim of this present work is to assess Ciprofloxacin (CIP) adsorption/desorption cycles in a fixed bed column packed with cationic resin SupergeITM SGC650H. Preliminary desorption tests by using different HCI concentrations as eluent agents and adsorption experiments with resin previously treated with these same solutions were carried out in closed-batch system (CBS) to determine the best eluent condition. Physico-chemical characterization tests were performed for virgin and HCI-treated resin, evidencing changes on the resin structure and functional groups caused by the acidic eluents. The preliminary results showed that the HCl concentration of 2 mol L-1 provided both the ciprofloxacin desorption efficiency from the resin and the improvement of the resin's adsorption capacity. Therefore, this eluent concentration was applied for the further equilibrium experiments in CBS. A phenomenological mathematical modeling was employed to the kinetic and equilibrium desorption data obtained in CBS. The equilibrium data were well described by the Langmuir isotherm model, providing the estimation of the parameters $q_{max} = 503,36 \text{ mg g}^{-1}$ and K = $5,98 \times 10^{-4} \text{ L mg}^{-1}$, for maximum adsorption capacity and Langmuir affinity constant, respectively. Regarding the kinetic modeling in batch system, the external diffusion was identified as the desorption rate-limiting step, with an estimated kinetic mass transfer coefficient of $k_f = 25.7426 \, \mathrm{h}^{\text{-1}}$. Based on the estimated parameters from independent CBS experiments, the model was able to adequately predict the desorption kinetic behavior in fixed bed column. Thereafter, adsorption/desorption cycles were performed in fixed bed column, and evidenced that the resin capacity was not altered for three experimental

cycles. Besides, the mathematical model proposed was able to adequately described both adsorption and desorption steps of the cycles. Overall, the results showed that the HCl eluent solution of 2 mol L⁻¹ was efficiently applied to the regeneration of the resin, due to the high desorption efficiency combined with the activation of the adsorbent. In addition, it was observed that the resin can be employed for three cycles without losing its adsorption capacity. Furthermore, the present work provided a robust and predictive mathematical model of the desorption process, considering equilibrium, kinetic and mass transfer parameters, which could support the design and the scale up of industrial level equipment.

Keywords: Emerging pollutants; Adsorption-desorption; Desorption equilibrium; Desorption kinetics; Phenomenological modeling.

1 INTRODUÇÃO

A geração de efluentes cresce ano após ano acompanhando a crescente demanda por produtos e serviços. Os corpos hídricos são os grandes receptores desses resíduos, que provém de atividades industriais, agricultura ou até mesmo do esgoto doméstico (MAZUR et al., 2017; SCHEUFELE et al., 2016). Dentre as potenciais fontes de poluição de corpos hídricos superficiais e subterrâneos, os compostos farmacêuticos como a Ciprofloxacina, considerados contaminantes emergentes de difícil tratamento, vêm ganhando relevância na comunidade científica, devido à sua resistência a tratamentos convencionais e aos riscos à saúde humana e animal (BORBA et al., 2018; BUENO et al., 2018; JALIL et al., 2015). Por essa razão, diversas técnicas para remoção de fármacos, como adsorção e troca iônica, vêm sendo amplamente estudadas (D'ANGELO e STARNES, 2016; SAUSEN et al., 2018; WU et al., 2015).

Adsorção e troca iônica representam uma alternativa viável para o tratamento de efluentes contendo produtos farmacêuticos, uma vez que estes são processos de transferência de massa, nos quais não há geração de subprodutos. Ademais, são particularmente eficientes para sistemas de baixa concentração de contaminante (níveis traço), característicos de contaminantes emergentes, o que é um fator limitante para a maioria das outras técnicas. Além disso, processos de adsorção e troca iônica podem proporcionar o tratamento de grandes volumes de contaminantes pela aplicação de técnicas de fluxo contínuo, como a coluna de leito fixo, na qual as espécies contaminantes, inicialmente presentes em uma solução diluída, são retidas por uma massa relativamente pequena de adsorvente (comumente uma resina de troca iônica) até a saturação do leito (BORBA et al., 2011; SAUSEN et al., 2018).

No entanto, apesar das vantagens mencionadas acima, a possibilidade de recuperação do adsorbato juntamente com a regeneração do adsorvente deve ser considerada para que o processo se torne efetivamente viável. Nesse sentido, empregando-se ciclos sucessivos de adsorção/dessorção em sistema contínuo como colunas de leito fixo, pode-se obter a reutilização do adsorvente (ou trocador iônico), aumentando, assim, a viabilidade técnico-econômica do processo (MARIN et al., 2014; MONTE BLANCO et al., 2017; SAUSEN et al., 2018). Essa técnica poderia ser aplicada no final de um processo convencional

de tratamento, promovendo a regeneração do adsorvente após a saturação da coluna, e tendo como resultado a geração de pequenos volumes de soluções concentradas de contaminante.

A elaboração de um projeto de coluna de leito fixo, contudo, costuma ser complexo, e, portanto, modelos matemáticos que descrevem adequadamente a dinâmica dos processos de adsorção e dessorção são essenciais para dar suporte ao projeto do equipamento. Além disso, a modelagem matemática e a simulação de processos reduzem a necessidade de experimentação dispendiosa e demorada em escala laboratorial (BORBA *et al.*, 2011; NEVES et al., 2017).

Recentemente, muitos estudos sobre a remoção de compostos farmacêuticos por adsorção/troca iônica podem ser encontrados na literatura (JALIL et al., 2015; SAUSEN et al., 2018; WANG et al., 2017; WU et al., 2015). Entretanto, poucos estudos investigaram a possibilidade de regeneração do adsorvente pelo processo de dessorção ou sua caracterização após o contato com as soluções eluentes. Analogamente, muitos estudos abordam apenas a modelagem matemática da etapa de adsorção em coluna de leito fixo, enquanto trabalhos que consideram dados cinéticos e de equilíbrio de dessorção, juntamente com a modelagem matemática fenomenológica do processo, são escassos ou inexistentes na literatura (BASHIRI e JAVANMARDI, 2017; BOURNEUF et al., 2016). Deve-se destacar ainda, que a maior parte da modelagem matemática disponível na literatura carece de base teórica (MAZUR et al., 2017). Portanto, o uso de modelos fenomenológicos baseados em balanços de massa adequados e equações constitutivas, fornece uma compreensão adequada acerca dos mecanismos de transferência de massa. Consequentemente, esse tipo de modelo se caracteriza pela robustez e capacidade preditiva, e portanto pode ser usado para simular diferentes condições operacionais para o projeto e aumento de escala deste tipo de sistemas.

Sausen et al. (2018) avaliaram a remoção de CIP pela resina SupergelTM SGC650H empacotada em coluna de leito fixo. Além disso, no estudo citado, contemplou-se a caracterização física, química e morfológica do adsorvente, a avaliação do efeito inicial do pH no processo de remoção e a identificação dos

mecanismos de transferência de massa envolvidos no processo de adsorção/troca iônica. Além disso, a influência das condições operacionais vazão e altura do leito foi avaliada por meio de análise estatística e do ajuste de modelos matemáticos, visando maximizar a eficiência da coluna de leito fixo.

Portanto, o presente trabalho tem por objetivo estudar a etapa de dessorção do antibiótico Ciprofloxacina da resina de troca iônica SUPERGELTM por meio de soluções eluentes de ácido clorídrico de diferentes concentrações e avaliar a eficiência da resina em ciclos de adsorção/dessorção. Este estudo compreende ainda a modelagem matemática fenomenológica dos dados experimentais cinéticos e de equilíbrio de dessorção, em SFB e em coluna de leito fixo, além da caracterização do adsorvente antes e após o contato com os eluentes ácidos.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Estudar ciclos de adsorção e dessorção do antibiótico Ciprofloxacina da resina catiônica SupergelTM SGC650H, empacotada em coluna de leito fixo.

2.2 Objetivos específicos

- Determinar a concentração do eluente (solução aquosa de ácido clorídrico) que maximize a dessorção da molécula de CIP sem comprometer a estabilidade física e química da resina catiônica SupergelTM SGC650H;
- Identificar os parâmetros de equilíbrio e cinéticos de transferência de massa a partir de dados experimentais, em sistema fechado e batelada;
- Modelagem matemática do processo em coluna de leito fixo a partir dos parâmetros ajustados em sistema fechado e batelada;
- Definir condições que maximizem o processo de dessorção em coluna de leito fixo a partir da modelagem matemática e simulação do processo;
- Avaliar a estabilidade física e química da resina quando submetida a ciclos de adsorção e dessorção.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Na revisão bibliográfica é abordada a problemática da presença de fármacos como a Ciprofloxacina (CIP) no ambiente, as técnicas de tratamento atualmente utilizadas, com ênfase para a adsorção e dessorção em coluna de leito fixo. Ainda, trata-se da modelagem matemática e simulação computacional com foco em nos processos de adsorção e dessorção em batelada e coluna de leito fixo.

3.1 Fármacos no ambiente

A crescente geração de resíduos, impulsionada pelo crescimento populacional e consequente crescimento das atividades industriais, vem sendo tema importante de pesquisas científicas, principalmente nas décadas recentes. Diversas atividades como galvanoplastia, indústria têxtil, indústria farmacêutica e agricultura contribuem cada vez mais para a poluição de corpos receptores como rios e lagos (Li *et al.*, 2017).

Com a evolução constante da medicina no tratamento e prevenção de doenças, a indústria farmacêutica tem grande destaque dentre as potenciais fontes poluidoras do ambiente. Compostos farmacêuticos são produzidos na escala de toneladas por ano e aplicados tanto na medicina humana como também na medicina veterinária. Segundo estudo realizado por Giger (2002), foram registradas 100.000 substâncias químicas diferentes na União Europeia, das quais 30.000 são produtos comercializados em quantidades maiores que uma tonelada. Entre eles estão os compostos farmacêuticos usados para consumo humano como analgésicos, anti-inflamatórios, preservativos, antibióticos, β-bloqueadores e reguladores de lipídios (FENT *et al.*, 2006).

A via preferencial de entrada dos fármacos no ambiente ocorre por meio das águas residuárias. No entanto, muitos estudos já constataram a presença dos mesmos também em solos, uma vez que a excreção é uma fonte comum de contaminação por fármacos (NUNES, 2010; POYNTON E VULPE, 2009). Na Figura 3.1, podem ser observadas as possíveis rotas de entrada dos compostos farmacêuticos no ambiente.

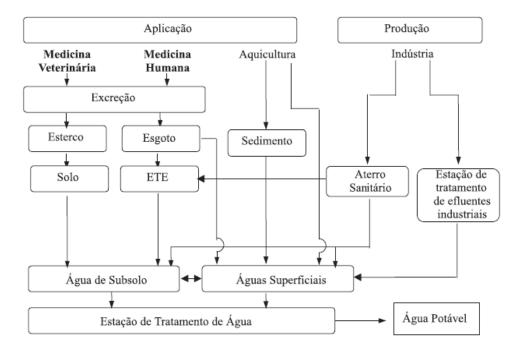


Figura 3.1. Possíveis vias de acesso dos fármacos no meio ambiente. Fonte: Bila e Dezotti (2003).

Segundo Américo et al. (2013), os fármacos são considerados contaminantes ambientais devido ao fato de que suas moléculas são biologicamente ativas. Além disso, a grande maioria deles possui características lipofílicas e, frequentemente, apresentam baixa biodegradabilidade. Ainda, apresentam componentes resistentes, de difícil decomposição, que podem contaminar o solo e a água. Devido a essas características, os fármacos podem causar impactos ambientais mesmo após terem sido consumidos. Alguns componentes são excretados pelas fezes e pela urina. Entretanto, entre 50% e 90% de uma dosagem é excretada sem sofrer alterações, o que significa que grande parte é descartada diretamente no ambiente sem nenhum tipo de tratamento (GEBHARDT e SCHROEDER, 2007; SOUZA, 2016; TERNES, 1998). Os antibióticos como a Ciprofloxacina são especialmente problemáticos por serem persistentes no ambiente e por serem consumidos em grande escala (AMÉRICO et al., 2013; UEDA et al., 2009). Na Tabela 3.1, são apresentados alguns estudos que detectaram a presença de fármacos no ambiente.

Tabela 3.1. Fármacos encontrados no ambiente em diversos lugares do mundo.

Fármacos	Local	Estudo
Sulfapiridina	Rios na Espanha	Garcia-Galán et al. (2016)
Guliapiliulila	Rios no Japão	Managaki et al. (2007)
Diversos estrogênios	ETE's na Alemanha, Brasil e Canadá	Ternes <i>et al.</i> (1999); Stumpf <i>et al</i> , (1999); Heberer (2002)
Amoxicilina	Esgoto bruto na Itália	Castiglioni et al. (2006)
Sulfametoxazol	Águas subterrâneas na Alemanha	Stackelberg et al. (2004)
Tetraciclina (TC)	Águas superficiais na Itália	Calamari et al. (2003)
Tetraciciilla (TC)	Águas superficiais nos EUA	Hamscher et al. (2002)

Fonte: Elaborado pelo autor

3.1.1 Ciprofloxacina (CIP)

A Ciprofloxacina (CIP) é um antibiótico do grupo das Fluoroquinolonas (FQs) de fórmula molecular C₁₇H₁₈FN₃O₃ e massa molecular 331,4 g mol⁻¹. Foi desenvolvido na Alemanha pela empresa BAYER AG e é hoje largamente utilizado em todo o mundo na medicina humana e na medicina veterinária. O cloridrato de Ciprofloxacina (CIP (HCI)), que é descrito como um pó cristalino amarelo claro, ligeiramente higroscópico, tem registro no Chemical Abstracts Service (CAS) com o número 86393-32-0, NCM 2933.5919, DCI 5446 e DCB 1463-02-0. A fórmula empírica do sal (CIP (HCI)) é C₁₇H₁₈FN₃O₃·HCI.H₂O e sua massa molecular é de 385,5 g mol⁻¹.

Pelo fato de funcionar contra um largo espectro de patogenicidade de bactérias gram-negativas e gram-positivas, a CIP é um antibiótico muito receitado para o tratamento de doenças infecciosas bacterianas gerais, como infecções urinárias, respiratórias, gastrointestinais e infecções de pele, ossos e articulações (MUNA et al., 2014). A relevância da CIP na medicina humana e veterinária é comprovada por um estudo de Schwabe e Paffrath (2011), que mostra que no ano de 2010 ela foi prescrita na ordem das 18,7 milhões de doses diárias definidas (DDD) na Alemanha. Além disso, de acordo com o mesmo

estudo o seu consumo apresenta uma tendência de crescimento, uma vez que comparando com 2009, esses números corresponderam a um aumento de 6,2%.

A molécula de CIP possui diâmetros longitudinal e lateral de aproximadamente 1,318 nm e 0,803 nm, respectivamente, conforme pode ser observado Figura 3.2.

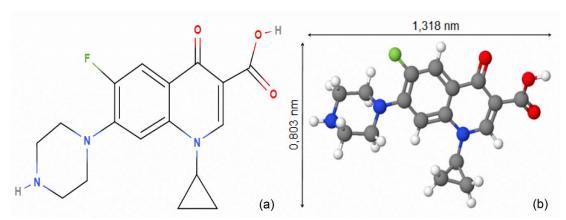


Figura 3.2. Estrutura molecular da Ciprofloxacina em 2D (a) e 3D (b). Fonte: Adaptado de MOLVIEW, 2018.

O CIP (HCI) 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). Sua solubilidade, porém, varia com o pH, influenciando na especiação da molécula e podendo facilitar a sua precipitação. Uma análise dessa influência pode ser observada na Figura 3.3, na qual valores de solubilidade mais baixos foram obtidos na região de pH próxima a 7,5. Isso ocorre devido ao fato de a molécula apresentar três espécies diferentes nesta gama de pH, entre 5,9 (pKa₁) e 8,89 (pKa₂), sendo a espécie zwitteriônica¹ a menos solúvel devido à 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 torna-se mais solúvel com o aumento do pH acima de 8,89 devido à presença de espécies CIP-. O estudo de Jalil *et al.* (2015) 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.

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

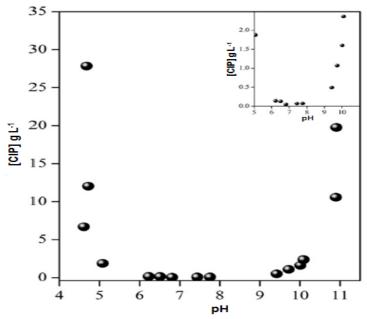


Figura 3.3. Solubilidade da CIP em função do pH. Fonte: Adaptado de Jalil *et al.*, 2015

Devido aos efeitos tóxicos que provoca, a CIP demonstra ser um dos antibióticos mais prejudiciais ao meio ambiente (JOHNSON *et al.*, 2015; SOUZA, 2016). Por essa razão, é imprescindível que esse fármaco não persista no ambiente e também não seja descartado sem tratamento prévio eficiente, fato que ocorre atualmente e é comprovado com a presença de CIP em vários ambientes, conforme a Tabela 3.2.

CIP encontrada em vários ambientes. Referências	
Golet et al. (2002); Batt e Aga (2005)	
Hirsch et al. (1998)	
Andreozzi et al. (2003); Golet et al. (2001)	

3.2 Legislação

Segundo a ABNT NBR 10004 de 2004, que classifica os resíduos sólidos, os fármacos são caracterizados como Resíduos Classe I (Perigosos). Apresentam risco à saúde pública e ao ambiente, caracterizando-se por terem

uma ou mais das seguintes propriedades: inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade.

Não existe no Brasil uma legislação específica para compostos farmacêuticos, mesmo com toda a relevância que os mesmos apresentam no cenário de contaminação dos solos e das águas. Há legislações responsáveis pelos resíduos hospitalares, porém também não são específicas em relação ao descarte de antibióticos e sua presença no meio ambiente. Essas leis definem, apenas, que os resíduos hospitalares devem obedecer a padrões definidos pelos órgãos ambientais ou gestores públicos para serem lançados na rede pública de esgoto ou em corpo d'água receptor (ANVISA, 2004; CONAMA, 2005; CONAMA, 2011).

A inexistência de legislações específicas e de programas de monitoramento pelos órgãos ambientais pode ser explicada em partes por haver ainda relativamente pouco estudo sobre os efeitos dos fármacos no meio, uma vez que os mesmos são considerados poluentes emergentes. Por outro lado, percebe-se uma lacuna na legislação ambiental, que poderia pelo menos definir padrões de lançamento, considerando que técnicas convencionais não vêm sendo totalmente eficientes no tratamento de efluentes contendo fármacos (RQI, 2013; SOUZA, 2016; ZHANG et al., 2009).

3.3 Tratamento de efluentes com a presença de fármacos

De acordo com as vias de acesso dos fármacos no ambiente (ver Figura 3.1), as águas superficiais se apresentam como grandes receptores desse tipo de efluentes no ambiente, o que reforça a importância de um tratamento eficiente nas Estações de Tratamento de Água (ETAs), tendo em vista que a maior parte da água usada no abastecimento público provém de águas superficiais.

Um estudo realizado por Stackelberg et al. (2004) teve como objetivo avaliar a resistência de contaminantes orgânicos a tratamentos convencionais de água bem como a ocorrência dos mesmos na redes de abastecimento. Amostras foram coletadas antes do tratamento, em vários pontos da estação e na água de abastecimento. Compostos como Cafeína (estimulante presente em café, chá e outras bebidas); Bisfenol A (composto muito usado como

intermediário de fabricação de embalagens de plástico); Carbamazepina (antibiótico usado em casos de epilepsia, doenças neurológicas, doenças psiquiátricas) e Ciprofloxacina (antibiótico usado para combater infecções bacterianas), se mostraram totalmente resistentes ou apresentaram apenas pequenas reduções nas suas concentrações após passar pelo tratamento. No entanto, pelo fato de que não há legislação específica para compostos como fármacos não é possível determinar o nível aceitável dos mesmos no ambiente, o que reforça a necessidade do desenvolvimento de técnicas que removam completamente esses poluentes.

O sistema de tratamento do estudo (Figura 3.4), assim como a maioria das estações de tratamento de água, se baseia em uma sequência de técnicas físicas e químicas como segue:

- i. Gradeamento, no qual a água bruta passa por peneiras e grades para remover sólidos grosseiros;
- ii. Remoção de compostos causadores de sabor e odor e produtos químicos orgânicos por meio da adição de carvão ativado em pó;
- iii. Controle de pH, realizado pela adição de Ácido Sulfúrico (H₂SO₄);
- iv. Coagulação: adição de sais e polímeros coagulantes para desestabilizar partículas coloidais e facilitar sua floculação com outras partículas suspensas;
- v. Desinfecção primária: adição de Hipoclorito de Sódio para inativar microorganismos patogênicos;
- vi. Floculação: agitação da água já com coagulante para promover a agreagação das partículas suspensas;
- vii. Sedimentação: diminuição da agitação para facilitar a decantação dos sólidos suspensos e flocos;
- viii. Filtração: passagem da água por tanques de filtração contendo areia, carvão ativado, lignito ou antracito, a fim de remover ou reter sólidos finos e bactérias;
- ix. Desinfecção secundária: a adição de Hipoclorito de Sódio para manter um residual de cloro no sistema de distribuição;
- x. Controle de corrosão da rede de abastecimento: adição de soda cáustica para manter o pH entre 7,8 e 8,2.

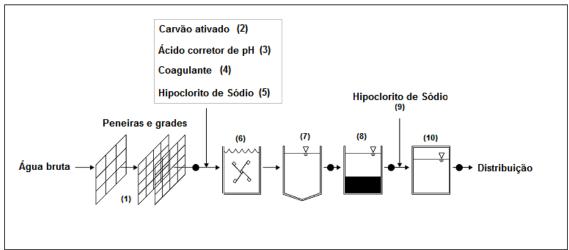


Figura 3.4. Diagrama esquemático de uma Estação de tratamento de água (ETA). (1) gradeamento; (2) redução de sabor e odor; (3) correção de pH; (4) coagulação; (5) desinfecção primária; (6) floculação; (7) sedimentação; (8) filtração; (9) desinfecção secundária e (10) controle de corrosão da rede de abastecimento.

Fonte: Adaptado de STACKELBERG et al., 2004.

É importante destacar também que Estações de Tratamento de Esgoto (ETEs) também recebem efluentes contendo fármacos, considerando as vias de acesso e características como não biodegradabilidade e persistência apresentadas anteriormente (ver Seção 3.1). No entanto, as ETEs são geralmente projetadas para remover sólidos suspensos, DBO, DQO e constituintes inorgânicos como fosfatos e, por isso, não são capazes de remover contaminantes orgânicos provenientes de esgoto doméstico e industrial e que se apresentam em baixas concentrações (STACKELBERG et al., 2004). A remoção incompleta de compostos farmacêuticos em ETEs já foi reportada em vários estudos (Stumpf et al., 1999; Ternes et al., 1999; Heberer, 2002). Algumas pesquisas recentes envolvendo remoção ou degradação de CIP estão apresentadas na Tabela 3.3.

Tabela 3.3. Aplicações de técnicas e/ou processos na degradação e/ou remoção de CIP.

Referência
Ou <i>et al</i> . (2016)
Muna <i>et al.</i> (2014); Perini <i>et al.</i> (2013)
Jalil <i>et al.</i> (2015); Jiang <i>et al.</i> (2013); Ncibi & Sillanpaa, (2015); Sausen <i>et al.</i> (2018)
Girardi <i>et al.</i> (2011); Zhang <i>et al.</i> (2012)
El-Kemary <i>et al.</i> (2010); Gad- Allah et al., (2011); Sturini <i>et al.</i> , (2012)
Bueno <i>et al</i> . 2018
Witte et al. (2010)
Bel <i>et al.</i> (2011)

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tendo em vista as lacunas demonstradas pelos estudos recentes e a comprovada ineficiência dos métodos convencionais no tratamento de fármacos, a busca por técnicas e processos mais eficientes torna-se cada vez mais relevante.

3.3.1 Adsorção e/ou troca iônica

A adsorção pode ser caracterizada por uma operação unitária que tem como princípio a transferência de massa entre uma fase fluida (gasosa ou líquida) e outra sólida. O componente a ser removido da fase fluida, denominado adsorbato, é transferido para um sítio vazio da superfície de um sólido (adsorvente). O processo, portanto, é frequentemente não estequiométrico e ocorre até que o equilíbrio entre as concentrações do adsorbato na solução e no adsorvente seja estabelecido. A força motriz para a transferência de massa é o potencial químico, que faz com que o adsorbato se desloque do seio da fase

fluida para interface do sólido adsorvente. Depois de atingir a superfície do sólido, ocorre a difusão da molécula da interface para os poros do adsorvente, e finalmente, a mesma é adsorvida nos sítios ativos do material. (McCABE *et al.*, 2001; RUTHVEN, 1984).

Há duas classificações principais quanto à interação entre o adsorbato e o adsorvente: a primeira delas é a adsorção física (fisissorção), na qual agem forças intermoleculares de atração relativamente fracas entre as moléculas do sólido e o adsorbato, comumente forças de van der Waals. Como se trata de um processo reversível, a fisissorção apresenta como vantagem uma mais fácil regeneração dos adsorventes (RUTHVEN, 1984). A segunda se refere a ligações químicas (quimissorção) entre o adsorvente e adsorbato. As forças dessas ligações são relativamente superiores às envolvidas no processo de fisissorção, e devido às alterações provocadas na natureza química do adsorbato o processo é irreversível (MAGDALENA, 2010; DABROWSKI, 2001; RUTHVEN, 1984).

Um sistema de troca iônica também é composto por duas fases independentes, uma constituída pela solução e a outra pelo trocador iônico. A principal diferença em relação à adsorção é o fato de que esse processo apresenta característica estequiométrica, uma vez que íons de mesma carga são trocados por difusão até que o equilíbrio seja estabelecido e todo íon que é retirado da solução é substituído por uma quantidade eletricamente equivalente de outra espécie iônica (BARROS *et al.*, 2004; HELFFERICH, 1962; BORBA, 2009).

Os processos de adsorção e troca iônica têm se tornado assunto relevante na comunidade científica, uma vez que os agentes da fase sólida geralmente apresentam baixo custo e não exigem um pré-tratamento antes da aplicação (WANG et al., 2005). Além disso, os processos não levam à formação de produtos intermediários, e dependem exclusivamente de fatores físico-químicos, tais como: área superficial do adsorvente, tamanho da partícula, características estruturais e morfológicas, interação adsorvente/adsorbato, pH, temperatura e tempo de residência (MARIN, 2013).

Na caracterização ou preparo de um adsorvente é importante avaliar área superficial disponível para troca iônica. Quanto maior for a superfície do

adsorvente, maior poderá ser a sua capacidade de remoção. Analogamente, características como porosidade e diâmetro de poros são relevantes na escolha de um determinado material como adsorvente. Materiais com maior porosidade tendem a apresentar elevada área superficial, da mesma forma que diâmetros elevados de poros podem facilitar o acesso do adsorbato aos sítios ativos. Por esses motivos, materiais porosos são atualmente bastante utilizados nos processos de adsorção e troca iônica (BORBA, 2006; SOUZA, 2013).

A troca iônica pode utilizar resinas sintéticas, que apresentam como principais vantagens a possibilidade de regeneração dos trocadores iônicos, a alta capacidade de troca iônica, e a excelente estabilidade física, química e térmica. Além disso, a troca iônica constitui-se de uma técnica de separação altamente seletiva (ERNEST *et al.*, 1997), permitindo a separação de adsorbato específicos.

3.3.1.1 Resinas de troca iônica

As resinas de troca iônica são constituídas por uma matriz porosa, de origem natural ou sintética, inerte, insolúvel em água e em solventes orgânicos. Essa matriz é ligada, por ligações covalentes, a grupos trocadores iônicos, que definem o tipo da resina e são os responsáveis por receber os íons presentes na fase fluida durante o processo de troca iônica (COLLINS *et al.*, 2006). Resinas trocadoras de íons são polímeros com elevados pesos moleculares com características de eletrólitos. São comumente chamadas de resinas catiônicas quando os íons difusíveis da resina são cátions e, de forma análoga, quando os íons difusíveis são ânions denominam-se resinas aniônicas (HELFFREICH, 1962).

Esses adsorventes poliméricos são utilizados para concentrar solução diluída componentes de uma em pequenas massas. subsequentemente, por meio de soluções eluentes, podem-se transferir os componentes de volta à fase líquida obtendo ao final a redução do volume contaminado (PINTO, 2001). De acordo com ANAND et al. (2001), as resinas apresentam comumente forma de grânulos esféricos e uma estrutura densa sem poros adsorventes (resinas tipo gel ou microporosas) ou estrutura multicanalizada de poros (resinas macroporosas).

O desempenho do processo de troca iônica está ligado diretamente à escolha do material a ser utilizado como trocador de íons. Entre as características desejáveis desses materiais pode-se citar: elevada área superficial, alta seletividade, cinética de transferência de massa favorável, insolubilidade, baixo custo e capacidade de regeneração (ANAND *et al.*, 2001).

3.3.1.2 Resina Supergel™ SGC650H

A resina SupergelTM SGC650H, fabricada pela empresa Purolite[®] do Brasil Ltda, apresenta boa capacidade de regeneração, alta estabilidade física, química e térmica, e alta capacidade de troca iônica (Purolite, 2018). A resina é constituída por grânulos esféricos e possui o grupo funcional ácido sulfônico, em que o íon trocável é o hidrogênio. Além disso, não tem restrições quanto à faixa de pH de trabalho e suporta temperaturas de até 120 °C (ver Tabela 3.4).

Tabela 3.4. 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		
Diâmetro médio	650 ± 50 μm		
Temperatura limite	120 °C		
Faixa de pH	0 – 14		
Densidade	1,21 g cm ⁻³		
Eluente	HCI (3 – 8%)		

Fonte: Adaptado de PUROLITE, 2018.

De acordo com a definição de troca iônica (ver Seção 3.1.1), a estequiometria deve ser obedecida em sistemas que se baseiam nesse processo. Isso significa que se o trocador iônico da resina for H⁺ e a solução a ser tratada contem 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).

A força com a qual um cátion é atraído é proporcional à sua carga e, por consequência, íons de maior carga são mais fortemente atraídos (COVELO *et al.*, 2007). Já quando a carga dos cátions é igual, a seletividade aumenta com o raio iônico, o que ocorre devido ao decréscimo do grau de hidratação. Isso significa que quanto maior for o volume do íon, mais fraco será seu campo elétrico na solução e, consequentemente, menor o grau de hidratação (OLIVEIRA, 2008). Uma ilustração do mecanismo de troca iônica da resina polimérica SGC650H pode ser observada na Figura 3.5.

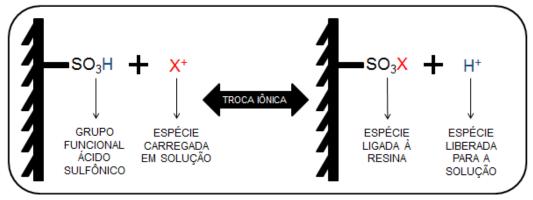


Figura 3.5. Mecanismo de troca iônica na resina SGC650H. Fonte: Adaptado de Sausen, 2017.

3.3.2 Dessorção

No processo de dessorção, assim como na adsorção, ocorre a transferência de massa entre uma fase fluida e uma fase sólida insolúvel. No primeiro processo, contudo, a transferência de massa ocorre da fase sólida para a fase líquida. Como o sentido da transferência de massa é inverso em relação à adsorção, há uma fase sólida (comumente resina de troca iônica) previamente saturada que é submetida ao contato com um agente eluente (fase líquida) que

promove a remoção dos íons ou componentes da fase sólida para a fase líquida, obtendo-se, assim, uma massa contaminada concentrada (SEOLATTO, 2008).

A solução eluente deve conter prótons como amônio, sódio, cálcio, H⁺. Se os mesmos estiverem presentes em concentrações suficientes, ocorre a interação eletrostática com o adsorvente podendo substituir a macromolécula ligada. Segundo LODEIRO *et al.* (2006), os ácidos são bons eluentes, sendo que sua eficiência é baseada na competição entre seus prótons e os íons de adsorbato ligados aos sítios ativos do adsorvente. Caso a concentração do eluente for suficiente e não houver impedimento estérico algum, esses íons são liberados no eluente favorecendo a dessorção. Portanto, não apenas a presença dos íons mas a quantidade na qual eles se encontram influencia consideravelmente nos valores de eficiência, o que sugere que a concentração dos eluentes seja um parâmetro relevante no processo de dessorção (SEOLATTO, 2008).

Além da concentrações molares dos eluentes, outra característica relevante no processo de dessorção é a chamada força iônica. Esse parâmetro é especialmente importante quando a troca iônica se dá por íons de mesma carga e estequiometricamente iguais. Quando a adsorção ocorre por ligações fortes, a força iônica pode ser determinante na dessorção.

Por isso, ácidos fortes como HCI, H_2SO_4 e HNO $_3$ são considerados efetivos agentes trocadores de prótons e apresentam altas capacidades dessortivas (ALDOR *et al.*, 1995). O HCI, por exemplo, apresenta elevado potencial dessortivo, uma vez que apresenta baixo valor de pKa ($pKa_{HCl} = -7$) considerando que quanto menor esse valor, maior será a força iônica associada ao ácido (SOLOMONS E FRIHLE, 2005). No entanto, a escolha do eluente não pode se basear apenas na alta capacidade de dessorção, mas também em aspectos como preservação da capacidade do adsorvente, não poluição e baixo custo (DAVIS *et al.*, 2000).

3.4 Modo de operação em processos de adsorção e dessorção

Os processos de adsorção e dessorção podem ser operados por meio de dois sistemas básicos: sistema fechado e batelada (SFB) e sistema contínuo. No

primeiro, há um reator com agitação no qual a mesma solução fica em contato com o adsorvente (comumente tanques de mistura), enquanto no segundo o processo é conduzido em colunas de leito fixo, as quais operam com fluxo contínuo por meio de ciclos de regeneração (SEOLATTO, 2008; BORBA, 2009).

3.4.1 Sistema fechado e batelada

Os estudos cinéticos e de equilíbrio de um processo são geralmente realizados em SFB, no qual uma quantidade definida de adsorvente é adicionada a um volume fixo de solução com condições controladas de temperatura, agitação, pH inicial da solução e de tempo de contato (BORBA, 2009, SEOLATTO 2008).

O comportamento cinético dos processos de adsorção e dessorção é obtido por meio da determinação da concentração de uma espécie ou íon na fase líquida em relação ao tempo, geralmente em SFB. Por meio do estudo da cinética de dessorção, é possível avaliar o comportamento de um processo e determinar parâmetros como a taxa de transferência de massa entre as fases para o projeto de colunas de leito fixo. Com isso, é possível controlar o tempo de residência e então definir as melhores condições para o desenvolvimento de um sistema em escala real (YAGUB et al., 2014).

É importante mencionar que em um SFB como um tanque agitado, há uma limitação ligada à necessidade de uma etapa de separação sólido-líquido antes das etapas subsequentes de regeneração do adsorvente (COSSICH, 2000). Por outro lado, estudos em sistema batelada podem ser úteis na investigação do processo em sistema contínuo, pois permitem a obtenção de parâmetros de transferência de massa e de dados de equilíbrio. Esse conjunto de dados obtidos em escala piloto ou laboratorial, associados à modelagem matemática do processo, são essenciais na construção de um projeto em escala real (JENA *et al.*, 2004).

Na Figura 3.6 é apresentada uma representação do comportamento cinético dos processos de adsorção e dessorção em SFB. Percebe-se que nos dois processos a transferência de massa no estágio inicial é mais expressiva, e diminui à medida que o processo se aproxima do equilíbrio. No caso da adsorção

 $(fase\ líquida\
ightharpoonup fase\ s\'olida)$, isso se deve à diluição do número de sítios do adsorvente disponíveis com o tempo. Já na dessorção $(fase\ s\'olida\
ightharpoonup fase\ líquida)$, o sólido está inicialmente saturado e ao longo do tempo os sítios ocupados com adsorbato diminuem, tornando a taxa de transferência de massa mais lenta (BORBA, 2009).

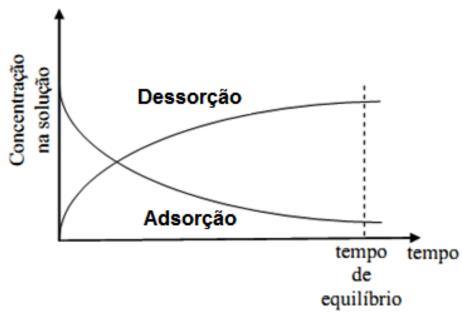


Figura 3.6. Adsorção e dessorção em sistema fechado e batelada. Fonte: Elaborado pelo autor.

Além do estudo da cinética, o estudo do equilíbrio é de extrema importância num sistema adsortivo/dessortivo, uma vez que a partir dele é possível avaliar a quantidade de uma determinada espécie que pode ser acumulada ou retirada da superfície de um determinado adsorvente. Para tanto, a concentração do íon na solução é medida antes e após o fenômeno de troca (tempo de equilíbrio), mantendo a temperatura do sistema constante (BORBA, 2009).

Esse estudo remete à obtenção de isotermas de equilíbrio de adsorção e dessorção, que, de acordo com McCabe *et al.* (2001), são gráficos que relacionam a quantidade de soluto na fase sólida com a concentração de soluto que permanece em solução a uma determinada temperatura. Pelas isotermas é possível determinar capacidade total de adsorção ou de um material para um determinado soluto em condições experimentais específicas, e pelo seu perfil pode-se concluir se um processo é ou não favorável, dentre outras

características específicas acerca do mecanismo de adsorção ou dessorção (MARIN, 2013; McCABE *et al.*, 2001).

Pela análise das isotermas, é possível identificar que as que apresentam formato côncavo para baixo indicam comportamento favorável à remoção do soluto. Isso se explica pelo fato de que mesmo com baixas concentrações de soluto obtêm-se elevadas concentrações de adsorbato no sólido. Por outro lado, quando são necessárias altas concentrações de soluto para se obter baixas concentrações de adsorbato no sólido, a curva é côncava para cima, indicando um comportamento desfavorável. A isoterma linear indica que a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do fluido, ou seja, não é possível a identificação da capacidade máxima de adsorção, associada a baixas concentrações (hipótese da diluição infinita). Há ainda a isoterma irreversível, a qual indica que a quantidade de adsorbato no sólido é constante e não depende das concentrações de soluto até valores muito baixos (McCABE *et al.*, 2001). Os perfis típicos de isotermas podem são apresentados na Figura 3.7.

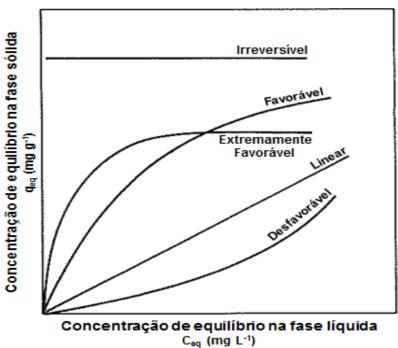


Figura 3.7. Perfis típicos das isotermas de equilíbrio de adsorção. Fonte: Adaptado de McCABE *et al.*, 2001.

Se por um lado o comportamento típico de isotermas de adsorção é bem conhecido na literatura, por outro são escassos os trabalhos que contemplam o

estudo do equilíbrio de dessorção, ou seja, não se conhece muito os perfis de isotermas de dessorção, e por consequência a modelagem matemática de sistemas dessortivos também ainda é pouco difundida.

3.4.2 Coluna de leito fixo

Sistemas de adsorção e dessorção em coluna de leito fixo são altamente seletivos e podem alcançar a remoção completa de componentes de grandes volumes de soluções diluídas (ERNEST et al., 1997). Nesses sistemas, o adsorvente é empacotado em uma coluna, formando um leito fixo. A solução passa continuamente pelo do leito e tem sua composição alterada pelo processo de troca de íons entre as fases. O processo é dependente tanto das propriedades do trocador iônico (forma iônica, capacidade, matriz polimérica, aspectos texturais) bem como das condições operacionais (vazão volumétrica, concentração inicial, temperatura e pH) (HELFFERICH, 1962). Na dessorção a fase fluida é composta pelo agente eluente enquanto na adsorção pela solução que contém o contaminante.

Na operação da coluna de leito fixo, é usado preferencialmente fluxo ascendente, a fim de evitar a formação de caminhos preferenciais no leito. Ademais, o fluxo descendente pode causar uma compactação do leito e, assim, ocasionar uma maior perda de carga ao sistema (MELO, 2007; MARIN, 2013).

No tratamento em coluna de leito (ver Figura 3.8), há a formação de uma zona de transição, chamada de zona de transferência de massa (ZTM), que se refere à fração do leito onde não está ocorrendo efetivamente a adsorção. Por isso, pode também ser definida como a altura não utilizável do leito (Hunb). Esta altura está relacionada à área acima da curva de ruptura experimental, entre o ponto de ruptura (tb) o ponto de saturação (tt) (FIORENTIN, 2009; MELO, 2007). Quanto menor a zona de transferência de massa na coluna, mais aproxima-se do caso ideal, ou seja, maior a eficiência do sistema.

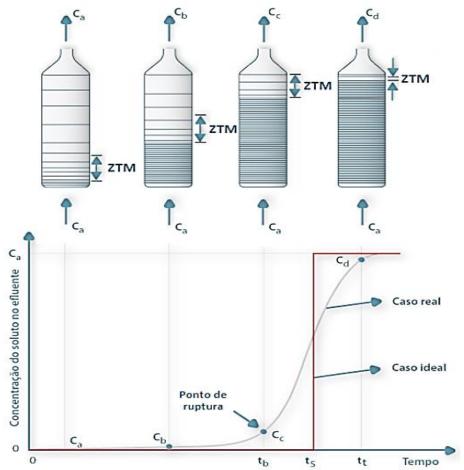


Figura 3.8. Esquema de curva de ruptura em leito fixo. Fonte: Adaptado de FEUP, 2018.

O ponto de ruptura, t₀, é definido como o instante em que a concentração de soluto na saída da coluna deixa de ser nula, sendo geralmente atribuída ao valor máximo permitido pela legislação pertinente, ou na falta de legislação específica, é comum considerar 5% do valor da concentração inicial (Cc ≈ 5% Co). Já o tempo de saturação, tt, é correspondente ao tempo no qual a concentração na saída atinge o valor da concentração de alimentação da coluna (Cd = Co), o que indica que o material adsorvente está totalmente saturado e deve ser regenerado ou eliminado (GEANKOPLIS, 1993; FIORENTIN, 2009; ZHENG *et al.*, 2015). Na regeneração devem ser usados eluentes adequados, que ao final do processo permitam a obtenção de soluções concentradas do contaminante, reduzindo assim massa contaminada inicial (KRATOCHVIL e VOLESKY, 1998). É importante destacar, contudo, que estudos que tratam do processo de dessorção em colunas de leito fixo ainda são escassos na literatura.

Na condição ideal, a curva de saturação de adsorvente ou curva de ruptura, pode ser considerada uma função degrau, pois instantaneamente a concentração na saída da coluna passa de zero para a concentração de alimentação, momento no qual a capacidade de saturação do leito é alcançada. Já nas condições reais (sem fluxo empistonado e com resistências expressivas à transferência de massa), a forma de uma função sigmoidal é comumente observada (AKSU e GÖNEN, 2003; BORBA, 2009

3.5 Transferência de massa em processos de adsorção e dessorção

Adsorção e dessorção são processos de transferência de massa entre uma fase fluida e uma fase sólida, que ocorrem até que o equilíbrio entre as fases seja atingido (RUTHVEN, 1984). A transferência de massa ocorre por efeitos difusivos e convectivos, e para que seja possível entender os mecanismos do processo é necessário conhecer a etapa controladora do sistema, também chamada de etapa limitante.

A etapa limitante é dependente das condições operacionais e do adsorvente empregado, podendo ser a difusão no filme externo (DFE), a difusão intrapartícula (DI) ou ainda a adsorção/dessorção na superfície (ADS) (SHAFEEYAN et al., 2014; SCHEUFELE et al., 2016). É importante ressaltar que é possível que se considere a possibilidade da combinação de duas ou mais etapas controladoras do processo na descrição da taxa de transferência de massa (JENA et al., 2004; BORBA 2009). Uma ilustração das regiões de transferência de massa pode ser observada na Figura 3.9.

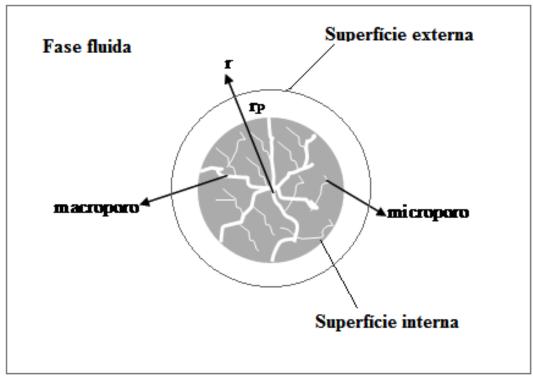


Figura 3.9. Ilustração macroscópica das regiões de transferência de massa Fonte: Adaptado de BORBA, 2009

Para representar matematicamente os processos de adsorção e dessorção de forma adequada devem ser realizados balanços de massa nas fases sólida e líquida (BORBA, 2009). Efeitos difusivos e convectivos controlam a transferência de massa por se tratar de um sistema que envolve o contato de uma fase fluida em movimento, seja por fluxo contínuo (coluna de leito fixo) ou por agitação (SFB), com uma fase sólida estacionária (SHAFEEYAN *et al.*, 2014).

Para um sistema transiente como uma coluna de leito fixo, além dos efeitos difusivos e convectivos, o balanço de massa na fase líquida deverá também apresentar os termos de acúmulo nas duas fases do sistema (BORBA, 2009). Dessa forma, o balanço de massa na fase líquida considerando transferência de massa em todas as componentes espaciais é representado de pela Equação (3.1):

$$\frac{\partial C_j}{\partial t} + \frac{\rho_L}{\varepsilon_L} \frac{\partial q_j}{\partial t} + \nabla v_0 C_j - \nabla D_{ax} \nabla C_j = 0$$
(3.1)

onde o primeiro e o segundo termos representam a taxa de acúmulo do componente *j* 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.

Na operação em SFB, com agitação, considera-se geralmente a condição de mistura perfeita, na qual há uma distribuição homogênea do adsorbato e não há entrada nem saída do sistema (sistema fechado). Nesse caso, a transferência de massa devida aos efeitos difusivos e convectivos é reduzida a zero e tem-se $\varepsilon_L=1$. A densidade é dada pela relação entra massa de resina e volume $\left(\rho_L=\frac{m}{V}\right)$. Dessa forma a Equação (3.1) é rearranjada e a Equação (3.2) é obtida.

$$\frac{dC_j}{dt} + \frac{m}{V} \frac{dq_j}{dt} = 0 ag{3.2}$$

Os balanços de massa na fase sólida são descritos por equações de taxa, que são funções matemáticas que descrevem a taxa de variação da concentração em relação ao tempo de uma determinada espécie na fase sólida. Essas equações representam fisicamente a etapa controladora do processo de transferência de massa (BORBA, 2009).

A etapa de difusão externa ou DFE, remete à existência de uma camada laminar em torno das partículas do adsorvente, que é denominada filme externo. A transferência de massa através do filme externo tem como força motriz a diferença entre as concentrações em uma região muito próxima da superfície externa da fase sólida e no seio da solução, e é definida como um processo unidimensional (RUTHVEN, 1984; HINES e MADDOX, 1985). A etapa de DFE pode ser representada genericamente pela Equação (3.3).

$$J_F = k_F \Delta C \tag{3.3}$$

onde J_F o fluxo de massa no filme externo; k_F é o coeficiente de transferência de massa no filme externo e ΔC a diferença de concentração entre no seio da solução e a superfície externa da fase sólida.

Para adsorventes porosos, que apresentam estrutura de poros bidispersos, é comum considerar a etapa de difusão intrapartícula (DI). Isso significa considerar o adsorvente como um sólido homogêneo no qual a massa é transferida pela difusão nos microporos, nos macroporos ou ainda pela

combinação de ambos (BORBA, 2009). Esse mecanismo de transferência de massa é representado pela segunda Lei de Fick. No entanto, há estudos nos quais expressões cinéticas mais simples têm sido utilizadas para facilitar a solução do sistema de equações diferenciais (STUART e CAMP, 1966).

Na Equação (3.4), está representada genericamente uma aproximação da segunda lei de Fick, proposta originalmente por GLUECKAUF e COATES (1947).

$$J_i = D_{ef} \nabla q \tag{3.4}$$

onde J_i o fluxo de massa intrapartícula; D_{ef} o coeficiente de difusão efetiva intrapartícula e ∇q o gradiente de concentração na partícula de adsorvente.

Quando a etapa controladora do processo é a adsorção/dessorção na superfície, considera-se que os efeitos de transferência de massa são desprezíveis e que a taxa de remoção de uma fase para outra é proporcional à capacidade residual do adsorvente e à concentração das espécies. Em suma, quer dizer que o processo ocorre nos sítios ativos ou na superfície interna do adsorvente (ver Figura 3.9). O processo, portanto, se dá analogamente a um processo reacional, conforme a Equação 3.5, que comporta-se como uma reação reversível na qual o componente A da fase fluida se liga ao substrato S que representa a fase sólida, formando AS (sítio adsorvido). A reação inversa (AS gerando A + S) refere-se à etapa de dessorção.

$$A + S \rightleftharpoons AS \tag{3.5}$$

Com base nesse mecanismo, Thomas (1944) propôs um modelo que descreve a cinética de adsorção como uma reação reversível de pseudo-segunda ordem, considerando ainda as resistências difusionais e externas desprezíveis. Na Equação (3.6) está apresentado o modelo de Thomas em forma do fluxo de massa, no qual o primeiro termo refere-se à etapa de adsorção e o segundo termo à etapa de dessorção.

$$J_s = k_a (q_{max} - q)C - k_d q \tag{3.6}$$

onde J_s o fluxo de massa na superfície da partícula; q_{max} a concentração máxima na fase sólida; \mathcal{C} a concentração do adsorbato na fase líquida; k_a e k_d as constantes cinéticas de adsorção e dessorção, respectivamente. Quando a isoterma de adsorção tem comportamento favorável, esse modelo se reduz a um modelo mais simples, proposto por Bohart e Adams (1920). Esse modelo considera a adsorção como uma reação irreversível de segunda ordem, conforme Equação (3.7).

$$J_s = k_a (q_{ea} - q) \mathcal{C} \tag{3.7}$$

onde q_{eq} a concentração de equilíbrio na fase sólida.

Desta forma, um processo de adsorção ou troca iônica pode ser governado por resistências à transferência de massa externas (difusão no filme) ou internas (difusão intrapartícula), pela etapa de adsorção na superfície, e ainda, por combinações destas. A relevância de cada uma das etapas sobre o processo global de adsorção ou troca iônica é dependente de características do sistema adsorbato-adsorvente, bem como de condições operacionais.

3.6 Modelagem matemática dos processos de adsorção e dessorção

Modelagem matemática e simulação computacional são ferramentas muito utilizadas no estudo ou desenvolvimento nos mais variados processos. Tais recursos, quando usados adequadamente, podem ser extremamente úteis na interpretação de dados experimentais, identificação de mecanismos de um processo e predição de respostas a mudanças nas condições de operação. (VOLESKY, 2001).

Para representar devidamente o processo de troca iônica em SFB e coluna de leito fixo, é necessário o desenvolvimento de modelos matemáticos que contemplem: balanço de massa na fase líquida, equações que representem apropriadamente os dados de equilíbrio e equações que representem os efeitos de transferência de massa que ocorrem no processo (BORBA, 2009).

Dessa forma, pode-se dizer que modelagem matemática e simulação computacional têm como principal objetivo a previsão da dinâmica de adsorção/dessorção a partir do ajuste de modelos a parâmetros experimentais

de cada etapa do processo. Assim, aumenta-se a eficiência de projeto e possibilita-se a transferência de tecnologia da escala laboratorial para a industrial, podendo inclusive evitar procedimentos custosos e demorados de bancada (GUTSCHE e BUNKE, 2008; BORBA et al., 2011; SHAFEEYAN et al., 2014; NEVES et al., 2017).

3.6.1 Modelos cinéticos

A cinética de adsorção/dessorção é representada por equações matemáticas que descrevem a taxa de variação da concentração de um determinado componente na fase sólida/líquida, em função do tempo (BORBA, 2009). Em outras palavras, isso quer dizer que o fluxo de massa *J* é definido nos modelos cinéticos como a concentração de uma espécie *j* na fase sólida em um determinado tempo (t). Nesse caso a Equação 3.3, que define a etapa limitante de DFE, é descrita genericamente nos modelos cinéticos conforme a Equação (3.8) (XU, *et al.*, 2013).

$$J = \frac{\partial q_j}{\partial t} = f(\nabla C_j) \tag{3.8}$$

Como visto anteriormente (seção 3.5), há diferentes equações de taxa de transferência de massa para descrever o mecanismo de adsorção/dessorção. Alguns dos modelos cinéticos mais utilizados com suas respectivas equações de taxa e etapas limitantes são apresentados na Tabela 3.5.

Tabela 3.5. Modelos cinéticos de adsorção e dessorção.

Modelo	Etapa Limitante	Equação	Referência
Difusão no filme	Difusão na superfície	$\frac{\partial q_j}{\partial t} = \frac{k_F}{\rho_D} (C_j - C_{eq})$	RUTHVEN,
externo	externa	$ ho_p$ () $ ho_q$	1984
Difusão	Difusão nos microporos	∂a_i	GLUECKAUF
intrapartícula	e macroporos	$\frac{\partial q_j}{\partial t} = K_* (q_{eq} - q_j)$	e COATES,
<u> </u>	<u> </u>		1947
Modelo cinético	Adsorção e dessorção		
Wodelo cirietico	na superfície	$\frac{\partial q_j}{\partial t} = k_a C_j (q_{max*} - q_j) - k_d q_j$	THOMAS,
de monocamada	considerando	$\frac{1}{\partial t} = \kappa_a c_j (q_{max*} - q_j) - \kappa_d q_j$	1944
	monocamada		
Modelo cinético	Adsorção e dessorção		
Modelo cirietico	na superfície	∂q_j	SCHEUFELE
de multicamada	considerando	$\frac{\partial q_j}{\partial t} = k_{as}C_j(q_{max*} - q_j) - k_{ds}q_j + k_{al}C_jq_j - k_{dl}(q_j - q_{max*})$	et al., 2016
	multicamada	$-k_{dl}(q_j-q_{max*})$	

^{*}parâmetros que podem ser obtidos a partir de modelos de equilíbrio.

3.6.2 Modelos de equilíbrio

Modelos matemáticos adequados e que levem em conta o equilíbrio termodinâmico e a transferência de massa, podem representar a dinâmica de um processo de adsorção e dessorção. Essa representação pode ser expressa pela quantidade da substância acumulada ou retida por unidade de massa de adsorvente, como função da concentração do adsorbato (BORBA, 2009; GIMBERT *et al.*, 2008; VALENCIA, 2007).

Além disso, a partir da obtenção de dados de equilíbrio independentes dos parâmetros cinéticos, é possível construir modelos preditivos capazes de estimar a capacidade dinâmica de uma coluna de leito fixo e representar adequadamente o processo, evitando assim uma extensa experimentação (SHAFEEYAN *et al.*, 2014). Esses modelos são validados pelo ajuste de equações a dados experimentais de equilíbrio, ou seja, os modelos de isotermas contemplam tanto parâmetros ajustáveis como também dados experimentais. Alguns dos modelos de equilíbrio mais utilizados são apresentados na Tabela 3.6.

Tabela 3.6. Modelos/Isotermas de equilíbrio e seus respectivos parâmetros ajustáveis.

Isoterma	Equação	Parâmetros ajustáveis	Referência
Langmuir	$q = \frac{q_{max}KC}{1 + KC}$	q _{max} K	LANGMUIR, 1918
Freundlich	$q = K_f C^{nf}$	K_f nf	FREUNDLICH, 1906
Langmuir Sigmoidal	$q = \frac{q_{maxLS}K_{LS}C}{1 + K_{LS}C + \frac{S}{C}}$	q_{maxLS} K_{LS}	LIMOUSIN, 2007
Brunauer, Emmett and Teller (BET)	$q = \frac{q_{maxBET}K_sC}{(1 - K_lC(1 + (K_s - K_l)C))}$	q_{maxBET} K_s	BRUNAUER et al., 1938
Sips	$q = \frac{q_{maxS}(K_{Sips}C)^{n_s}}{(1 + (K_{Sips}C)^{n_s})}$	$q_{maxS} \ K_{Sips}$	SIPS, 1948
Redlich- Peterson	$q = \frac{K_{RP}C}{1 + \alpha_{RP}C^{\beta}}$	$K_{RP} \ lpha_{RP}$	REDLICH & PETERSON, 1959
Toth	$q = \frac{q_{maxT}b_TC}{(1 + (b_TC)^{n_T})^{\frac{1}{n_T}}}$	$q_{maxT} \ b_T$	TOTH, 1971
Temkin	$q = Bln(K_{TK}) + Bln(C)$	B K_{TK}	TEMKIN & PYZHEV, 1940
Dubinin- Radushkevi ch	$q = q_{maxDR}e^{\left(-\beta_{DR}\left(8,31Tln\left(1+\frac{1}{C}\right)\right)\right)}$	q_{maxDR} eta_{DR}	DUBININ, 1960
Radke- Prausnitz	$q = \frac{q_{maxRadke}b_{Radke}C}{(1 + b_{Radke}C)^{n_{Radke}}}$	q _{maxRadke} b _{Radke} n _{Radke}	RADKE & PRAUSNITZ, 1972

Dentre as isotermas mais comuns destaca-se a isoterma de Langmuir, a qual é caracterizada por um modelo teórico que considera que a adsorção ocorre em monocamada. Essa isoterma é largamente utilizada por representar bem muitos processos, em especial aqueles em que há interação química entre as fases (LANGMUIR, 1918).

O modelo de Langmuir considera que a adsorção ocorre pela formação de uma monocamada sobre a superfície sólida. Desta forma, este modelo considera um limite de adsorção para a fase sólida (q_{max}) , sendo as moléculas adsorvidas em um número definido de sítios idênticos e, nos quais pode-se desprezar qualquer força de interação entre as espécies adsorvidas (LANGMUIR, 1918).

Para um sistema monocomponente, o modelo de isoterma de Langmuir é representado pela Equação 3.9 (LANGMUIR, 1918):

$$q_{eq} = \frac{q_{max}KC_{eq}}{1 + KC_{eq}} \tag{3.9}$$

onde q_{eq} a concentração de equilíbrio do soluto na fase sólida (mg g⁻¹), q_{max} a capacidade máxima de adsorção do adsorvente (mg g⁻¹), C_{eq} a concentração de equilíbrio do soluto no seio da fase líquida (mg L⁻¹), e K a constante de afinidade de Langmuir (L mg⁻¹).

Existem algumas considerações do modelo de isoterma de Langmuir que não são sempre satisfeitas, como a semelhança de sítios (mesma capacidade de adsorção em todos os sítios), que a adsorção ocorra em todos sítios ativos do adsorvente, ou ainda que não há interação entre moléculas adsorvidas (especialmente para sistemas em fase líquida, onde diversas interações moleculares influenciam o sistema). Na realidade, é importante destacar que a isoterma de Langmuir foi inicialmente proposta para sistema envolvendo fase gasosa, que podem ser menos complexos que fase líquida. Mesmo com essas limitações a equação de Langmuir descreve matematicamente os dados experimentais de muitos sistemas (BARROS et al., 2001).

3.7 Estado da arte

Muitos estudos já evidenciaram a presença de antibióticos, como por exemplo a Ciprofloxacina, em águas superficiais e subterrâneas em vários lugares do mundo (Andreozzi et al., 2003; Batt et al., 2006; Calamari et al., 2003; Castiglioni et al., 2006; Garcia-Galán et al., 2016; Golet et al., 2001; Golet et al., 2002; Hirsch et al., 1998; Managaki et al., 2007). Outros, inclusive, comprovaram a ineficiência de estações convencionais no tratamentos desses efluentes (Heberer, 2002; Lindbergh et al. 2006; Stackelberg et al., 2004; Stumpf et al., 1999; Ternes et al., 1999). Por essa razão, técnicas alternativas têm sido testadas para a remoção de fármacos. Entra elas destacam-se os POAs (Bueno et al., 2018; Muna et al., 2014; Ou et al., 2016; Perini et al., 2013;) e os processos

de adsorção/troca iônica (Jalil *et al.* 2015; Jiang *et al.* 2013; Ncibi & Sillanpaa, 2015; Sausen *et al.* 2018).

No caso dos POAs, geralmente observa-se a completa degradação da CIP após tempos relativamente curtos de processo. Por outro lado, na maioria dos estudos não é feita uma avaliação dos subprodutos gerados. As técnicas de adsorção e troca iônica apresentam uma boa eficiência de remoção de CIP da fase fluida para diferentes adsorventes, sejam eles naturais ou sintéticos. Esses processos, porém, são realizados em sua maioria apenas em SFB e não em sistemas contínuos como coluna de leito fixo, o que dificulta a aplicação em larga escala.

Ademais, um grande revés desses processos é a destinação dos adsorventes depois de saturados. Trabalhos que investigam a possibilidade de reutilização de adsorventes por meio de ciclos de regeneração em coluna de leito fixo são escassos na literatura, ou tratam apenas do processo de dessorção sem avaliar a possibilidade de reutilização do adsorvente por meio de ciclos de adsorção e dessorção. Ainda, a grande maioria dos estudos não trata da modelagem matemática fenomenológica dos processos, que permite entender os mecanismos envolvidos no processo e predizer o comportamento dinâmico para diferentes condições, possibilitando o aumento de escala.

No trabalho de Sausen *et al.* (2018), a etapa de adsorção do sistema CIP – resina SGC650H foi estudada, envolvendo a caracterização física, química e morfológica da resina, avaliação do efeito do pH_{inicial} da solução no processo de remoção da CIP, identificação dos mecanismos de transferência de massa envolvidos e definição das melhores condições de vazão volumétrica e altura do leito para aplicação em coluna de leito fixo. Dessa forma, entende-se que o presente trabalho pode contribuir para a comunidade científica no sentido estudar a possibilidade regeneração da resina SGC650H aliada à identificação dos mecanismos de transferência de massa por meio da modelagem matemática fenomenológica da dessorção, vindo, assim, a preencher lacunas existentes na literatura em relação a esse processo.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção são apresentadas as etapas de preparo das soluções de Ciprofloxacina (CIP) e soluções eluentes de HCI, as técnicas de caracterização e os procedimentos de tratamento ácido da resina SupergelTM SGC650H. Ainda, são apresentados nesta seção os procedimentos analíticos e experimentais utilizados nos processos de adsorção e dessorção.

4.1 Materiais

A resina SupergelTM SGC650H utilizada no presente trabalho é comercializada pela empresa Purolite® Ltda e foi cedida pela empresa KLABIN AS. Além da resina no seu estado virgem² (RV), resina saturada³ (RS) e resina tratada⁴ com eluentes ácidos (RT) foram empregadas. O tratamento ácido foi conduzido da seguinte maneira: inicialmente, a resina foi exposta ao contato com soluções eluentes de HCl em diferentes concentrações molares, que variaram de 1 a 3 mol L⁻¹, obtendo-se, assim, cinco condições de resina tratada (RT¹, RT¹,5, RT², RT²,5, RT³). Após, a RT era lavada com água destilada até não haver mais ácido na superfície (pH neutro) e posteriormente seca em estufa a 105°C até atingir massa constante.

Para os testes de adsorção (saturação do adsorvente em coluna de leito fixo e adsorção em batelada) foram preparadas soluções de Ciprofloxacina utilizando água destilada e o princípio ativo de CIP (HCI), que apresenta grau de pureza de 98,54% e foi obtido de uma empresa de manipulação de fármacos. A massa referente ao HCI presente no sal (CIP (HCI)) foi descontada. Para o ajuste do pH da solução foram utilizadas alíquotas de hidróxido de sódio (NaOH 0,1 mol L⁻¹) e ácido clorídrico (HCI 0,1 mol L⁻¹).

Como eluentes, foram utilizadas soluções de HCI em concentrações molares de 1 a 3 mol L⁻¹, preparadas a partir de ácidos comerciais concentrados

² Resina virgem é considerada aquela que não passou por nenhuma espécie de tratamento exceto secagem em estufa antes dos experimentos de adsorção.

³ Resina submetida à adsorção em coluna de leito fixo até atingir a saturação, ou capacidade máxima.

⁴ Resina submetida a tratamentos ácidos com soluções de HCl, em concentrações molares que variaram de 1 a 3 mol L⁻¹.

(NEON – P.A/ACS, 37%). A quantidade do ácido clorídrico a ser utilizada para o preparo das soluções eluentes nas diferentes concentrações molares foi calculada a partir da massa molar do ácido, pureza e do volume desejado de solução eluente.

4.2 Procedimento analítico

Para determinar a concentração de CIP nas soluções preparadas, curvas de calibração relacionando absorbância e concentração foram definidas a partir de diluições de uma solução estoque com 100 mg L⁻¹, observando a faixa de linearidade da Lei de Lambert-Beer. Em função da diferente especiação da CIP em diferentes faixas de pH (Jalil *et al.*, 2015), as curvas de calibração foram construídas para vários valores entre pH=1 e pH=5. A determinação da concentração de CIP na fase líquida foi realizada em cubetas de quartzo com caminho óptico de 10 mm contendo amostras de CIP por meio de um espectrofotômetro UV-vis (Shimadzu UV-1800) no comprimento de onda de máxima absorbância de luz, que variou de 272 a 278 nm.

4.3 Caracterização da resina

Foi realizada a caracterização tanto da RV quanto da RT (RT₁, RT_{1,5}, RT₂, RT_{2,5}, RT₃) quanto às suas propriedades químicas, físicas e estruturais, com o intuito de investigar a sua possibilidade de reutilização.

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

Previamente às análises de (MEV-EDX), as partículas da resina foram cobertas por uma fina camada de ouro e fixadas em um coletor de amostras por uma fita de carbono. Para a obtenção de imagens microscópicas de alta resolução ampliadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), foi utilizado o equipamento Tescan, Vega 3, com ampliações de 500x a 50000x.

Como complemento, analisou-se de forma semiquantitativa a composição química da superfície da resina pelo sistema de espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX) (Oxford, Penta FET Precision).

4.3.2 Análise termogravimétrica

A estabilidade térmica da resina foi testada por meio da Análise termogravimétrica (*TGA*), usando o equipamento Perkin Elmer STA 600 nas seguintes condições operacionais: ar sintético como gás de arraste a uma vazão de 30 mL min⁻¹, taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e temperatura de análise de 30 a 800 °C. Curvas derivadas foram obtidas (*DTGA*) para facilitar o estudo das etapas de decomposição térmica.

4.3.3 Espectroscopia de absorção na região infravermelho com transformada de Fourier (*FTIR*)

A matriz polimérica e os grupos funcionais da superfície da RV foram comparados aos da RT (RT₁, RT_{1,5}, RT₂, RT_{2,5}, RT₃) pela aplicação da técnica de espectroscopia de infravermelho (*FTIR/NIR Spectrum* - Perkin Elmer-Frontier), com o objetivo de avaliar se o tratamento ácido afeta a matriz polimérica da resina e seus grupos funcionais. Os espectros de infravermelho foram obtidos de na faixa de 4000 a 650 cm⁻¹, com uma resolução de 4 cm⁻¹ e 16 acumulações.

4.3.4 Fisissorção de nitrogênio

A técnica de fisissorção com N₂ foi empregada para estudar propriedades texturais da resina como: área superficial específica, volume total de poros, diâmetro médio de poros e área específica e volume de microporos, conforme a Tabela 4.1.

Propriedade analisada Método Referência Área superficial específica Brunauer-Emmett-Teller (BET) BRUNAUER et al. (A_s) (1938)Volume total de poros (V_p) Método do ponto único em $P/P_0 = 0.99$ Diâmetro médio de poros Barrett-Joyner-Halenda (BJH) BARRETT et al. (D_p) (1951)Área específica e volume Dubinin-Radushkevich (DR) **DUBININ** (1960). de microporos pelo método $(A_m) e (V_m)$

Tabela 4.1. Análise morfológica da resina Supergel™ SGC650H.

Primeiramente, as amostras foram secas em estufa por 24 h a uma temperatura de 100 °C. Após, foram submetidas ao pré-tratamento de degaseificação a 250 °C por 12 h. As isotermas de adsorção e dessorção de N₂ foram então obtidas na faixa de pressão de 10⁻⁶ a 1 na temperatura de 77K com o equipamento Quantachrome (NOVA 2000e).

4.4 Saturação da resina

A saturação da resina com CIP visando os testes de dessorção foi realizada utilizando a técnica de coluna de leito fixo da seguinte forma: uma massa de 1,5 g de resina foi empacotada em uma coluna encamisada de vidro com dimensões de 1 cm de diâmetro interno e 30 cm de altura, resultando em uma altura de leito (H_L) de 5,7 cm (SAUSEN *et al.*, 2018). Um banho termostático (Q214M, Quimis) foi acoplado à coluna com o intuito de controlar a temperatura durante os experimentos.

Primeiramente, apenas água destilada foi alimentada à coluna já empacotada por 12 h em fluxo ascendente por meio de uma bomba peristáltica (77200-60, Masterflex) para acomodar o leito, visando evitar a formação de caminhos preferencias durante a operação do sistema. Posteriormente, a solução de CIP (100 mg L⁻¹ e pH = 5) foi alimentada à coluna a uma vazão de 3,8 mL min⁻¹ e amostras foram coletadas em intervalos de tempo pré-definidos na saída da coluna. A concentração de CIP foi então determinada em cada tempo em espectrofotômetro UV-vis sendo possível construir uma curva de ruptura. A resina foi considerada saturada quando a concentração na saída da coluna ($C|_{z=L}$) era igual à concentração de alimentação (C_0).

As concentrações de CIP na resina e associadas à operação até o tempo de ruptura (q_b) e até o tempo de saturação (q_{sat}) foram calculadas pelas Equações (4.1) e (4.2), respectivamente. O tempo de ruptura foi definido como o tempo em que a concentração na saída era 5% da concentração de entrada $\left(\frac{C|_{z=L}}{C_0}=0.05\right)$.

$$q_b = \frac{C_0 Q}{m} \int_0^{tb} \left(1 - \frac{C|_{z=L}}{C_0} \right) dt - \frac{\varepsilon_L V_L C_0}{m}$$

$$\tag{4.1}$$

$$q_{sat} = \frac{c_0 Q}{m} \int_0^{tt} \left(1 - \frac{C|_{z=L}}{c_0} \right) dt - \frac{\varepsilon_L V_L C_0}{m}$$
(4.2)

onde $C|_{z=L}$ é a concentração de CIP na saída da coluna (mg L⁻¹); C_0 é a concentração de CIP na entrada da coluna (mg L⁻¹); Q é a vazão volumétrica de alimentação (L min⁻¹); m é a massa de resina empacotada na coluna de leito fixo (g); V_L o volume do leito (L) e ε_L a porosidade do leito, calculada pela Equação (4.3).

$$\varepsilon_L = 1 - \frac{\rho_L}{\rho_P} = \frac{m}{V_L \rho_P} \tag{4.3}$$

onde ρ_L é a densidade do leito (g cm⁻³) e ρ_P é a densidade de partículas (densidade real) da resina (1,26 g cm⁻³), a qual foi obtida por picnometria de gás hélio (SAUSEN *et al.* 2018). A densidade do leito (ρ_L) foi obtida pela equação (4.4):

$$\rho_L = \frac{m}{V_L} \tag{4.4}$$

Na Figura 4.1, pode ser observado um esquema do funcionamento dos processos de adsorção e dessorção em coluna de leito fixo.

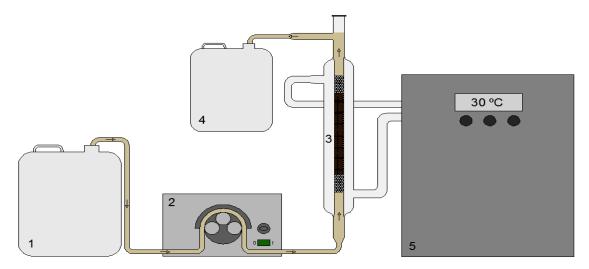


Figura 4.1. Sistema de adsorção/dessorção em coluna de leito fixo: (1) tanque de alimentação; (2) bomba peristáltica; (3) coluna de leito fixo; (4) tanque de coleta; (5) banho termostático. Fonte: SAUSEN, 2017.

4.5 Avaliação da concentração do eluente

A avaliação da concentração de eluente é extremamente importante, uma vez que um eluente que pudesse aliar uma alta eficiência de dessorção à preservação ou melhora da capacidade da resina seria necessário para permitir a viabilidade de ciclos de adsorção/dessorção. Para avaliar a melhor concentração de eluente, testes preliminares de dessorção e adsorção foram realizados em SFB.

Os testes de dessorção foram realizados utilizando resina saturada (RS) e diferentes concentrações de soluções do eluente HCI (1 - 2,5 mol L-1), enquanto que os testes de adsorção foram realizados com RT (RT₁ - RT₃) e RV, com o objetivo de avaliar se os eluentes ácidos afetariam a capacidade de troca iônica da resina em um possível ciclo de adsorção/dessorção.

4.5.1 Cinética de dessorção em sistema fechado e batelada

Para os testes de dessorção em SFB, utilizou-se um reator encamisado de vidro no qual uma massa conhecida de RS (0,1125 g) foi colocada em contato com 50 mL de soluções do eluente HCl em concentrações que variaram de 1 a 2,5 mol L-1, sob agitação e temperatura constantes de 150 rpm e 30 °C, respectivamente. Amostras foram coletadas em tempos pré-determinados até o equilíbrio entre as fases ser atingido. As concentrações de CIP na fase líquida e cada tempo foram medidas em Espectrofotômetro UV-vis e a quantidade de CIP retida na resina foi calculada pela Equação (4.5).

$$q_r(t) = q_{sat} - \frac{V}{m}C(t) \tag{4.5}$$

onde $q_r(t)$ é a concentração de CIP na resina no tempo (t) (mg g⁻¹); q_{sat} é a concentração inicial de CIP na resina (mg g⁻¹); V o volume da solução (L); C(t) a concentração de CIP medida na solução no tempo (t) (mg L⁻¹) e m é a massa de resina (g).

A eficiência máxima de dessorção para cada concentração de eluente foi obtida pela relação entre a quantidade de CIP na resina no equilíbrio q_{req} (ver seção 4.6) e a concentração inicial de CIP na resina q_{sat} , conforme Equação (4.6):

$$\eta_d = 100 \times \left(1 - \frac{q_{req}}{q_{sat}}\right) \tag{4.6}$$

4.5.2 Adsorção em sistema fechado e batelada

Com o intuito de avaliar a influência do meio ácido sobre a remoção de CIP pela resina, testes de adsorção com RT (RT₁, RT_{1,5}, RT₂, RT_{2,5} e RT₃) foram realizados e comparados com os resultados obtidos usando RV. Uma quantidade conhecida de adsorvente (RV e RT) foi seca em estufa a 105 °C e disposta em um reator encamisado de vidro agitado com 50 mL de solução de CIP ($C_{CIP}(0) = 100$ mg L⁻¹) em condições controladas de agitação (150 rpm) e

temperatura (30 °C). A quantidade de CIP removida da fase líquida pela resina em cada tempo foi calculada pela Equação (4.7).

$$q_a = \frac{V(C_0 - C(t))}{m} \tag{4.7}$$

onde q_a é a quantidade de CIP adsorvida por massa de resina (mg g⁻¹) e C_0 a concentração inicial de CIP na fase líquida (mg L⁻¹).

A eficiência de adsorção em SFB foi calculada através da relação dada pela Equação (4.8)

$$\eta_a = 100 \times \left(\frac{q_a}{q_{sat}}\right) \tag{4.8}$$

4.6 Equilíbrio de dessorção em sistema fechado e batelada

Os dados de equilíbrio foram obtidos pela adição de quantidades conhecidas de resina (0,01 a 0,1125 g) em frascos Erlenmeyer de 125 mL com 50 mL de solução do eluente HCl (2 mol L⁻¹). Os frascos foram então dispostos em um agitador rotativo (Tecnal, TE-421) no qual as condições operacionais de velocidade de agitação (150 RPM) e temperatura (30 °C) foram controladas.

Para assegurar que a condição de equilíbrio fosse alcançada, a concentração na fase líquida foi medida até permanecer constante. A quantidade de CIP na resina, no equilíbrio, foi calculada pela Equação (4.9):

$$q_{req} = q_{sat} - \frac{V}{m} C_{eq} \tag{4.9}$$

onde q_{req} é a concentração de CIP na resina no equilíbrio (mg g⁻¹) e C_{eq} a concentração de CIP na solução no equilíbrio (mg L⁻¹).

4.7 Dessorção em coluna de leito fixo

Os ensaios de dessorção em coluna de leito fixo foram realizados utilizando o mesmo aparato experimental do procedimento de saturação de

resina (ver Figura 4.1). Na dessorção, porém, a solução de alimentação foi um ácido eluente (HCl 2 mol L⁻¹) e o leito fixo foi composto por uma massa conhecida de RS ao invés de RV. Amostras foram coletadas até que o equilíbrio entre a fase líquida e a fase sólida fosse atingido (transferência de massa entre as fases constante). A concentração de CIP na fase líquida foi medida em Espectrofotômetro UV-*vis*.

A quantidade de CIP na fase sólida em um tempo (t) foi calculada pela Equação (4.10), a qual considera que não há variação da capacidade de dessorção ao longo da altura do leito.

$$q_d(t) = q_{sat} - \frac{Q}{m} \int_0^t (C|_{z=L}) dt$$
 (4.10)

4.8 Ciclos de Adsorção e Dessorção em coluna de leito fixo

O estudo dos ciclos de adsorção e dessorção realizado em coluna de leito fixo teve o intuito de avaliar a possibilidade de reutilização da resina, ou seja, investigar o número de ciclos aos quais a resina pode ser submetida sem perder sua capacidade de remoção. Por essa razão, o mesmo leito foi utilizado para todos os experimentos, sendo que um ciclo completo corresponde a duas etapas: (i) adsorção de CIP até a saturação do leito (ver seção 4.4); e (ii) posterior dessorção da CIP da resina (seção 4.7).

A fim de evitar extensa experimentação, na etapa de adsorção foram utilizadas condições de altura de leito e vazão ($H_L = 1\ cm$, $Qa = 0.002\ L\ min^{-1}$) diferentes das otimizadas por Sausen *et al.* (2018), mantendo, porém o tempo de residência da CIP na coluna. Já na etapa de dessorção, manteve-se a vazão empregada anteriormente na validação do modelo matemático para coluna leito fixo ($Qd = 0.0038\ L\ min^{-1}$), para que a etapa limitante do processo não fosse alterada. A quantidade de CIP retida pela resina em cada ciclo (adsorção) foi calculada pela Equação 4.2, enquanto a quantidade de CIP removida da resina em cada ciclo (dessorção) foi obtida pela Equação 4.10. Os experimentos foram realizados utilizando-se o aparato experimental ilustrado na Figura 4.1.

5 MODELAGEM MATEMÁTICA

A modelagem matemática do presente trabalho foi realizada por uma abordagem fenomenológica considerando os dados cinéticos e de equilíbrio de dessorção, tanto em SFB quanto em coluna de leito fixo. No entanto, a fim de avaliar a generalização e capacidade preditiva do modelo, os parâmetros cinéticos e de equilíbrio estimados a partir de experimentos independentes em SFB foram utilizados para a simulação do comportamento de dessorção em coluna de leito fixo. Posteriormente, o modelo de coluna de leito fixo foi validado experimentalmente. O desenvolvimento e a resolução dos modelos matemáticos, realizados com o auxílio do *software* MapleTM (MapleSoft, Inc.), são apresentados nas seções seguintes.

5.1 Modelagem do equilíbrio

A modelagem matemática dos dados de equilíbrio de dessorção de CIP da resina SGC650H foi realizada aplicando os modelos de isoterma de Langmuir, BET, Langmuir Sigmoidal e Freundlich. Na Tabela 3.6 são apresentadas as equações correspondentes a cada modelo.

5.2 Modelagem cinética – sistema fechado e batelada

Para a modelagem da cinética de dessorção de CIP da resina SGC650H em SFB, foi aplicado o balanço de massa nas fases sólida e líquida. As hipóteses assumidas na formulação dos modelos foram as seguintes:

- a) Processo isobárico e isotérmico;
- b) Propriedades físicas constantes de ambas as fases;
- c) Equilíbrio termodinâmico na interface líquido-sólido (descrito pelos modelos de isoterma de equilíbrio);
- d) Mistura perfeita na fase líquida;
- e) Parâmetros concentrados para partícula.

O balanço de massa para a fase líquida, que é comum a todos os modelos cinéticos de SFB, é apresentado na Equação 4.5. Já para o balanço de massa na fase sólida, a taxa de dessorção ou transferência de massa foi descrita por três diferentes mecanismos: (i) resistência externa à transferência de massa; (ii) dessorção de CIP dos sítios ativos do adsorvente, considerando a adsorção em monocamada; e (iii) dessorção de CIP dos sítios ativos do adsorvente, considerando a adsorção em multicamadas. Não foi considerada neste trabalho a etapa limitante de difusão intrapartícula, devido ao fato de que a resina utilizada possui baixo volume de poros, o que possibilitou considerá-la como um material não poroso (SAUSEN et al., 2018).

Em cada modelo, apenas um mecanismo de transferência de massa foi considerado. As equações relacionadas a cada mecanismo são apresentadas nas seções a seguir. É importante destacar ainda que, em todos os modelos cinéticos, foram inseridos os parâmetros ajustados de equilíbrio, tornando os modelos cinéticos mais robustos e flexíveis (BORBA 2009).

5.2.1 Modelo de difusão no filme externo (MDFE)

Este modelo considera a existência de uma subcamada laminar (filme externo) ao redor do adsorvente. Através do filme externo ocorre a transferência de massa, na qual a força motriz é um gradiente de concentração localizado entre uma região muito próxima à superfície externa do adsorvente e o seio da solução (RUTHVEN, 1984; HINES e MADDOX, 1985).

A transferência de massa foi descrita pela Equação (5.1).

$$\frac{dq(t)}{dt} = \frac{k_F}{\rho_p} \left(C(t) - C_{eq}(t) \right) \tag{5.1}$$

onde C_{eq} é a concentração de CIP na fase líquida na interface sólido-líquido (mg L⁻¹) e k_F é coeficiente volumétrico de transferência de massa no filme externo (min⁻¹). Para representar o equilíbrio na interface líquido-sólido, os modelos de

isoterma de Langmuir e BET foram empregados (vide Tabela 3.6), onde $q = f(C_{eq})$.

5.2.2 Modelo de Dessorção em monocamada (MDM_{mono})

Esse modelo considera como etapa limitante a transferência de massa nos sítios ativos do adsorvente. A taxa de dessorção foi descrita neste modelo por uma lei de taxa de reação de pseudo-segunda ordem, que se reduz à isoterma de Langmuir no equilíbrio (Equação (5.2)), de acordo com a expressão originalmente proposta por THOMAS (1944).

$$\frac{dq(t)}{dt} = k_a C(t) (q_{max} - q(t)) - k_d q(t)$$
(5.2)

onde k_a é a constante cinética de adsorção (L mg⁻¹ min⁻¹) e k_d é a constante cinética de dessorção (min⁻¹).

Como a constante de afinidade de Langmuir K_s é correspondente à razão entre as constantes cinéticas de adsorção e dessorção $\left(K_s = \frac{k_a}{k_d}\right)$, a Equação (5.3) pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\frac{dq(t)}{dt} = K_s k_d C(t) (q_{max} - q(t)) - k_d q(t)$$
(5.3)

5.2.3 Modelo de Dessorção em multicamada (MDM_{multi})

No modelo MDM_{multi}, é considerada adicionalmente a possibilidade de formação de multicamadas. A Equação (5.4), que representa o modelo, é análoga à expressão proposta por SCHEUFELE (2016).

Incluindo as constantes de equilíbrio da monocamada K_s e da multicamada K_l , a Equação (5.4) é rearranjada e obtém-se a Equação (5.5).

$$\frac{\partial q(t)}{\partial t} = k_{as}C(t)(q_{max} - q(t)) - k_{ds}q(t) + k_{al}C(t)q(t) - k_{dl}(q(t) - q_{max})$$
(5.4)

$$\frac{\partial q(t)}{\partial t} = K_s k_{ds} C(t) (q_{max} - q(t)) - k_{ds} q(t) + K_l k_{dl} C(t) q(t) - k_{dl} (q(t) - q_{max})$$
 (5.5)

onde k_{as} a constante da taxa de adsorção da monocamada (L mg⁻¹ min⁻¹); k_{ds} a constante da taxa de dessorção da monocamada (min⁻¹); k_{al} é a constante da taxa de adsorção da multicamada (L mg⁻¹ min⁻¹) e k_{dl} é a constante da taxa de dessorção da multicamada (min⁻¹).

Na resolução dos modelos MDM_{mono} e MDM_{multi} foram utilizadas as condições iniciais representadas pelas equações (5.6) e (5.7). Para o modelo MDFE, as condições iniciais foram representadas pelas equações (5.6 – 5.8):

$$C(0) = 0 \tag{5.6}$$

$$q(0) = q_{sat} (5.7)$$

$$C_{eq}(0) = 0 \tag{5.8}$$

5.3 Determinação dos parâmetros

Para a determinação dos parâmetros das isotermas de equilíbrio e dos parâmetros cinéticos, o método de otimização Simplex Downhill, proposto por Nelder e Mead (1965), foi utilizado na busca do mínimo da função objetivo.

Na Equação (5.9) é representada a função objetivo para os parâmetros de equilíbrio:

$$F_{OBJ} = \sum_{i=1}^{N} \left(\frac{\bar{q}_{eq}^{exp} - \bar{q}_{eq}^{mod}}{\bar{q}_{eq}^{exp,N}} \right)^{2}$$
 (5.9)

onde $q_{eq,i}^{exp}$ é a concentração de CIP na resina obtida experimentalmente (mg g⁻¹); $q_{eq,i}^{mod}$ a concentração de CIP na resina obtida pelo modelo (mg g⁻¹); $\bar{q}_{eq}^{exp,N}$ a

máxima concentração de CIP na resina obtida experimentalmente (mg g^{-1}) e N o número de dados experimentais.

Analogamente, para os parâmetros cinéticos a função objetivo foi calculada conforme a Equação (5.10).

$$F_{OBJ} = \sum_{i=1}^{N} \left(\frac{q^{exp} - q^{mod}}{q^{exp}} \right)^2$$
 (5.10)

onde q^{exp} e q^{mod} são concentrações de CIP retidas na resina em um tempo específico durante o processo, obtidas experimentalmente e a partir do modelo, respectivamente.

A qualidade do ajuste de cada modelo foi avaliada pelos seguintes parâmetros: coeficiente de correlação (r^2); função objetivo (F_{OBJ}); qui-quadrado reduzido (χ^2); e critério de informação de Akaike corrigido (AICc), que considera os diferentes números de parâmetros de cada modelo e é válido para amostras pequenas (n/p <40) (HURVICH e TSAI, 1991).

5.4 Modelagem cinética - Coluna de leito fixo

Para a interpretação do comportamento cinético de dessorção em coluna de leito fixo, empregou-se uma modelagem matemática considerando as seguintes hipóteses: (i) Processo isobárico e isotérmico; (ii) propriedades físicas constantes em ambas as fases; (iii) equilíbrio termodinâmico na interface líquidosólido (descrito pelos modelos de isoterma de equilíbrio); (iv) porosidade constante do leito; (v) velocidade intersticial constante; (vi) dispersão radial e dispersão angular na coluna de leito fixo são negligenciáveis, isto é, o fluxo de massa varia apenas na direção axial em função do tempo.

Para avaliar a cinética de dessorção em coluna de leito fixo, foram realizados os balanços de massa de CIP nas fases líquida e sólida.

5.4.1 Balanço de massa na fase líquida

Em todos os modelos matemáticos testados, o balanço de massa para a fase líquida apresentado na Equação (5.11) foi empregado.

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\rho_L}{\varepsilon_L} \frac{\partial q}{\partial t} + \nu_0 \frac{\partial C}{\partial z} - D_{ax} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = 0$$
 (5.11)

onde C é a concentração de CIP na fase líquida (mg L⁻¹), q a concentração de CIP na fase sólida (mg g⁻¹), v_0 a velocidade intersticial da solução no leito (cm min⁻¹) e D_{ax} o coeficiente de dispersão axial (cm² min⁻¹).

As condições iniciais utilizadas na resolução da Equação (5.11) foram:

$$C(z,0) = 0 \tag{5.12}$$

$$q(z,0) = q_{sat} (5.13)$$

Foram necessárias, ainda, duas condições de contorno, as quais são expressas nas Equações (5.14) e (5.15).

$$\left. \frac{\partial C}{\partial z} \right|_{z=0} = \frac{v_0}{D_{ax}} \left(C(t,0) - C_0 \right) \tag{5.14}$$

$$\left. \frac{\partial \mathcal{C}}{\partial z} \right|_{z=L} = 0 \tag{5.15}$$

onde C_0 é a concentração de alimentação de CIP na fase líquida (mg L^{-1}).

5.4.2 Balanço de massa na fase sólida

Com base no estudo cinético em SFB, a etapa controladora utilizada para descrever a taxa de dessorção em coluna de leito fixo foi a difusão no filme externo (Modelo DFE), representada pela Equação (5.16). Essa hipótese considera que não existe gradiente de concentração da CIP na fase sólida. Assim, neste modelo, a resistência à transferência de massa nos poros do adsorvente é desconsiderada.

$$\frac{dq}{dt} = \frac{k_F \varepsilon_L}{\rho_L} (C - C_{eq}) \tag{5.16}$$

⁵ No processo de dessorção $C_0 = 0$

Levou-se em consideração o equilíbrio termodinâmico na interface sólido/líquido e a isoterma de Langmuir foi empregada para relacionar a concentração de CIP no equilíbrio, conforme apresentado na Equação 5.17.

$$q = \frac{q_{max}KC_{eq}}{1 + KC_{eq}} \tag{5.17}$$

onde q_{max} (mg g⁻¹) e K (L g⁻¹) os parâmetros da isoterma de equilíbrio, enquanto q_{eq} e C_{eq} são as concentrações de CIP no equilíbrio, na fase sólida (mg g⁻¹) e na fase líquida (mg L⁻¹), respectivamente.

5.4.3 Resolução do modelo matemático

O sistema de equações diferenciais parciais foi discretizado com relação ao espaço (coordenada z), o que resultou em um sistema de equações diferenciais ordinárias com relação ao tempo (t). O sistema de equações diferenciais ordinárias foi resolvido, juntamente com as condições iniciais e de contorno, utilizando o método de Rosenbrock (ROSENBROCK, 1963) codificado no software MapleTM.

O modelo matemático, portanto, engloba os balanços de massa na fase líquida (Equação 5.11) e na fase sólida (Equação 5.16). Para representar o equilíbrio termodinâmico na interface sólido/líquido a isoterma de Langmuir foi empregada, conforme Equação 5.17. As condições iniciais e de contorno são apresentadas na Seção 5.4.1 (Equações 5.12 - 5.15). Para a resolução do modelo matemático de dessorção em coluna de leito fixo foi utilizado parcialmente o método dos volumes finitos, ou seja, o sistema de equações algébrico-diferenciais foi integrado apenas em relação à coordenada espacial. A seguir são apresentadas as etapas da formulação e fundamentação do método.

O domínio do problema foi subdividido em elementos de volume. As equações diferenciais do modelo foram então integradas em cada elemento de volume no espaço. Não foi empregada adimensionalização, artifício que pode ser útil em caso de instabilidade numérica durante o procedimento de resolução. Dessa forma, o domínio espacial do sistema de equações algébrico-diferenciais foi definido pela variável z, que representa a coordenada na direção axial do leito.

Esta variável foi definida dentro do intervalo entre a entrada da coluna (z=0) e a saída da coluna (z=L), e foi discretizada em elementos de volume idênticos, conforme apresentado na Figura 5.1.

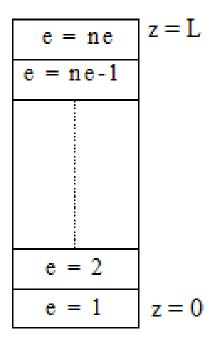


Figura 5.1. Elemento de discretização na direção axial.

A Figura 5.2 representa um elemento interior de discretização do leito.

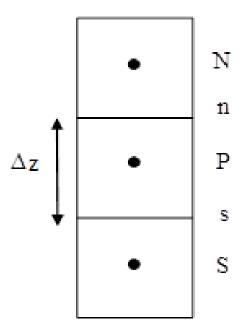


Figura 5.2. Elementos de volume interiores.

A Equação (5.11), que corresponde ao balanço de massa na fase líquida, foi integrada dentro do elemento de discretização Δz entre os pontos n e s, representados na Figura 5.2:

$$\int_{s}^{n} \frac{\partial C}{\partial t} \partial z + \frac{\rho_{L}}{\varepsilon_{L}} \int_{s}^{n} \frac{\partial q}{\partial t} \partial z + v_{0} \int_{s}^{n} \frac{\partial C}{\partial z} \partial z - D_{ax} \int_{s}^{n} \frac{\partial^{2} C}{\partial z^{2}} \partial z = 0$$
 (5.18)

Resolvendo a Equação 5.18:

$$\frac{dC_P}{dt}\Delta z + \frac{\rho_L}{\varepsilon_L}\frac{dq}{dt}\Delta z + v_0(C|_n - C|_s) - D_{ax}\left(\frac{dC}{dz}\Big|_n - \frac{dC}{dz}\Big|_s\right) = 0$$
(5.19)

Para calcular numericamente os valores da concentração \mathcal{C} , bem como de suas derivadas na direção axial nos pontos de fronteira n e s foi empregado o esquema de WUDS (*Weight Upstream Differencing Scheme*) (MALISKA, 1995). As equações referentes a este esquema são as seguintes:

$$C|_{n} = \left(\frac{1}{2} + \alpha\right)C_{P} + \left(\frac{1}{2} - \alpha\right)C_{n} \tag{5.20}$$

$$C|_{s} = -\left(\frac{1}{2} + \alpha\right)C_{s} + \left(\frac{1}{2} - \alpha\right)C_{P} \tag{5.21}$$

$$\left. \frac{dC}{dz} \right|_{n} = \beta_{N} \left(\frac{C|_{N} - C|_{P}}{\Delta z} \right) \tag{5.22}$$

$$\left. \frac{dC}{dz} \right|_{S} = \beta_{N} \left(\frac{C|_{P} - C|_{S}}{\Delta z} \right) \tag{5.23}$$

onde:

$$\alpha = \frac{Pe^2}{10 + 2Pe^2} \tag{5.24}$$

$$\beta_N = \left(\frac{1 + 0.005 P_e^2}{1 + 0.05 P_e^2}\right) \tag{5.25}$$

$$P_e = \frac{Lv_0}{D_{ax}} \tag{5.26}$$

Aplicando as Equações de (5.20) a (5.23) na Equação (5.19) e agrupando os termos comuns:

$$\Delta z \left(\frac{dC_P}{dt} + \frac{\rho_L}{\varepsilon_L} \frac{dq}{dt} \right) + A_S C_S + A_P C_P + A_N C_N$$
 (5.27)

onde:

$$A_S = -v_0 \left(\frac{1}{2} + \alpha\right) - \frac{\beta D_{ax}}{\Delta z} \tag{5.28}$$

$$A_N = v_0 \left(\frac{1}{2} - \alpha\right) - \frac{\beta D_{ax}}{\Delta z} \tag{5.29}$$

$$A_{P} = v_{0} \left(\frac{1}{2} + \alpha\right) - v_{0} \left(\frac{1}{2} - \alpha\right) + \frac{\beta D_{ax}}{\Delta z} + \frac{\beta D_{ax}}{\Delta z}$$

$$(5.30)$$

É importante destacar que a Equação 5.27 é válida para os elementos de volume que não estejam nas extremidades inferior ou superior do leito. Isso significa que para elementos de volume que se encontrem nas extremidades, as condições de contorno da formulação do problema devem ser incorporadas.

A Figura 5.3 representa um elemento volume na fronteira, que corresponde ao primeiro elemento de discretização (z=0), ou seja, na entrada do leito.

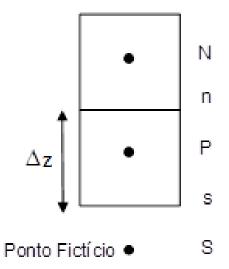


Figura 5.3. Elemento de volume P correspondente à entrada do leito.

Aplicando a condição de contorno dada pela Equação (5.14) neste elemento de volume no ponto s, tem-se:

$$\left. \frac{\partial C}{\partial z} \right|_{s} = \frac{v_0}{D_{ax}} \left(\frac{C|_{s} - C|_{0}}{\Delta z} \right) \tag{5.31}$$

Aplicando as Equações (5.21), (5.23) e (5.31) na Equação (5.19), tem-se:

$$\Delta z \left(\frac{dC_p}{dt} + \frac{\rho_L}{\varepsilon_L} \frac{dq_P}{dt} \right) + A_{PI}C_P + A_{NI}C_N + \mathbb{C} = 0$$
 (5.32)

onde:

$$A_{PI} = v_0 \left(\frac{1}{2} + \alpha\right) + \frac{\beta D_{ax}}{\Delta z} \tag{5.33}$$

$$A_{PI} = v_0 \left(\frac{1}{2} - \alpha\right) - \frac{\beta D_{ax}}{\Delta z} \tag{5.34}$$

$$\mathbb{C} = -v_0 C_0 \tag{5.35}$$

A representação do elemento de fronteira correspondente ao último elemento de discretização (z=L), na saída do leito, é apresentada na Figura 5.4.

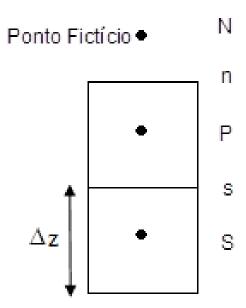


Figura 5.4. Elemento de volume P correspondente à saída do leito.

Aplicando a condição de contorno dada pela Equação (5.15) no elemento de volume no ponto n:

$$\left. \frac{\partial C}{\partial z} \right|_n = 0 \tag{5.36}$$

Aproximando a Equação (5.36) por diferenças finitas:

$$\left. \frac{\partial C}{\partial z} \right|_{n} = \left(\frac{C|_{n} - C|_{P}}{\Delta z/2} \right) = 0 \tag{5.37a}$$

$$C|_{n} = C|_{P} \tag{5.37b}$$

Aplicando as Equações (5.21), (5.23), (5.36) e (5.37b) na Equação (5.20):

$$\Delta z \left(\frac{dC_p}{dt} + \frac{\rho_L}{\varepsilon_L} \frac{dq_P}{dt} \right) + A_{SF} C_S + A_{PF} C_P = 0$$
 (5.38)

onde:

$$A_{SF} = -v_0 \left(\frac{1}{2} + \alpha\right) - \frac{\beta D_{ax}}{\Delta z} \tag{5.39}$$

$$A_{PF} = v_0 \left(\frac{1}{2} + \alpha\right) + v_0 \left(\frac{1}{2} - \alpha\right) - v_0 \left(\frac{1}{2} - \alpha\right) + \frac{\beta D_{ax}}{\Delta z}$$
 (5.40)

A Equação (5.16), que corresponde ao balanço de massa na fase sólida, foi integrada dentro do elemento de discretização Δz entre os pontos n e s representados na Figura 5.2:

$$\int_{s}^{n} \frac{\partial q}{\partial t} dz = \frac{k_{F} \varepsilon_{L}}{\rho_{L}} \int_{s}^{n} (C - C_{eq}) dz$$
(5.41)

Resolvendo a Equação (5.41):

$$\frac{dq}{dt}\Big|_{P} = \frac{k_{F}\varepsilon_{L}}{\rho_{L}} \left(C|_{P} - C_{eq}|_{P} \right) \tag{5.42}$$

A isoterma de Langmuir, empregada para relacionar a concentração de CIP no equilíbrio, foi igualmente integrada dentro do elemento de discretização Δz entre os pontos n e s representados na Figura 5.2 conforme segue:

$$\int_{s}^{n} q \, dz = \int_{s}^{n} \frac{q_{max} K C_{eq}}{K C_{eq} + 1} \, dz \tag{5.43}$$

$$q|_{P} = \frac{q_{max} K C_{eq}|_{P}}{K C_{eq}|_{P} + 1}$$

$$(5.44)$$

As Equações 5.42 e 5.44 são válidas para todos os elementos de volume. As condições iniciais utilizadas na resolução do modelo matemático nos pontos do interior do elemento de discretização foram as seguintes:

$$C|_{P}(0) = 0 (5.45)$$

$$q|_{P}(0) = q_{sat} (5.46)$$

$$C_{eq}|_{p}(0) = 0 (5.47)$$

Essas condições são válidas para valores de i que variam de 1 até o número de elementos de volume (i = 1, ... ne).

5.4.4 Determinação dos parâmetros do modelo

No modelo matemático proposto para representar a dinâmica adsorção e dessorção em coluna de leito fixo há três grupos de incógnitas. No primeiro estão os parâmetros obtidos experimentalmente $(\varepsilon_L, \rho_L, v_0, H_L \in Q)$. No segundo grupo estão os parâmetros que foram calculados por meio de correlações existentes na literatura $(D_{ax} \in D_m)$. O terceiro grupo é composto pelos parâmetros ajustados a partir dos dados experimentais (k_F) .

Porosidade do leito (\mathcal{E}_L) e densidade do leito (ρ_L) foram calculadas pelas Equações (4.3) e (4.4), respectivamente. A velocidade intersticial (v_0) de entrada da solução (CIP ou eluente) na coluna foi calculada a partir da Equação (5.48).

$$v_0 = \frac{Q}{A_L \varepsilon_L} \tag{5.48}$$

onde Q a vazão volumétrica de entrada de solução na coluna (cm³ min⁻¹) e A_L a área da seção transversal ao fluxo (cm²).

O coeficiente de dispersão axial, no qual estão concentrados os efeitos de mistura na direção axial em um balanço na fase líquida, foi calculado a partir da Equação (5.49) (RUTHVEN, 1984).

$$\frac{D_{ax}}{v_0 d_p} = \frac{20}{\varepsilon_T} \left(\frac{D_m}{v_0 d_p}\right) + \frac{1}{2} \tag{5.49}$$

onde D_{ax} o coeficiente de dispersão axial (cm² min⁻¹) e D_m a difusividade molecular da CIP na solução (cm² min⁻¹), calculada a partir da relação de Einstein-Stokes (WELTY *et al.*,1984), apresentada na Equação (5.50):

$$D_m = \frac{k_B T}{6\pi \mu r_m} \tag{5.50}$$

onde k_B a constante de Boltzmann (m² kg s⁻² 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.

O parâmetro $k_{\it F}$ foi obtido a partir do ajuste do modelo matemático aos dados experimentais em SFB.

5.5 Modelagem cinética dos ciclos de adsorção/dessorção

Para a modelagem dos ciclos de adsorção/dessorção, foram considerados os parâmetros otimizados no estudo de Sausen et~al.~(2018)~(adsorção)~e~os parâmetros obtidos pela modelagem matemática dos dados experimentais cinéticos do presente trabalho (dessorção – ver seção 6.5). No modelo matemático proposto por Sausen <math>et~al.~(2018), a relação da concentração de CIP no equilíbrio (Equação 5.17) e o balanço de massa na fase líquida (Equação 5.17) foram os mesmos do presente trabalho. Já o balanço de massa na fase sólida foi representado pelo modelo de adsorção na superfície considerando monocamada, proposto originalmente por Thomas (1944) (ver modelo cinético de monocamada na Tabela 3.5). Os parâmetros otimizados por Sausen $et~al.~(2018)~e~utilizados~para~a~modelagem~da~etapa~de~adsorção~dos~ciclos~do~presente~trabalho~foram~q_{max,}~K~e~k_a,~que~correspondem~a~capacidade~máxima~de~adsorção,~constante~de~afinidade~de~Langmuir~e~constante~cinética~de~adsorção~na~superfície,~respectivamente.$

Considerando que as condições de vazão e altura do leito utilizadas foram readequadas (ver seção 4.8), os parâmetros ótimos obtidos por Sausen *et al.* (2018) poderiam não descrever adequadamente os dados experimentais da etapa de adsorção dos ciclos. Por essa razão, dois modelos matemáticos foram construídos considerando dois casos distintos:

- (I) Simulação da etapa de adsorção do ciclo utilizando os parâmetros ótimos obtidos por Sausen *et al.* (2018) $(q_{max}, K e k_a)$, sem procedimento adicional de ajuste de parâmetros;
- (II) Utilização dos parâmetros ótimos de equilíbrio (q_{max} , K) obtidos por Sausen *et al.* (2018) e ajuste do parâmetro cinético k_a .

O procedimento de determinação do parâmetro k_a seguiu o método de otimização Simplex Downhill, proposto por Nelder e Mead (1965), no qual se busca o mínimo da função objetivo, a qual foi calculada conforme a Equação (5.51).

$$F_{OBJ} = \sum_{i=1}^{N} \left(\frac{C|_{z=L}^{exp} - C|_{z=L}^{mod}}{C_0} \right)^2$$
 (5.51)

onde $C|_{z=L}^{exp}-C|_{z=L}^{mod}$ são as concentrações na fase líquida na saída da coluna, obtidas experimentalmente e a partir do modelo, respectivamente; e \mathcal{C}_0 é a concentração de alimentação de CIP.

A qualidade de cada caso do modelo foi avaliada pelos seguintes parâmetros coeficiente de correlação (r^2) e erro quadrado médio (EQM).

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A discussão dos resultados é apresentada nas seções subsequentes, contemplando: a análise da caracterização física, química e morfológico-textural da resina catiônica SupergelTM SGC650H; saturação do adsorvente (curvas de ruptura de adsorção); testes de equilíbrio de dessorção em SFB com os respectivos ajustes dos modelos matemáticos; experimentos cinéticos de dessorção em SFB e coluna de leito fixo e a respectiva modelagem matemática fenomenológica; testes cinéticos de adsorção pós tratamento ácido; e ciclos de adsorção e dessorção em coluna de leito fixo e respectivos ajustes dos modelos.

6.1 Caracterização química, física e morfológica da resina SGC650H

A fim de avaliar as propriedades físicas, químicas e morfológico-texturais da resina SupergeITM SGC650H e compreender melhor os mecanismos envolvidos nos processos de adsorção e dessorção, uma caracterização abrangente foi realizada para o RV e todas as condições de RT. Os resultados são apresentados nas seções a seguir.

6.1.1 Análise termogravimétrica

Os termogramas (*TGA*) obtidos para RV bem como para todas as condições de RT testadas são apresentados na Figura 6.1, juntamente com as curvas derivadas (*DTGA*). Ao analisar o termograma da VR (Figura 6.1a), podese perceber que a degradação térmica ocorreu em três etapas. A primeira (até 120 °C), corresponde a uma perda de massa de aproximadamente 4,0%, que pode ser atribuída à desidratação da superfície da resina (Abbasian *et al.*, 2011). No segundo evento de degradação (cerca de 300 °C), observou-se 24% de perda de massa, o que possivelmente está relacionado ao isolamento de grupos funcionais e da estrutura do copolímero de estireno-divinilbenzeno (Abbasian *et al.*, 2011). O último passo, que levou à degradação térmica quase total da resina (95% de perda de massa), foi observado de 650 °C até 750 °C.

Outros estudos acerca da estabilidade térmica de resinas já foram realizados e relatados na literatura. Uttaravalli e Dinda, (2017) avaliaram a

estabilidade térmica de resinas cetônicas não comerciais (RC) e resinas comerciais fenólicas (RF). Os resultados indicaram que as RC foram termicamente estáveis até 200 °C e apresentaram uma decomposição total a 480 °C, enquanto que as RF apresentaram estabilidade térmica e decomposição total a 200 e 600 ° C, respectivamente. Uhl et al. (2001) testaram a estabilidade térmica de polímeros reticulados (cross-linked polymers) com diferentes quantidades de divinilbenzeno (DVB) e observaram que a estabilidade térmica variava de 200 a 320 °C, onde a decomposição total dos polímeros virgens foi observada a 450 °C e aumentou expressivamente à medida que a quantidade de DVB aumentou. Além disso, em outros estudos também foi relatado que o aumento da densidade de ligações cruzadas de polímero com DVB (crosslinking) aumenta a estabilidade térmica e, assim, reduz a tendência de ocorrer a degradação térmica (UHL et al., 2001; WILKIE, 1999; ZHU et al., 1999). Portanto, considerando que a matriz polimérica da resina utilizada no presente trabalho é composta por poliestireno reticulado com divinilbenzeno (Purolite, 2018), uma alta estabilidade térmica já era esperada, o que está de acordo com os resultados de TGA e DTGA apresentados na Figura 6.1.

Comparando os termogramas de RV (Figura 6.1a) com os termogramas da RT (Figura 6.1b-f), constata-se que o perfil de degradação térmica é bastante similar para todas as condições. No entanto, para os termogramas da RT a degradação térmica foi mais pronunciada, uma vez que a 100 °C a perda de peso já estava entre 10 e 20%. Todavia, acredita-se que esta discrepância ocorreu devido ao fato de que a resina SGC650H é altamente higroscópica (Purolite, 2018), o que a capacidade de reter solventes voláteis e água nãoligada na superfície pode ter sido aumentada devido ao tratamento ácido, proporcionando, assim, uma maior perda de massa já nessas temperaturas moderadas. Portanto, como o primeiro evento térmico (até 100 °C) está relacionado à desidratação da superfície da resina, pode-se dizer que o tratamento ácido não afetou a estabilidade térmica da resina, a qual se manteve quimicamente estável até 300 °C.

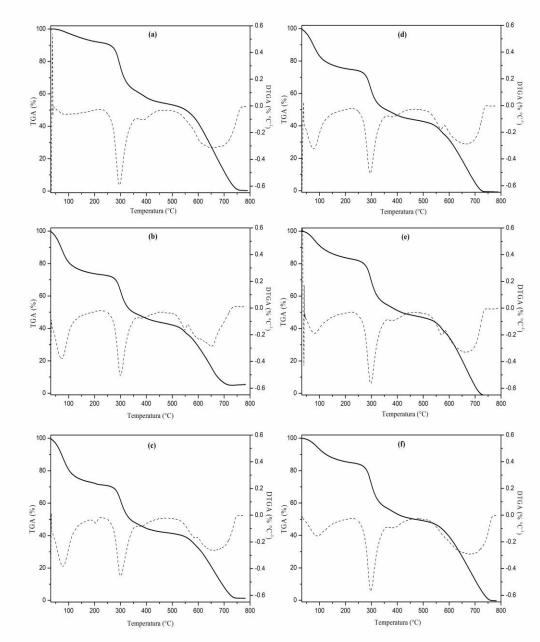


Figura 6.1. Termogramas (*TGA*) e curvas derivadas (*DTGA*) da resina nas diferentes condições testadas. (a) Resina virgem; (b) RT₁, (c) RT_{1,5}; (d) RT₂; (e) RT_{2,5} e (f) RT₃.

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

Na Figura 6.2, são apresentadas as micrografias obtidas por MEV da resina SGC650H em seu estado virgem e após o tratamento com ácido em diferentes concentrações. A ampliação de 500x permite identificar a esfericidade das partículas de resina, enquanto nas maiores ampliações, destaca-se o aspecto plano da resina, ou a inexistência de macroporos na sua superfície.

Além disso, algumas rachaduras estão presentes na superfície das esferas de todas as condições da resina, incluindo a RV, o que leva ao entendimento de que as mesmas provavelmente não foram causadas pelo contato com as soluções ácidas de eluente.

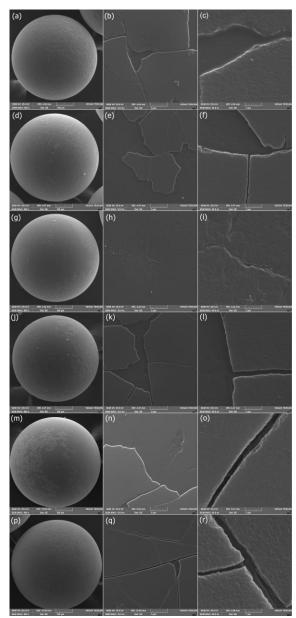


Figura 6.2. Micrografias da resina SGC650H obtidas por MEV. (a), (b) e (c) Resina virgem; (d), (e) e (f) RT₁; (g), (h) e (i) RT_{1,5}; (j), (k) e (l) RT₂; (m), (n) e (o) RT_{2,5}; (p), (q) e (r) RT₃. Ampliações: 500x (coluna a-p), 10000x (coluna b-q) e 50000x (coluna c-r).

Ademais, a composição elementar da resina em todas as condições testadas foi determinada por (EDX) e é apresentada na Tabela 6.1. Pode-se observar que o eluente ácido não promoveu impactos na composição química da resina, uma vez que a composição química não variou expressivamente

dentro da faixa de concentração testada, considerando que os valores permaneceram dentro do desvio padrão. Vale ressaltar que os valores mostrados na Tabela 6.1 são a composição média das micrografias de três regiões da superfície das esferas. De maneira geral, verifica-se uma preponderância na composição de carbono (C) e oxigênio (O), relacionados à matriz polimérica da resina composta por poliestireno de divinilbenzeno. Além disso, a presença de enxofre (S) pode ser atribuída aos grupos funcionais sulfônicos da resina (-SO₃H), confirmando a especificação dada pelo fabricante (Purolite, 2018).

Com base nos resultados apresentados na Figura 6.2 e na Tabela 6.1, pode-se afirmar que não foram observadas alterações expressivas do aspecto entre RV e RT ou mesmo entre as próprias condições de tratamento (RT₁ - RT₃) pela técnica MEV-EDX. Portanto, pode-se dizer que a resina é quimicamente estável frente ao contato com eluentes ácidos dentro da faixa de concentração avaliada. Desta forma, considerando concomitantemente os resultados de *TGA* e MEV-EDX, pode-se afirmar que a resina SupergelTM SGC650H apresenta estabilidade química e térmica frente às condições operacionais de adsorção e dessorção necessárias para o sistema estudado.

Tabela 6.1. Composição química média (% m/m) da resina SGC650H obtida por EDX.

Elemento	RV	RT ₁	RT _{1.5}	RT ₂	RT _{2.5}	RT ₃
С	60 ± 1	56 ± 1	63 ± 2	61 ± 1	58 ± 1	55 ± 1
Ο	28 ± 6	28 ± 1	21 ± 4	25 ± 4	30 ± 4	28 ± 1
S	12 ± 5	16 ± 1	16 ± 3	14 ± 4	12 ± 5	17 ± 1

6.1.3 Espectroscopia de absorção na região infravermelho com transformada de Fourier (*FTIR*)

Os grupos funcionais de superfície do adsorvente foram avaliados por espectroscopia de infravermelho (IV) (Figura 6.3), antes (RV) e após (RT) o tratamento com eluente ácido, a fim de identificar possíveis alterações na estrutura da resina causada pelo ácido. Percebe-se que as bandas IV são principalmente atribuídas aos sulfonatos, alcanos e anel benzênico, que são característicos dos grupos funcionais (ácidos sulfônicos) e da matriz polimérica da resina, formada por poliestireno reticulado com divinilbenzeno (PS-DVB) (Purolite, 2018). Na Tabela 6.2, é apresentado um resumo das bandas de absorção de IV da RV.

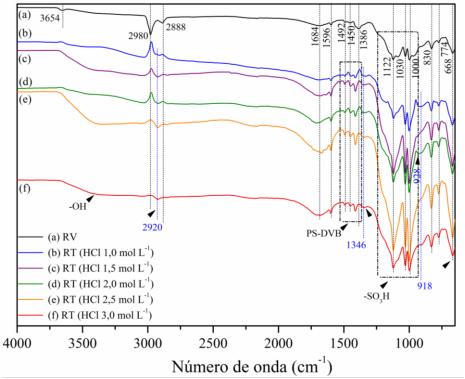


Figura 6.3. Espectros IV de: (a) Resina virgem (RV); (b) RT₁, (c) RT_{1,5}; (d) RT₂; (e) RT_{2,5} e (f) RT₃.

Tabela 6.2. Resumo das bandas IV de absorção e dos grupos funcionais associados observados na resina virgem Supergel SGC650H.

Número	orvados na rosina virg	go	
de onda (cm ⁻¹)	Atribuição	Atribuição Grupo funcional	
3654	Estiramento da	Hidroxila	Grupo do
3034	ligação O-H	Tildioxila	trocador iônico
	Estiramento		Poliestireno-
2980 e	simétrico e	Alcano	Divinilbenzeno
2892	assimétrico C-H	7 1100110	(Matriz
			polimérica)
			Poliestireno-
		Anel	Divinilbenzeno
1684	Vibrações C-C	benzênico	(Matriz
			polimérica)
			Poliestireno-
			Divinilbenzeno
1596	Vibrações C-C	Anel	(Matriz
1596	Vibrações C-C	benzênico	polimérica)
			polimenca)
4.400	5	Anel	Matriz
1492	Deformação C=C	benzênico	polimérica
4.450	Dafa	A1	Matriz
1450	Deformação C-H ₂	Alcano	polimérica
1386	Vibração axial S-	Sulfonato	Grupo do
1300	0	Sullonato	trocador iônico
1122	Vibração S=O	Sulfonato	Grupo do
1122	Vibração 0=0	Galloriato	trocador iônico
1030	Ligação C-S	Sulfonato	Grupo do
.000		Ganoriaco	trocador iônico
1000	Estiramento fora	Alcano	Matriz
	do plano C-H		polimérica
830	Ligação C=C	Anel	Matriz
		benzênico	polimérica
774	Vibração fora do	Anel	Matriz
	plano C=C	benzênico	polimérica
668 Ligação C-S S		Sulfonato	Grupo do
	3		trocador iônico

Referências: Banu e Meenakshi, 2017; Bhatt e Shah, 2015;[2–5][6]2018; Scheufele et al., 2016.[5–7]

Ao analisar os espectros de infravermelho das amostras de RV e RT (Figura 6.3), algumas diferenças entre as bandas podem ser observadas, sejam elas por deslocamento, surgimento ou desaparecimento, aumento ou diminuição. A observação qualitativa é confirmada pelo coeficiente de correlação entre os espectros. Em geral, todas as amostras de RT apresentaram um espectro de absorção IV significativamente diferente quando comparado à RV

 $(R^2 < 0.08)$. Ainda, comparando-se os espectros de RT da menor concentração ácida utilizada (1 mol L^{-1}) à mais alta (3 mol L^{-1}), observaram-se valores de correlação descendentes $(R^2: 0.93; 0.84; 0.76; 0.75)$, indicando que a concentração de HCl afetou gradualmente a estrutura da resina.

Várias mudanças nas bandas IV da RT em comparação com a RV podem ser observadas: modificações de região ou intensidade em toda a faixa de 3700 - 3000 cm⁻¹, que podem ser atribuídas ao grupo -OH presente no grupo funcional ácido sulfônico; deslocamento a 2920 cm⁻¹ associado ao estiramento C-H de CH₂ (GHOSH *et al.*, 2015; MOVASAGHI, *et al.*, 2008); em 1346 cm⁻¹, o surgimento de uma banda devido ao balanço do CH₂; mudanças de intensidade na região de múltiplos picos (1492, 1450 e 1386 cm⁻¹), respectivamente associadas à vibração do estiramento C=C, deformação de CH₂ e C=C no plano, da matriz polimérica de base; o aumento das bandas em 1176, 1122, 1030, 1000 e 668 cm⁻¹ associadas ao grupo –SO₃H; e em 918 cm⁻¹ (TR₃) e 928 cm-1 (TR₂) o surgimento de bandas devido à vibração de deformação fora do plano C–H dos anéis de benzeno (GHOSH *et al.*, 2015).

De forma geral, as mudanças observadas na RT indicam que o meio ácido influenciou tanto na matriz polimérica de PS-DVB quanto nos grupos funcionais de ácido sulfônico. O meio ácido forte afeta o grau de protonação dos grupos sulfonato/ácido sulfônico, uma vez que os mesmos são ácidos fortes e, portanto, excelentes doadores de prótons (pKa ≈ - 2,65). Dessa forma, valores maiores de concentrações de HCl levarão a uma fração maior de grupos protonados, enquanto concentrações mais baixas favorecem a forma aniônica (sulfonatos) (MONTE BLANCO *et al.*, 2017). Assim, o tratamento com HCl pode afetar a estrutura da resina e consequentemente o desempenho da troca iônica, o que foi investigado através da realização de testes de troca iônica/adsorção com RV e RT (ver seção 6.3.2).

6.1.4 Fisissorção de nitrogênio

As propriedades texturais da resina virgem (RV) e das resinas tratadas foram testadas (RT), para observar se o mesmo promovia algum tipo de alteração em características área superficial e volume de poros. Em relação à

RV, foi possível comprovar a sua baixa porosidade, indicada também pelos resultados da MEV. Além disso, foram evidenciados tanto a baixa área superficial (1,1 m² g⁻¹) como o baixo volume de poros (2,8×10⁻⁴ cm³ g⁻¹) em comparação com outros adsorventes comuns como o carvão ativado, que apresenta valores entre 500 a 2000 m² g⁻¹ e de até 91,4 cm³ g⁻¹ para área superficial e volume de poros, respectivamente (GUPTA & SUHAS, 2009; IOANNIDOU & ZABANIOTOU, 2007). No entanto, não foi possível observar mudanças expressivas na morfologia da resina com os tratamentos ácidos (ver Tabela 6.3), uma vez que todas as condições de RT apresentaram pouca variação nos valores das características morfológicas analisadas em relação à RV, que provavelmente não estão relacionadas de forma expressiva com as alterações na capacidade da resina.

Tabela 6.3. Análise morfológica da resina virgem e resina tratada com ácido.

Condição da resina	Área superficial (m² g-¹)	Volume total de poros (cm³ g⁻¹)	Diâmetro médio de poros (Å)	Área de microporos (m² g⁻¹)	Volume de microporos (cm³ g⁻¹)
RV	1,1	1,2×10 ⁻³	42	7,9×10 ⁻¹	2,8×10 ⁻⁴
RT₁	2,3	1,6×10 ⁻³	29	1,3	4,5×10 ⁻⁴
RT _{1,5}	1,6	1,8×10 ⁻³	46	1,8	6,4×10 ⁻⁴
RT_2	3,0	2,0×10 ⁻³	26	2,0	7,3×10 ⁻⁴
$RT_{2,5}$	2,3	2,0×10 ⁻³	34	2,4	8,4×10 ⁻⁴
RT ₃	2,5	2,1×10 ⁻³	34	2,2	7,8×10 ⁻⁴

RV (resina virgem); RT (resina tratada com concentrações de HCl de 1 a 3 mol L⁻¹).

6.2 Saturação da resina

A saturação da resina para os testes de dessorção foi realizada em coluna de leito fixo conforme descrito na Seção 4.4. Para atingir o propósito de gerar adsorvente saturado para os experimentos de dessorção, várias curvas de ruptura foram obtidas, as quais apresentaram comportamento aproximadamente sigmoidal, com um tempo de ruptura médio de 17 \pm 1 h e tempo de saturação médio de 80 \pm 3 h. O valor médio da capacidade da resina, ou seja, a concentração média de CIP na resina calculada no tempo de saturação (q_{sat}) foi de 486 \pm 41 mg g⁻¹. Uma curva de ruptura com as médias dos valores experimentais é apresentada na Figura A.1 (Apêndice A).

6.3 Avaliação da concentração do eluente

Nesta seção são apresentados e discutidos os resultados dos testes cinéticos conduzidos em SFB, que compreenderam: dessorção usando diferentes concentrações de eluente e resina previamente saturada; e experimentos de adsorção com resina tratada nas mesmas condições de eluente usadas para a dessorção, com o intuito de avaliar se o meio ácido influenciaria a capacidade de adsorção de CIP após a regeneração.

6.3.1 Cinética de dessorção em sistema fechado e batelada

A cinética de dessorção em SFB com as diferentes concentrações de eluente é apresentada na Figura 6.4, na qual é observado que o tempo de equilíbrio variou de 8 a 12 horas para todas as condições testadas. Apesar dos longos tempos de equilíbrio, a remoção de CIP foi expressiva mesmo antes que a condição de equilíbrio fosse alcançada (por exemplo, HCl 2 mol L-1: $C(6 h) = 500 \text{ mg g}^{-1}$), o que indica uma cinética favorável.

Para investigar a influência da concentração de eluente sobre a cinética de dessorção, além do equilíbrio, avaliou-se a taxa de dessorção (TD). Ao observar a Figura 6.4, pode-se notar que a TD foi alta no estágio inicial e diminuiu à medida que o sistema se aproximou do equilíbrio. Isso se deve ao fato de que no estágio inicial a resina está saturada (sítios preenchidos), e, portanto, existe grande quantidade de moléculas de CIP suscetíveis à remoção pelo agente eluente. Na fase líquida, no entanto, a concentração inicial de CIP é nula $(C_{CIP}(0) = 0)$, criando uma elevada força motriz para a transferência de massa da fase sólida para a fase líquida no estágio inicial. No decorrer do processo, a resina vai sendo regenerada (sítios esvaziando e $C_{CIP} > 0$) e a transferência de massa consequentemente torna-se mais lenta.

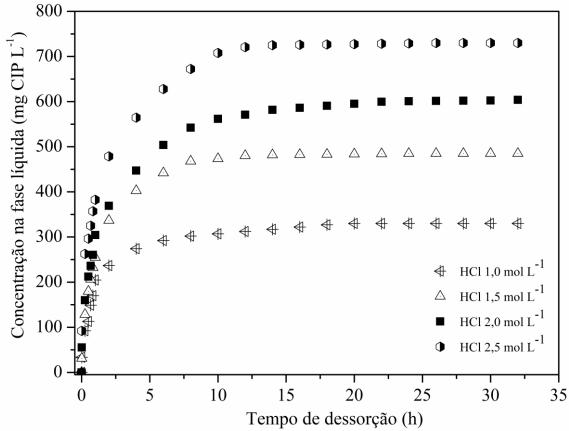


Figura 6.4. Cinéticas de dessorção em sistema fechado e batelada. (Condições experimentais: Soluções eluentes de HCl de 1 a 2,5 mol L⁻¹, T=30 °C, $q_{sat}=486\ mg\ g^{-1}$).

Além disso, foram determinados alguns parâmetros de desempenho cinético de dessorção (Tabela 6.4), como: tempo de equilíbrio (t_{eq}) taxa inicial de dessorção (TID) e eficiência de dessorção (η_d). É possível observar que η_d aumentou nas concentrações mais elevadas de eluente, devido à maior força motriz proporcionada pela maior concentração de íons H+. Avaliando TIDs de cada condição $\left(\frac{dC}{dt}\Big|_{t=0}\right)$, que são parâmetros importantes considerando a viabilidade do processo em um modo de operação em fluxo contínuo, pode-se notar que a taxa foi maior nas mais altas concentrações molares do eluente. Cabe ressaltar que a concentração inicial de CIP na fase sólida (q_{sat}) foi a mesma para todos os testes realizados. Nesse sentido, considerando principalmente TID e η_d , pode-se afirmar que o resultado de dessorção mais eficiente foi obtido utilizando-se a maior concentração de eluente (HCI 2,5 mol L-1).

abela 0.4. Dessorç	ao de Cil da	Tesina 500	OSOFT EITI SISTE	na recna	do e batelada.
Concentração do eluente HCl (mol L ⁻¹)	q_{sat} (mg g ⁻¹)	q_{deq} (mg g ⁻¹)	TID (mg L ⁻¹ h ⁻¹)	t _{eqd} * (h)	η _d (%)
1		314	348	8	40
1,5	486	216	510	9	59
2	400	141	618	10	73
2,5		62	1668	12	88

Tabela 6.4. Dessorção de CIP da resina SGC650H em sistema fechado e batelada.

6.3.2 Cinética de adsorção em sistema fechado e batelada

Para avaliar a possibilidade de reutilização da resina após o tratamento ácido, foram realizados experimentos de adsorção para a resina virgem e todas as condições de resina tratada. Analogamente ao que foi observado nos testes de dessorção, a taxa de adsorção (TA) também foi alta no estágio inicial e reduziu à medida que o processo se aproximou do equilíbrio (Figura 6.5). No entanto, o gradiente de concentração entre as fases foi produzido por outras condições iniciais (sítios vazios e $C_{CIP}(0) = 100 \ mg \ L^{-1}$). Assim, a transferência de massa ocorreu na direção oposta em relação à dessorção.

Analisando os resultados apresentados na Figura 6.5, pode-se perceber que a capacidade de adsorção (q_{eq}) não foi reduzida pelo tratamento ácido dentro da faixa de concentração testada. A remoção de CIP proporcionada por RT₁ a RT_{2,5} foi, em vez disso, expressivamente maior em comparação com a RV, melhorando assim a eficiência de adsorção. Isso pode ser explicado pelo fato de que o tratamento ácido possivelmente promoveu uma regeneração da resina, no sentido de que mais íons H⁺ estavam disponíveis na resina após o tratamento, melhorando assim a troca iônica entre a resina e a CIP. Por outro lado, no caso da RT₃, que foi a maior concentração de eluente utilizada para o tratamento da resina (HCl 3 mol L⁻¹), q_{eq} foi menor em comparação às demais concentrações de RT e próximo ao da RV. Sugere-se que nesta concentração elevada de HCl (9,28% v/v), que está acima da faixa de concentração de eluente indicada pelo fabricante da resina (Purolite, 2018), a superfície da resina tenha sido

^{*}O tempo de equilíbrio foi considerado como o tempo no qual TD ≤ 4 mg L-1 h-1.

excessivamente carregada, levando à repulsão eletrostática das moléculas de CIP, reduzindo, assim, a troca com os íons H⁺ da resina.

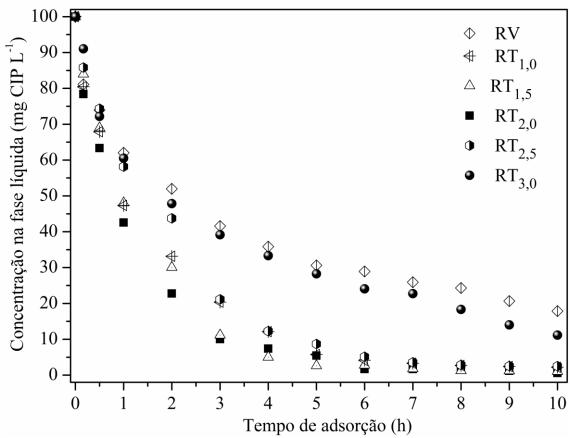


Figura 6.5. Cinéticas de adsorção com resina virgem (RV) e resina submetida a tratamento com eluente ácido RT (RT₁ – RT₃). (Condições experimentais: T = 30 °C, $C_{0,CIP} = 100$ mg L^{-1} , tratamento ácido com soluções eluentes de HCl de 1 a 3 mol L^{-1}).

Além disso, de acordo com os resultados de FTIR discutidos anteriormente na seção 6.1.3, alterações na matriz polimérica, bem como nos grupos funcionais da resina, podem ter sido causadas pelo meio ácido forte ao qual a RT foi submetida. Embora seja necessária uma avaliação mais profunda acerca do mecanismo do processo, pode-se concluir que a capacidade de remoção de CIP da resina SGC650H foi favorecida pelo tratamento ácido com concentrações de HCI de até 2 mol L-1, as quais promoveram uma espécie de ativação do adsorvente, enquanto na concentração de 3 mol L-1, o meio excessivamente ácido levou à redução da capacidade de remoção, provavelmente relacionada à repulsão eletrostática devida ao excesso de cargas positivas na superfície da resina.

Para avaliar detalhadamente a cinética de adsorção de cada condição, foram calculados os seguintes parâmetros de desempenho: taxa inicial de adsorção (TIA), tempos de equilíbrio de adsorção ($t_{eq,a}$), concentrações de equilíbrio na fase sólida (q_{eq}) e eficiências de adsorção (η_a). Com base na TIA $\left(\frac{dq}{dt}\Big|_{t=0}\right)$ e no $t_{eq,a}$ obtidos para todas as condições da resina, pode-se perceber que RT_{1.5} e RT₂ apresentaram o comportamento cinético mais favorável (ver Figura A.2 e Tabela 6.5).

Tabela 6.5. Adsorção de CIP da resina SGC650H em sistema fechado e batelada.

Concentração do eluente HCI (mol L ⁻¹)	C ₀ (mg L ⁻¹)	<i>q_{eq}</i> (mg g⁻¹)	TIA (mg g ⁻¹ h ⁻¹)	$\left(t_{eqa} ight)^{*}$ (h)	η _α (%)
0 (Resina virgem)		410	104	8	79
1		489	170	5	94
1,5	400	495	274	5	95
2	100	497	303	6	95
2,5		488	137	7	93
3		444	144	9	85

*Amostras foram coletadas até o estado de pseudo-equilíbrio, definido no tempo em que $TA \le 4 \text{ mg g}^{-1} \text{ h}^{-1}$.

Como mencionado anteriormente, a viabilidade de aplicação dos ciclos de adsorção/dessorção, depende de um eluente que contemple tanto a alta eficiência de dessorção quanto a alta capacidade de adsorção após a dessorção. Com base nos parâmetros cinéticos de dessorção e adsorção obtidos, foi possível observar que a concentração de HCl 2 mol L-1 poderia ser empregada para o estudo de ciclos de adsorção e dessorção, uma vez que proporcionou uma remoção eficiente da CIP da resina (TID = 618 mg L-1 h -1, η_d = 73% - ver Tabela 6.4) sem comprometer a capacidade da resina (TIA = 303 mg g-1 h-1, η_a = 95% - ver Tabela 6.5). Por essa razão, essa concentração foi aplicada no presente trabalho para obter os dados de equilíbrio em SFB, a fim de dar suporte à modelagem matemática dos dados experimentais cinéticos de dessorção.

6.4 Equilíbrio de dessorção – experimental e modelagem

Os dados de equilíbrio do processo de dessorção de CIP da resina SGC650H foram obtidos em SFB, usando como eluente HCl na concentração molar de 2 mol L-1. No estudo preliminar de Sausen et al. (2018), no qual foi investigada a etapa de adsorção para o mesmo sistema CIP - resina SGC650H, foi verificado um comportamento extremamente favorável da isoterma de adsorção, mesmo em baixas concentrações de CIP. Sugeriu-se que possa ocorrer a formação de agregados durante a adsorção, embora o melhor ajuste tenha sido alcançado pela isoterma de Langmuir, a qual considera a adsorção em monocamada e ausência de interação entre os sítios do adsorvente. Essa conclusão foi baseada no contraste entre os baixos valores de área superficial e volume de poros (0,9 m² g⁻¹ e 1,5×10⁻³ cm³ g⁻¹, respectivamente) e a alta capacidade apresentada pela resina (510,64 mg g-1, indicando que uma adsorção exclusivamente em monocamada seria improvável. Ademais, o tipo de isoterma observado no trabalho citado (tipo H2 – "isoterma de alta afinidade") é um caso especial da curva L, atribuído comumente à adsorção de macromoléculas como micelas iônicas ou moléculas poliméricas (GILES et al., 1960).

Analisando os dados de equilíbrio de dessorção de CIP da resina SGC650H apresentados na Figura 6.6, em conjunto com os parâmetros estimados pelos modelos de equilíbrio testados (Tabela 6.6), pode-se perceber que os modelos de Langmuir e BET apresentaram os melhores ajustes para os dados experimentais de equilíbrio, levando em consideração os parâmetros estatísticos (R^2 , F_{OBJ} , AICc). Além disso, o formato de isoterma demonstra um padrão próximo a L1 (Giles *et al.*, 1960), diferentemente do obtido por Sausen *et al.* (2018) para a adsorção do mesmo sistema. Deve-se destacar, no entanto, a grande diferença da condição de pH para a adsorção e a dessorção. Na dessorção, o pH foi extremamente ácido (pH < 0), devido às soluções de eluente empregadas, enquanto no processo de adsorção o pH utilizado foi mais moderado (pH = 5).

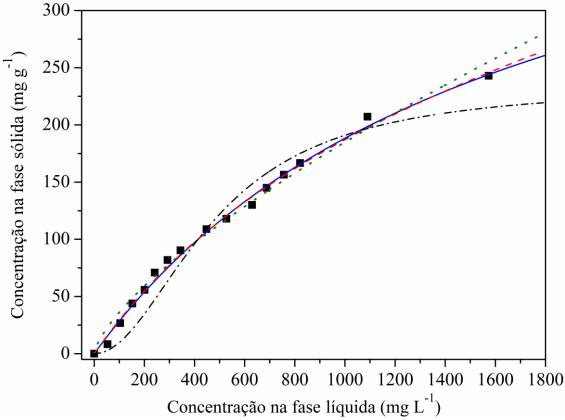


Figura 6.6. Ajustes dos modelos aos dados experimentais de equilíbrio de dessorção. (Condições experimentais: eluente HCl 2 mol L⁻¹, T=30 °C, $q_{sat}=486~mg~g⁻¹$, ■ Dados experimentais; — Langmuir; — — BET; … Freundlich; $-\cdot$ —Sigmoidal Langmuir).

Tabela 6.6. Parâmetros estimados a partir de dados de equilíbrio.

Modelo de equilíbrio	Parâmetros	Valores estimados
	q_{max} (mg g ⁻¹)	503,36
	K (L mg ⁻¹)	5,98×10 ⁻⁴
Langmuir	F_{OBI}	7,79×10 ⁻³
	r^2	0,9969
	AICc	-122,845
	q_{max} (mg g ⁻¹)	352,61
	K_s (L mg ⁻¹)	8,90×10 ⁻⁴
BET	K_L (L mg ⁻¹)	7,56×10 ⁻⁵
BEI	F_{OBJ}	7,58×10 ⁻³
	r^2	0,9970
	AICc	-119,837
	K_f (mg g ⁻¹) (L mg ⁻¹) ⁿ	1,37
	n	7,10×10 ⁻¹
Freundlich	F_{OBJ}	1,38×10 ⁻²
	r^2	0,9948
	AICc	-113,190
	q_{max} (mg g ⁻¹)	235,27
	K_{LS} (L mg ⁻¹)	-4,46×10 ³
Langmuir Sigmoidal	S (mg $L^{\text{-1}}$)	-1,04×10 ⁹
Langinun Siginoldar	F_{OBJ}	7,41×10 ⁻²
	r^2	0,9764
	AICc	-84,549

Pela análise da isoterma de dessorção (Figura 6.6), pode-se observar que mesmo as concentrações mais baixas na fase sólida correspondem a concentrações em solução que provavelmente superam a região da monocamada. Portanto, esse comportamento é, de forma análoga, atribuído à "adsorção em multicamada" pela formação de agregados a uma determinada concentração na fase líquida, como previamente relatado em outros estudos (FIORENTIN et al., 2010; NEVES et al., 2017; SCHEUFELE et al., 2016). No entanto, sugere-se que, diferentemente da adsorção de gases, não houve realmente a formação de multicamadas durante a saturação da resina, mas sim pseudomulticamadas, nas quais as moléculas de CIP foram sendo empilhadas sequencialmente em uma mesma camada. Esse fenômeno explicaria o fato de que tanto os modelos de equilíbrio de Langmuir quanto o de BET demonstraram ajustes semelhantes aos dados experimentais de equilíbrio (vide parâmetros da Tabela 6.6). Cabe ressaltar que a isoterma BET se reduz à isoterma de Langmuir (SCHEUFELE et al., 2016).

Além disso, quando as moléculas de CIP foram removidas pelo eluente, altas concentrações foram transferidas do sólido para a fase líquida, o que foi impulsionado pelo alto gradiente de concentração entre as fases e maximizado pela força iônica do ácido. Nesse sentido, pode-se notar que a solução do eluente promoveu uma alta remoção de CIP, mesmo em baixas concentrações na fase sólida, resultando em uma isoterma de dessorção favorável.

No estudo de Wang et al. (2017), foi observado um comportamento atípico de adsorção e dessorção entre partículas de poliestireno (por exemplo, resina SGC650H) e produtos farmacêuticos, tais como CIP. Ao invés da visão convencional, segundo a qual uma interação de adsorção mais fraca levaria a um comportamento de dessorção mais favorável, os autores concluíram que interações fortes entre microesferas de poliestireno e compostos farmacêuticos resultaram em um comportamento de dessorção favorável, independente da estrutura do fármaco e do solvente, enquanto as interações intermoleculares das pontes de hidrogênio entre o poliestireno e o fármaco desempenham um papel fundamental na determinação do comportamento de adsorção e dessorção. Esse comportamento específico de adsorção/dessorção pode ser atribuído às propriedades físico-químicas únicas das partículas de poliestireno, uma vez que

resultados diferentes foram observados empregando-se outros materiais, como óxidos de metais e estruturas de metais e orgânicos (*MOF*s).

Entretanto, com vistas à possibilidade de aplicação do processo de dessorção do sistema CIP-resina SGC650H, uma cinética de dessorção favorável deve ser alcançada. Por esta razão e com o objetivo de investigar a validade dos dados experimentais de equilíbrio obtidos, também foi realizada uma análise cinética (experimental e modelagem), em que as isotermas de Langmuir e BET foram consideradas devido ao seu desempenho semelhante na descrição da relação de equilíbrio entre as fases do sistema.

6.5 Modelagem matemática da cinética de dessorção

Para a construção de um modelo matemático robusto e confiável que pudesse prever a dinâmica da dessorção em coluna de leito fixo, foi realizada a modelagem matemática dos dados experimentais obtidos em SFB. Os parâmetros cinéticos e de transferência de massa foram estimados pelo ajuste aos dados experimentais cinéticos.

6.5.1 Dessorção em sistema fechado e batelada

Com base nos perfis dos modelos (Figura 6.7) e nos valores dos parâmetros estatísticos (R^2 , FO e AICc - Tabela 6.7), conclui-se que o modelo MDFE_{Lang} foi o que melhor descreveu a cinética de dessorção de CIP da resina SGC650H.

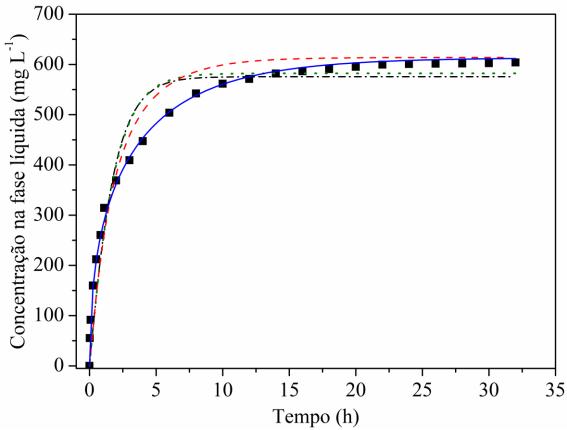


Figura 6.7. Ajustes dos modelos cinéticos aos dados experimentais de dessorção em sistema fechado e batelada. (Condições experimentais: eluente HCl 2 mol L⁻¹, T=30 °C, $q_{sat}=486~mg~g^{-1}$, \blacksquare Dados experimentais; — MDFE_{Lang}; — — MDFE_{BET}; … MDM_{mono}; — — MDM_{multi}).

Além disso, os resultados da modelagem cinética levam às seguintes conclusões:

(i) a difusão externa foi a etapa limitante do processo de dessorção, embora deva ser evidenciado que a etapa de controle de um processo de transferência de massa é extremamente dependente das condições operacionais, bem como do sistema adsorvente-adsorbato [8,9]. Assim, alterando qualquer condição operacional, como o nível de agitação ou a vazão volumétrico (para o modo de operação da coluna de leito fixo), as condições hidrodinâmicas podem ser alteradas. Consequentemente, a espessura da camada limite poderia ser reduzida, possivelmente levando a uma situação em que a difusão externa não seria preponderante para a dinâmica de transferência de massa. Ainda, com base nos dados de equilíbrio, devido às expressivas concentrações de CIP adsorvidas, a dessorção por

grandes agregados moleculares corrobora com este comportamento cinético, uma vez que a difusão de espécies grandes em filmes estagnados é bastante lenta. De fato, o etapa controladora da taxa observada por Sausen *et al.* (2018) para o processo de adsorção do mesmo sistema (CIP-resina SGC650H), foi a etapa adsorção nos sítios, confirmando que mudanças nas condições de operação podem levar a alterações nos mecanismos de transferência de massa;

(ii) o modelo cinético MDFE_{Lang} confirma que a relação de equilíbrio pode ser adequadamente descrita pela isoterma de Langmuir. No entanto, deve ser evidenciado que algumas das suposições do modelo de Langmuir (por exemplo, adsorção em monocamada na superfície homogênea; sem interação entre as moléculas adsorvidas) devem ser abordadas com maior cautela. Deve-se destacar que a isoterma de Langmuir foi originalmente proposta para sistemas em fase gasosa, especialmente soluções não ideais onde várias interações intermoleculares podem ocorrer, como ligações-H e forças eletrostáticas [10,11]. Portanto, como discutido anteriormente na seção 6.4, as hipóteses de perfil de monocamada e ausência de interações entre moléculas do adsorbato são bastante improváveis para este sistema, devido à possibilidade de adsorção/dessorção de agregados de CIP.

Tabela 6.7. Parâmetros estimados pelos modelos cinéticos.

Modelo Cinético	Parâmetros estimados	Valores
	k_d (L mg ⁻¹ h ⁻¹)	3,94×10 ⁻¹
MDM _{Lang}	F_{OBJ}	2,24×10 ⁻¹
	R^2	0,9815
	AICc	-221,7497
	k_{ds} (L mg ⁻¹ h ⁻¹)	3,40 ×10 ⁻¹
N4DN4	k_{dl} (L mg ⁻¹ h ⁻¹)	1,01×10 ⁻¹
MDM _{BET}	F_{OBJ}	2,28×10 ⁻¹
	R^2	0,9799
	AICc	-218,6379
	k_f ($h^{ extsf{-}1}$)	25,7426
MDFE	F_{OBJ}	1,45×10 ⁻²
(Langmuir)	R^2	0,9990
	AICc	-339,4873
	k_f (h ⁻¹)	48,8479
MDFE	F_{OBJ}	2,09 ×10 ⁻¹
(BET)	R^2	0,9913
	AICc	-224,7534

Parâmetros dos modelos de equilíbrio inseridos nos modelos cinéticos: MDM $_{\mathrm{Mono}}$ (q_{max} e K); MDM $_{\mathrm{Multi}}$ (q_{max} , K_S e K_L); MDFE $_{\mathrm{Lang}}$ (q_{max} e K); MDFE $_{\mathrm{BET}}$ (q_{max} , K_S e K_L).

6.5.2 Dessorção em coluna de leito fixo

Com o objetivo de evitar extensa experimentação e validar um modelo matemático preditivo, testes de dessorção em coluna de leito fixo foram realizadas somente com a concentração de eluente de HCl 2 mol L⁻¹, que foi a melhor condição alcançada em SFB considerando conjuntamente os resultados dos testes de dessorção e adsorção. Devido à maior força motriz fornecida pela técnica de coluna de leito fixo, a eficiência de dessorção para este sistema (η_d = 85%) foi maior em comparação com o processo em SFB (η_d = 73% - ver Tabela 6.4).

Na Figura 6.8, o comportamento cinético da dessorção em coluna de leito fixo juntamente com a modelagem matemática dos dados experimentais são apresentados. De forma análoga ao observado em SFB, a TD foi alta no estágio inicial. No entanto, a técnica de coluna de leito fixo proporciona um fluxo contínuo. Por isso, um pico de concentração acentuado é nitidamente observado

no estágio inicial do processo de dessorção (5 min), quando os sítios de resina ainda são amplamente ocupados e a transferência de massa é alta. À medida que o processo se aproximou do equilíbrio, a TD reduziu expressivamente (após 4 h).

A modelagem matemática da coluna de leito fixo foi realizada considerando a difusão no filme externo (MDFE_{Lang}) como etapa limitante do processo. Neste procedimento, o parâmetro cinético de transferência de massa ($k_f = 25,74 \text{ h}^{-1}$) bem como os parâmetros de equilíbrio ($q_{max} = 503,36 \text{ mg g}^{-1} \text{ e}$ $K = 5,98 \times 10^{-4} \text{ L mg}^{-1}$), estimados a partir do SFB, foram utilizados para simular o comportamento de dessorção em coluna de leito fixo.

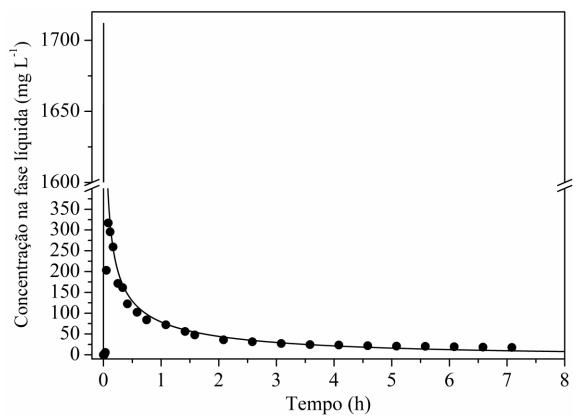


Figura 6.8. Ajuste do modelo cinético aos dados experimentais de dessorção em coluna de leito fixo. (Condições experimentais: eluente HCl 2 mol L⁻¹; $q_{sat} = 486 \ mg \ g$; $T = 30 \ ^{\circ}$ C; $Q = 0.0038 \ L \ min^{-1}$; • Dados experimentais — Modelo Matemático MDFE_{Lang}.

A partir da análise da Figura 6.8, nota-se que o modelo cinético foi capaz de descrever bem o comportamento dos dados experimentais de dessorção em coluna de leito fixo, embora o modelo não tenha sido capaz de predizer o valor máximo do pico de dessorção, o que se deve ao fato que na fase inicial a taxa de dessorção é alta e, consequentemente, o ponto de máximo da curva é

dificilmente determinado experimentalmente. Apesar disso, podem ser observados perfis semelhantes para os dados experimentais e para a curva do modelo. A boa concordância entre as curvas experimentais e as simuladas é evidenciada pela pequena variação nos valores dos parâmetros obtidos experimentalmente e pelo modelo, como: a quantidade removida da resina no equilíbrio ($q_{exp} = 413 \text{ mg g}^{-1} \text{ e } q_{mod} = 470 \text{ mg g}^{-1}$) e as eficiências de dessorção ($\eta_{d,exp} = 85\% \text{ e } \eta_{d,mod} = 97\%$).

Deve-se ressaltar, no entanto, que a simulação do processo em coluna de leito fixo foi realizada empregando os parâmetros obtidos separadamente em SFB. Portanto, os parâmetros não foram ajustados para esses dados, mas sim determinados a partir de experimentos independentes (diferentes modos operacionais), o que evidenciou a capacidade preditiva e a robustez do modelo proposto e confirmou a validade dos parâmetros estimados.

Para avaliar o mecanismo de transferência de massa no coluna de leito fixo, controlado pela difusão externa, o número de Reynolds para meio poroso (leito fixo) foi calculado pela aplicação da amplamente conhecida equação de Ergun, para as condições operacionais deste sistema. O valor do número de Reynolds no leito fixo foi $Re^* = 3,5$, o que remete a fluxo foi laminar ($i.e.Re^* < 10$). Portanto, considerando o regime de fluxo, a difusão externa é esperada como etapa controladora da taxa de dessorção, uma vez que as forças viscosas são preponderantes sobre as inertes e a transferência de massa é principalmente governada por mecanismos de transporte molecular (difusional) e não convectivos.

Portanto, levando em conta que são poucos os relatos da literatura sobre a modelagem fenomenológica da cinética e de equilíbrio dessorção na fase líquida (Bourneuf et al., 2016, Bashiri et al., 2017, Mazur et al., 2017), juntamente com o fato de que o modelo apresentou excelente capacidade preditiva, podese afirmar que o modelo poderia ser empregado no projeto ou ampliação do processo em escala industrial. Além disso, os parâmetros de dessorção obtidos no presente trabalho, juntamente com os parâmetros de adsorção obtidos por Sausen et al. (2018), podem ser empregados na simulação de ciclos de adsorção/dessorção visando a regeneração do adsorvente.

6.6 Ciclos de adsorção e dessorção – Experimental e modelagem

Os ciclos de adsorção e dessorção foram testados em coluna de leito fixo, usando como soluções de alimentação: soluções de CIP ($C_{0,CIP}=100\ mg\ L$ – etapa de adsorção); e eluente ácido (HCl 2 mol L⁻¹ – etapa de dessorção). Nesta seção, são apresentados os resultados experimentais e da modelagem dos ciclos.

6.6.1 Testes preliminares

Com base nos resultados obtidos em SFB, nos quais após o tratamento ácido com HCl 2 mol L-1 a capacidade do adsorvente aumentou, definiu-se como teste preliminar dos ciclos que a primeira etapa de adsorção fosse testada com resina virgem (RV) e com resina tratada com HCl 2 mol L-1 (RT₂). O tratamento ocorreu na própria coluna de leito fixo da seguinte maneira: primeiramente, resina virgem foi empacotada na coluna; depois, solução eluente de HCl 2 mol L-1 foi alimentada à coluna por 7 horas (tempo experimental da etapa de dessorção dos ciclos); por fim, a solução de CIP foi alimentada à coluna para o início da etapa de adsorção do ciclo.

Analisando a Figura 6.9, é possível perceber uma considerável alteração de capacidade máxima da resina entre a RV e a RT ($q_{satRV} = 218 \text{ mg g}^{-1}$ e $q_{satRT} = 524 \text{ mg g}^{-1}$, respectivamente). O leito formado pela RV atingiu a ruptura logo após o início do processo (< 5 min), enquanto que no leito composto por RT₂, a protonação causada pelo tratamento ácido proporcionou uma expressiva melhora no comportamento da curva de ruptura, estando de acordo com os resultados obtidos em SFB. Dessa forma, definiu-se a adsorção com resina previamente tratada em coluna de leito fixo com HCl 2 mol L-1 como a etapa inicial do primeiro ciclo experimental. O mesmo se aplica à modelagem matemática da etapa de adsorção dos ciclos.

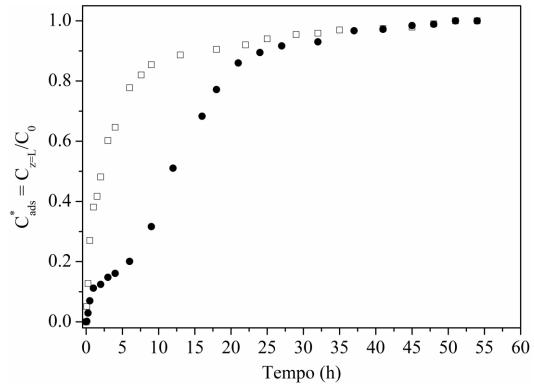


Figura 6.9. Curvas de ruptura dos testes preliminares de adsorção dos ciclos. (Condições experimentais: $H_L = 1~cm,~Q = 0,002~L~\text{min}^{\text{-}1},~T = 30~^{\circ}\text{C},~C_{0,CIP} = 100~mg~L^{\text{-}1},~\Box$ Resina SGC650H virgem; • Resina SGC650H tratada com eluente HCl 2 mol L⁻¹).

No entanto, é importante destacar que a resina virgem apresenta excelente capacidade de remoção de CIP, considerando os resultados obtidos por Sausen *et al.* (2018) e no presente trabalho (ver seção 6.2), e que os resultados acima mencionados foram obtidos em condições de altura do leito e vazão readequadas (ver seção 4.8), de forma a possibilitar a validação experimental dos modelos matemáticos aplicados para os ciclos.

6.6.2 Resultados experimentais dos ciclos de adsorção/dessorção

Após definir pela realização do tratamento da resina para a etapa de adsorção do primeiro ciclo, os ciclos completos (compreendendo as etapas de adsorção e dessorção) foram conduzidos. Foi possível observar que não houve mudança significativa na capacidade da resina nos três primeiros ciclos, considerando que a capacidade da resina se manteve dentro do desvio padrão de todas as curvas de ruptura experimentais ($q_{sat} = 486 \pm 41 \ mg \ g^{-1}$), com

valores de: $q_{sat1} = 524 \ mg \ g^{-1}$, $q_{sat2} = 447 \ mg \ g^{-1}$ e $q_{sat3} = 465 \ mg \ g^{-1}$ para as etapas de adsorção do primeiro, segundo e terceiro ciclos, respectivamente.

No quarto ciclo, no entanto, foi observada uma considerável diminuição da remoção de CIP, que pode ser justificada pelo tempo de contato da resina com os eluentes ácidos das três etapas anteriores de dessorção e da ativação (aprox. 28 h), além da possibilidade de formação de caminhos preferenciais e da desativação da resina, considerando que o tempo total de trabalho ao qual o leito já havia sido submetido no início do quarto ciclo era de aproximadamente 200 h (tratamento ácido/ativação, adsorção, dessorção e lavagens da resina - ver Figura 6.10). A capacidade da resina calculada experimentalmente nesse ciclo foi de $q_{sat4} = 283 \ mg \ g^{-1}$, o que representa em torno 60% da capacidade dos três primeiros ciclos.

Ainda, com a finalidade de confirmar a redução da remoção de CIP a partir do quarto ciclo, a etapa inicial (5 h de processo) de um quinto ciclo foi realizada. Observou-se que a curva de ruptura apresentava comportamento similar ao da curva de ruptura do ciclo anterior até o tempo estudado, confirmando a perda de capacidade da resina (ver etapa de adsorção do ciclo 5 na Figura 6.10).

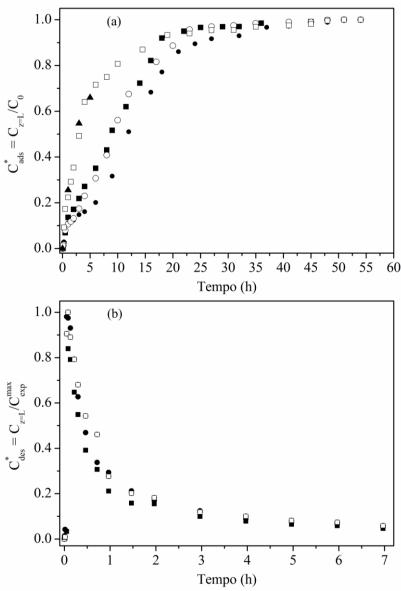


Figura 6.10. Resultados experimentais dos ciclos. (Condições experimentais: $T=30\,^{\circ}\text{C}$; $H_L=1\,cm$; a) Adsorção - $Q=0.002\,L\,\text{min}^{-1}$, $C_{0,CIP}=100\,mg\,L^{-1}$, b) Dessorção - eluente HCl 2 mol L¹; $q_{sat}=486\pm41\,mg\,g^{-1}$; $Q=0.0038\,L\,\text{min}^{-1}$; • Ciclo 1; ■ Ciclo 2; \circ Ciclo 3; \Box Ciclo 4; ▲ Etapa de adsorção do ciclo 5).

6.6.3 Modelagem da etapa de adsorção dos ciclos

De acordo com o descrito na seção 5.5, o modelo proposto por Sausen *et al.* (2018) foi empregado para descrever a etapa de adsorção dos três ciclos contemplados pela modelagem matemática, considerando, porém, dois casos distintos. No caso I, realizou-se apenas a simulação com base nos parâmetros ótimos obtidos no trabalho citado, que são: $K = 1,93 \text{ L mg}^{-1}$, $q_{max} = 510,64 \text{ mg}$ g^{-1} e $k_a = 4,91 \times 10^{-5} \text{ L mg}^{-1}$ min⁻¹. No caso II, houve ajuste adicional do parâmetro

cinético (k_a) aos dados experimentais da etapa de adsorção dos ciclos. As curvas experimentais e simuladas (Casos I e II) são apresentados na Figura 6.11.

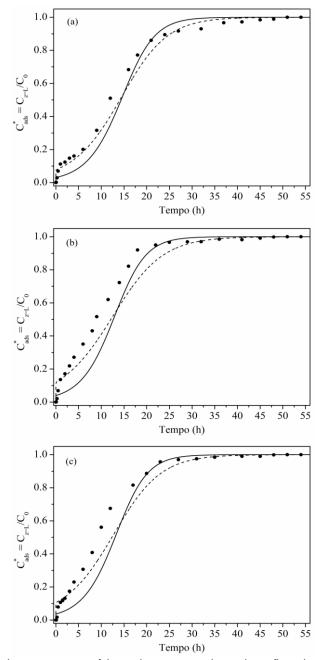


Figura 6.11. Modelagem matemática da etapa de adsorção dos ciclos. (Condições experimentais: $H_L = 1 \ cm, \ Q = 0,002 \ L$ min⁻¹, $T = 30 \ ^{\circ}\text{C}, \ C_{0,CIP} = 100 \ mg \ L^{-1}$, (a) etapa de adsorção do ciclo 1; (b) etapa de adsorção do ciclo 2; (c) etapa de adsorção do ciclo 3; • Dados experimentais; — Modelo sem ajuste de parâmetros (caso I), - - - Modelo com ajuste do parâmetro k_a (caso II);

Percebe-se que embora o modelo sem ajuste descreva bem os dados experimentais, com coeficiente de correlação médio para os três ciclos de

 $(R_{med}^2 = 0.9846)$, ele não é capaz de prever a ruptura, que ocorre logo no início do processo em virtude da restrita altura do leito. Por isso, o ajuste do parâmetro k_a foi mantido para a modelagem da etapa de adsorção dos ciclos completos, considerando também que os valores dos parâmetros EQM e R^2 foram ainda melhores para o caso II, conforme apresentado na Tabela 6.8.

Tabela 6.8. Parâmetros de avaliação da qualidade do modelo nos dois casos estudados.

Condição do modelo de adsorção	Parâmetros	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3
	EQM	9,52×10 ⁻²	2,97×10 ⁻¹	2,48×10 ⁻¹
Caso I	R^2	0,9930	0,9793	0,9815
	k_a *(L mg ⁻¹ min ⁻¹)	4,91×10 ⁻⁵	4,91×10 ⁻⁵	4,91×10 ⁻⁵
	EQM	4,92×10 ⁻²	1,85×10 ⁻¹	1,24×10 ⁻¹
Caso II	R^2	0,9937	0,9797	0,9859
	k_a (L mg ⁻¹ min ⁻¹)	3,42×10 ⁻⁵	3,01×10 ⁻⁵	3,32×10 ⁻⁵

Caso I (sem ajuste de parâmetros); Caso II (com ajuste do parâmetro k_a . *Parâmetro ótimo obtido por Sausen *et al* (2018).

6.6.4 Modelagem matemática dos ciclos de adsorção e dessorção

Na Figura 6.12 são apresentadas as curvas experimentais e do modelo para os ciclos completos, onde a primeira etapa corresponde à curva de ruptura (adsorção) e a segunda à regeneração da resina (dessorção). É importante mencionar que antes do início de cada etapa de adsorção a resina era lavada até neutralizar o pH da superfície da resina e retirar a solução de HCl 2 mol L-1 das mangueiras de alimentação, uma vez que as etapas de regeneração tornavam o leito extremamente ácido (pH < 0), e os parâmetros empregados para a etapa de adsorção foram otimizados em pH 5 (Sausen et al., 2018). O processo de lavagem ocorreu na própria coluna com água destilada, até que o pH na saída fosse igual ao da solução de alimentação (aproximadamente 2 h). Antes de cada etapa de dessorção também era realizada uma lavagem para retirar excessos de solução de CIP das mangueiras, por aproximadamente 0,5 h.

Embora uma redução do coeficiente de transferência de massa fosse esperada ao longo dos ciclos, em função da possível desativação da resina e do desgaste do leito pelo longo tempo de processo, não foi possível verificar uma

tendência, seja de aumento ou diminuição, do parâmetro ajustado nas três etapas de adsorção contempladas pela modelagem (seção 6.6.3). Por essa razão, definiu-se um valor médio de k_a ($k_{amed}=3,25\times10^{-5}$ L mg⁻¹ min⁻¹) a ser aplicado na modelagem dos ciclos completos apresentada nesta seção.

Além disso, a modelagem da etapa de dessorção foi realizada com base nos parâmetros estimados em SFB, sem ajuste de parâmetros, conforme previamente apresentado na seção 6.5.2. Os modelos e os parâmetros empregados para cada etapa dos ciclos são apresentados na Tabela 6.9.

Tabela 6.9. Modelos e parâmetros da modelagem dos ciclos de adsorção/dessorção.

Etapa	Modelo	Parâmetros estimados anteriormente	Parâmetro ajustado para os ciclos
Adsorção	Adsorção nos	$q_{max} = 510,64 \text{ mg g}^{-1} e K$	$k_{amed} = 3,25 \times 10^{-5} L$
Adsorção	sítios	= 1,93 L mg ⁻¹	mg ⁻¹ min ⁻¹
	Difusão no	q_{max} = 503,3556 mg g ⁻¹ e	
Dessorção	filme externo	$K = 5,98 \times 10^{-4} \mathrm{L \ mg^{-1}} \;\mathrm{e} \; k_f$	-
	(MDFE _{Lang})	$=25,7426 h^{-1}$	

Etapa de adsorção: modelo e parâmetros estimados anteriormente (Sausen et al., 2018), k_{amed} ajustado no presente trabalho em coluna de leito fixo. Etapa de dessorção: Modelo e parâmetros estimados anteriormente em sistema fechado e batelada no presente trabalho (seção 6.5).

Em relação à modelagem dos ciclos completos, percebeu-se que o ajuste do modelo aos dados experimentais na etapa de adsorção melhorou levemente empregando o parâmetro k_{amed} ao invés de um parâmetro diferente para cada ciclo, com valores de R^2 de 0,9934, 0,9804 e 0,9845, para os ciclos 1, 2 e 3, respectivamente. Para a etapa de dessorção, o modelo demonstrou boa capacidade de prever o comportamento da dessorção, apesar da discrepância no estágio inicial do processo, que é atribuída à limitação experimental, conforme discutido anteriormente na seção 6.5.2. A qualidade do modelo é evidenciada, além da similaridade das curvas experimentais e simuladas, pelo baixo desvio médio entre as quantidades de CIP removidas no três ciclos calculadas experimentalmente (q_{exp}) e pelo modelo (q_{mod}) , que foi de $desv_{med} = 7,55$ %.

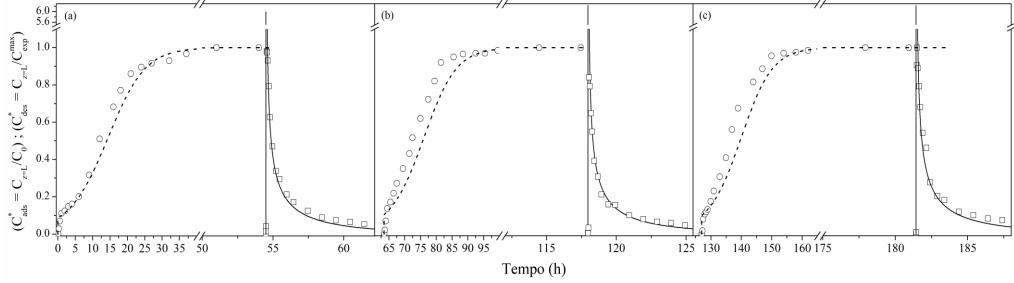


Figura 6.12. Ciclos de adsorção/dessorção: experimental e modelagem. (Condições experimentais: T=30 °C; $H_L=1$ cm; Adsorção - Q=0,002 L min⁻¹, $C_{0,CIP}=100$ mg L⁻¹, Dessorção - eluente HCl 2 mol L⁻¹; $q_{sat}=486\pm41$ mg g⁻¹; Q=0,0038 L min⁻¹; a) Ciclo 1, b) Ciclo 2, c) Ciclo 3; Lavagens da resina pré-adsorção (62 – 64 h; 125 – 127 h); \circ Dados experimentais de adsorção; \Box Dados experimentais de dessorção; \Box Modelo de adsorção; \Box Modelo de dessorção.

De forma geral, considerando que houve apenas o ajuste do parâmetro k_a , a qual é justificada pela readequação das condições operacionais a fim de viabilizar a validação experimental, enquanto os outros parâmetros foram estimados em condições ou ainda sistemas operacionais distintos (dessorção em SFB), o modelo demonstrou excelente capacidade preditiva e robustez ao descrever satisfatoriamente os dados experimentais. Portanto, levando em conta que são poucos os relatos da literatura sobre modelagem fenomenológica cinética e de dessorção de equilíbrio na fase líquida (BASHIRI e JAVANMARDI, 2017; BOURNEUF $et\ al.$, 2016), o presente trabalho apresenta a importante contribuição de mostrar que a modelagem matemática poderia ser utilizada como uma ferramenta importante para a investigação de mecanismos de transferência de massa e para o aumento de escala de nível laboratorial ao nível industrial do processo de dessorção e de ciclos de adsorção/dessorção.

7 CONCLUSÃO

No presente trabalho, a dessorção de CIP da resina SGC650H foi avaliada aplicando-se um modelo matemático fenomenológico aos dados cinéticos e de equilíbrio de dessorção obtidos em sistema fechado e batelada (SFB). A partir da modelagem em SFB, um modelo matemático foi construído para prever o comportamento cinético de dessorção em coluna de leito fixo. Além disso, com o objetivo de investigar se os eluentes ácidos usados na dessorção afetariam a capacidade de adsorção da resina, visando a sua reutilização, ensaios de adsorção foram conduzidos com resina previamente tratada com estes eluentes (RT) e com resina virgem (RV). Testes de caracterização foram realizados para RT e RV para investigar possíveis alterações causadas pelos eluentes ácidos nas características morfológicas e químicas da resina, bem como na sua matriz polimérica e nos grupos funcionais. Por fim, a modelagem matemática de ciclos de adsorção/dessorção foi realizada e validada experimentalmente, com intuito de avaliar a reutilização da resina.

De maneira geral, as principais conclusões obtidas dos ensaios de caracterização foram: (i) a resina apresenta uma matriz polimérica de estireno reticulado com divinilbenzeno, além de ácidos sulfônicos como grupos funcionais; (ii) os tratamentos ácidos levaram a alterações na estrutura da resina, o que, dependendo da concentração de eluente, melhorou ou reduziu a eficiência de adsorção. Em relação aos resultados experimentais e de modelagem matemática do SFB e coluna de leito fixo, concluiu-se que: (iii) a concentração de HCl de 2 mol L⁻¹ proporcionou uma eficiente remoção de dessorção, além de melhorar expressivamente a capacidade de adsorção da resina e, assim, poderia ser aplicada para avaliar ciclos de adsorção / dessorção; (iv) a isoterma experimental de dessorção mostrou um comportamento extremamente favorável e foi adequadamente descrita pelos modelos de equilíbrio de Langmuir e BET; (v) a modelagem matemática dos dados cinéticos de dessorção obtidos em SFB, permitiu identificar a difusão externa como etapa limitante da taxa do processo de dessorção; (vi) um modelo matemático robusto e preditivo foi construído empregando parâmetros estimados separadamente em SFB e foi capaz de

descrever satisfatoriamente o processo de dessorção em coluna de leito fixo; (vii) a investigação dos ciclos de adsorção/dessorção levou à conclusão de que a resina SupergelTM SGC650H pode ser aplicada em três ciclos sem perder a capacidade de adsorção, além de que o modelo matemático proposto para os ciclos demonstrou capacidade preditiva e descreveu adequadamente os dados experimentais.

Em suma, com o presente trabalho foi possível identificar que as soluções de eluente de HCl poderiam ser eficientemente aplicadas à dessorção de CIP a partir da resina SGC650H sem prejudicar a capacidade de adsorção da resina. Além disso, o presente trabalho forneceu um modelo matemático robusto e preditivo do processo de dessorção e de ciclos de adsorção/dessorção, considerando parâmetros de equilíbrio, cinéticos e de transferência de massa, o qual poderia dar suporte ao projeto e à ampliação de escala de equipamentos industriais.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABBASIAN, M. et al. Preparation of Anion-Exchange Resin Based on Styrene-Divinylbenzene Copolymer Obtained by Suspension Polymerization Method. Polymer - Plastics Technology and Engineering, 2011.
- ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 10004**. Resíduos sólidos Classificação. Rio de Janeiro, 2004.
- AKSU, Z., GÖNEN, F. Biosorption of phenol by immoblized actived sludge in a continuos packed bed: prediction of breakthrough curves. Process Biochem., v. 50, p. 1-16, 2003.
- ALDOR, I., FOUREST, E., VOLESKY, B. **Desorption of cadmium from algal**The Canadian Journal of Chemical Engineering, v.73, n.4, p. 516-522, 1995.
- ANAND, V.; KANDARAPU, R.; GARG, S. lon Exchange Resins: Carrying Drug Delivery Forward. Drug Discovery Today, v. 6, n. 17, p. 905-914, 2001.
- 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.
- 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.
- 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.
- BANU, H. T.; MEENAKSHI, S. Synthesis of a novel quaternized form of melamine– formaldehyde resin for the removal of nitrate from water. Journal of Water Process Engineering, 2017.
- 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 côn Soluciones Catalíticas.** Madrid. Ciência y Tecnologia 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.
- BASHIRI, H.; HASSANI JAVANMARDI, A. A new rate equation for desorption at the solid/solution interface. Chemical Physics Letters, 2017.
- 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.
- BHATT, R. R.; SHAH, B. A. Sorption studies of heavy metal ions by salicylic acidformaldehyde-catechol terpolymeric resin: Isotherm, kinetic and thermodynamics. Arabian Journal of Chemistry, 2015.
- 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, C. 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, C. E. Estudo do processo de troca iônica do sistema multicomponente cobrezinco-sódio utilizando a resina Amberlite IR 120. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2009. 161 p. Tese (Doutorado).
- BORBA, C. E; SILVA, E. A.; SPOHR, S.; SANTOS, G. H. F.; GUIRARDELLO, R. **Application of the mass action law to describe ion exchange equilibrium in a fixed-bed column.**Chemical Engineering Journal, v.172 p.312–320, 2011.

- BORBA, Fernando H. et al. **Genotoxicity and by-products assessment in degradation and mineralization of Ciprofloxacin by UV/H2O2 process.** Journal of Environmental Chemical Engineering, [s. l.], v. 6, n. 6, p. 6979–6988, 2018. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.10.068
- BOURNEUF, S. et al. Desorption experiments and modeling of micropollutants on activated carbon in water phase: application to transient concentrations mitigation. International Journal of Environmental Science and Technology, [s. l.], v. 13, n. 1, p. 1–10, 2016.
- BUENO, F., BORBA, F. H., PELLENZ, L., SCHMITZ, M., GODOI, B., ESPINOZA-QUIÑONES, F. R., DE PAULI, A. R. MÓDENES, A. N. Degradation of ciprofloxacin by the Electrochemical Peroxidation process using stainless steel electrodes. Journal of Environmental Chemical Engineering, [s. l.], 2018.
- BRASIL, 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. CONAMA, 2005.
- BRASIL, 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, 2011.
- 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.
- BUENO, F.; BORBA, F. H.; PELLENZ. L.; SCHMITZ, M.; GODOI, B.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; DE PAULI, A. R.; Módenes, A. N. **Degradation of ciprofloxacin by the Electrochemical Peroxidation process using stainless steel electrodes**. Journal of Environmental Chemical Engineering, v.6, p.2855–2864, 2018.
- CALAMARI, D.; ZUCCATO, E.; CASTIGLIONI, S.; BAGNATI, R.; FANELLI, R. Strategic Survey of Therapeutic Drugs in the Rivers Po and Lambro in Northern Italy. **Environmental Science & Technology**, v. 37, p. 1241-1248, 2003.
- CASTIGLIONI, S.; BAGNATI, R.; FANELLI, R.; POMATI, F.; CALAMARI, D.; ZUCATO, E. Removal of Pharmaceuticals in Sewage Treatment Plants in Italy. **Environmental Science & Technology,** v. 40, p. 357-363, 2006.
- CIOPEC, M. et al. Studies regarding As(V) adsorption from underground water by Fe-XAD8-DEHPA impregnated resin. Equilibrium sorption and fixed-bed column tests. Molecules, 2014.
- COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. **Fundamentos de cromatografia.** Campinas, SP. Editora da UNICAMP, 2006. 452 p.
- COLTHUP, N. B. **Spectra-Structure Correlations in the Infra-Red Region.** Journal of the Optical Society of America, 1950.
- COSSICH E. S. Biossorção de cromo(III) pela biomassa de alga marinha Sargassum filipendula, Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2000. 147 p. Tese (Doutorado).
- COVELO, E. F.; VEGA, F. A.; ANDRÀDE, 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.
- D'ANGELO, E.; STARNES, D. Desorption kinetics of ciprofloxacin in municipal biosolids determined by diffusion gradient in thin films. Chemosphere, 2016.
- DAVIS, T. A., VOLESKY, B., VIEIRA, R. H. S. F. Sargassum seaweed as biosorbents for heavy metals. Water Research, v.34, pp. 4270-4278, 2000.
- 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.

- FENT, K.; WESTON, A. A.; CAMINADA, D. **Ecotoxicology of human pharmaceuticals.** Aquatic Toxicology, v. 76, n. 2 p. 122-159, 2006.
- GARCÍA-GALÁN, M. J.; ANFRUNS, A.; GONZALES-OLMOS, R.; RODRIGUEZ- MOZAC, S.; COMAS, J. Advanced oxidation of the antibiotic sulfapyridine by UV/H2O2: Characterization of its transformation products and ecotoxicological Implications. Chemosphere, v. 147, p. 451-459, 2016.
- GHOSH, S.; DHOLE K.; TRIPATHY, M. K.; KUMAR, R.; SHARMA, R.S. FTIR spectroscopy in the characterization of the mixture of nuclear grade cation and anion exchange resins. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, v. 304, n. 2, p. 917–923, 2015.
- 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.
- 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?ltemid=450&id=188&option=com_content &task=view>. Acesso em 20 de maio de 2018.
- 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. M. F. **Over the Adsorption in Solution.** The Journal of Physical Chemistry, [s. I.], 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, p. 921, 1993.
- 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.
- GHOSH, Satinath et al. FTIR spectroscopy in the characterization of the mixture of nuclear grade cation and anion exchange resins. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, [s. l.], v. 304, n. 2, p. 917–923, 2015.
- GIGER, W. Produits chimiques: facteurs de risque pour l'environnement et la santé. EAWAG news, v. 53, n. 1, p. 3-5, 2002.
- GILES, C. H. et al. 786. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. Journal of the Chemical Society (Resumed), [s. I.], 1960.
- 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.
- 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. J. Chem. Soc., 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.
- GOLET, E. M.; ALDER, A. C.; HARTMANN, A.; TERNES, T. A.; GIGER, W. Trace determination of fluoroquinolone antibacterial agents in urban wastewater by solid-phase extraction and liquid chromatography with fluorescence detection. **Analytical Chemistry**, v. 73 (15), p. 3632-3638, 2001.
- GUPTA, V. K.; SUHAS. **Application of low-cost adsorbents for dye removal a review.** Journal of Environmental Management, v. 90, p. 2313–2342, 2009.

- HAMSCHER G., SCZESNY S., HÖPER H., NAU H. Determination of Persistent Tetracycline Residues in Soil Fertilized with Liquid Manure by High-Performance Liquid Chromatography with Electrospray Ionization Tandem Mass Spectrometry. **Analytical Chemistry**,v. 74, p. 1509 1518, 2002.
- HEBERER T. Tracking persistent pharmaceutical residues from municipal sewage to drinking water. J Hydrol, v. 266, p.175, 2002.
- HELFFERICH, F. G. Ion Exchange. New York. McGraw-Hill, p. 624, 1962.
- HINES, A. L.; MADDOX, R. N. **Mass Transfer: Fundamentals and Applications.** Prentice-Hall, p. 542, 1985.
- HIRSCH, R., TERNES, T.A., MEHLING, A., BALLWANZ, F., KRATZ, K.-L., HABERER, K. Determination of antibiotics in different water compartments via liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry. J. Chromatogr. A, v. 815, p. 213–223, 1998.
- 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.
- 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.
- JENA, P. R.; BASU, J. K.; DE, S. A generalized shrinking core model for multicomponente 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.
- JOHNSON, A.C.; KELLER, V.; DUMONT, E.; SUMPTER, J.P. Assessing the concentrations and risks of toxicity from the antibiotics ciprofloxacin, sulfamethoxazole, trimethoprim and erythromycin in European rivers. Science of the Total Envitonment, v. 511, p. 747-755, 2015.
- KRATOCHVIL, D., VOLESKY, B. **Advances in biosorption of heavy metals**. Trends in Biotechnology, v.16, p. 291-300, 1998.
- 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.
- LI, Q.; FU, L.; WANG, Z.; LI, A.; SHUANG, C.; GAO, C. Synthesis and characterization of a novel magnetic cation exchange resin and its application for efficient removal of Cu²⁺ and Ni²⁺ from aqueous solutions. Journal of Cleaner Production, v.165, p.801-810, 2017.
- 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.
- LODEIRO, P., HERRERO, R., SASTRE DE VICENTE, M.E. Batch desorption studies and multiple sorption-regeneration cycles in a fixed-bed column for Cd(II) elimination by protonaded Sargassum muticum. Journal of Hazardous Materials, v. 127, pp. 1649-1655, 2006.
- MAGDALENA, C. 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).
- MALISKA, C. R. **Transferência de calor e mecânica dos fluidos computacional**, LTC Rio de Janeiro: Livros técnicos e Científicos Editora S. A., 424 p., 1995.
- MANAGAKI, S.; MURATA, A.; TAKADA, H.; BUI, C.T.; CHIEM, N.H. Distribution of macrolides, sulfonamides, and trimethoprim in tropical waters: ubiquitous occurrence of veterinary antibiotics in the Mekong Delta. *Environmental Science Technology*, v. 41, p. 8004-8010, 2007.

- 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).
- 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.
- MAZUR, Luciana P. et al. Cation exchange prediction model for copper binding onto raw brown marine macro-algae Ascophyllum nodosum: Batch and fixed-bed studies. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 316, p. 255–276, 2017. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2017.01.080
- McCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering.** 6 Ed., New York. McGraw-Hill International, 2001.
- MELO, C. **Remoção de cor de efluente de tinturaria em leito poroso.** Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2007. Dissertação (Mestrado).
- MOLVIEW. Disponível em: http://molview.org/?cid=2764. Acesso em 02 de agosto de 2018.
- MONTE BLANCO, S. P. D. et al. Kinetic, equilibrium and thermodynamic phenomenological modeling of reactive dye adsorption onto polymeric adsorbent. Chemical Engineering Journal, 2017.
- MOVASAGHI, Z.; REHMAN, S. I. UR; REHMAN. Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy of Biological Tissues. Applied Spectroscopy Reviews, 2008.
- MUNA, S., Y., 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.
- 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.
- NEVES, C. V.; SCHEUFELE F. B.; NARDINO, A. P.; VIEIRA, M. G. A.; SILVA, M. G. C.; MÓDENES, A. N.; BORBA, C. E. Phenomenological modeling of reactive dye adsorption onto fish scales surface in the presence of electrolyte and surfactant mixtures. Environ. Technol, p. 1–17, 2017.
- 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 isotermas 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).
- OU, H.-s.; YE, J.-s; MA, S.; WEI, C.-h.; GAO, N.-y.; HE, J.-z. Degradation of ciprofloxacin by UV and UV/H2O2 via multiple-wavelength ultraviolet light-emitting diodes: Effectiveness, intermediates and antibacterial activity. **Chemical Engineering Journal**, v. 289, p. 391–401, 2016.
- PATRICK, G. L. **An Introduction to Medicinal Chemistry.** 1 Ed., New York. Oxford University Press, 1995.
- 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.
- PINTO, Carlos H. C. Remoção de metais pesados de soluções aquosas diluídas via processo adsortivo por troca iônica utilizando Vermiculita. São Carlos: Universidade Federal de São Carlos, 2001. 151 p. Tese (Doutorado).
- POYNTON, H.C., VULPE, C.D. Ecotoxicogenomics: emerging technologies for emerging contaminants. J. Am. Water Resour. Assoc, v. 45, p. 83-95, 2009.
- PUROLITE. Supergel™ SGC650H. Disponível em: http://www.purolite.com/relid/619234/isvars/default/strong_acid_cation_gel.htm. Acesso em 02 de dezembro de 2018.

- RIBEIRO, C. et al. Characterization of Oreochromis niloticus fish scales and assessment of their potential on the adsorption of reactive blue 5G dye. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2015.
- RIBEIRO, C. et al. A comprehensive evaluation of heavy metals removal from battery industry wastewaters by applying bio-residue, mineral and commercial adsorbent materials. Journal of Materials Science, 2018.
- ROSENBROCK, H. Some general implicit processes for the numerical solution of differential equations. The Computer Journal, v.5, p.329–330, 1963.
- RQI, REVISTA QUIMICA INDUSTRIAL. Contaminantes Emergentes. Disponível em: www.abq.org.br/rqi/dl.php?arquivo=2013/738/RQI-738. Acesso em 04 de fevereiro de 2016.
- RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes.** New York. John Wiley & Sons, p. 433, 1984.
- SAUSEN, M. G. Remoção de Ciprofloxacina em coluna de leito fixo empacotada com resina de troca iônica. Toledo: Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2017. 134 p. Dissertação (Mestrado).
- SAUSEN, M. G.; SCHEUFELE, F. B.; ALVES, H. J.; VIEIRA, M. G. A.; SILVA, M. G. C.; BORBA, F. H., BORBA, C. E. **Efficiency maximization of fixed-bed adsorption by applying hybrid statistical-phenomenological modeling**. Separation and Purification Technology, v. 207, p. 477–488, 2018.
- 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.
- SEOLATTO, Araceli A. **Dessorção de metais da alga marinha Sargassum Filipendula.**Maringá: Universidade Estadual de Maringá, 2008. 144 p. Tese (Doutorado).
- 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.
- SOLOMONS e FRIHLE. Química Orgânica, p. 100, 8ª Edição LTC; 2005.
- 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).
- 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).
- 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 Environmental, v. 329, n. 1-3, p. 99-113, 2004.
- STUART, F. X., CAMP, D. T. Comparison of kinetic and diffusional models for packed bed adsorption. I&EC Fundamentals, v. 16, n. 1, p. 156-158, 1966.
- 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 surfasse water and antimicrobial activity of the photoproducts.** *Water Research*, v. 46, n. 17, p. 5575-5582, 2012.
- TAVARES, W. Quinolonas In: Manual de antibióticos e Quimioterápicos Antiinfecciosos. 2 Ed., São Paulo. Atheneu, 1996.
- 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, *J. Am. Chem. Soc*, v. 66, p. 1664–1666, 1944.
- UEDA J.; TAVERNARO R.; VICTOR M. ; PAVAN W. Impacto ambiental do descarte de fármacos e estudo da Conscientização da população a respeito do problema. Ciências do Ambiente On-Line, v. 5, n. 1, p. 1-6, 2009.
- UHL, F. M. et al. Thermal stability of cross-linked polymers: Methyl methacrylate with divinylbenzene and styrene with dimethacrylates. Polymer Degradation and Stability, 2001.
- UTTARAVALLI, A. N.; DINDA, S. **Kinetics of thermal decomposition of ketonic resins.**Materials Today Communications, 2017.
- 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).
- 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.
- XU, Z.; CAI, J.; PAN, B. **Mathematically modeling fixed-bed adsorption in aqueous systems.**Journal of Zhejiang University-SCIENCE A (Applied Physics & Engineering, v. 14, n. 3, p. 155-176, 2013.
- WANG, S.; BOYJOO, Y.; CHOUEIB, A.; ZHU, Z. H. Removal of dyes from aqueous solution using fly ash and red mud. Water Research, v. 39, p. 129-138, 2005.
- WANG, Teng et al. Abnormal adsorption and desorption behavior of pharmaceutical drugs on polystyrene microspheres. RSC Advances, [s. l.], 2017.
- WILKIE, C. A. TGA/FTIR: An extremely useful technique for studying polymer degradation. Polymer Degradation and Stability, 1999.
- 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.
- WU, W., HU, Y., GUO, Q., YAN, J., CHEN, Y. J. CHENG. Sorption/desorption behavior of triclosan in sediment-water-rhamnolipid systems: Effects of pH, ionic strength, and DOM. J. Hazard. Mater. (2015). doi:10.1016/j.jhazmat.2015.04.078.
- 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.
- ZHANG, Z.; GROVER, D. P.; ZHOU, J. L. **Monitoring Pharmaceuticals residues in sewage effluents.** *Handbook of Water Purity and Quality*, p. 315–342, 2009.
- 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, C.; GUO, X.; LI, B.; WANG, Y. **Biodegradation of ciprofloxacin in soil.** Journal of Molecular Liquids, v. 173, p. 184-186, 2012.
- 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.
- ZHU, J.; MCKINNEY, M. A.; WILKIE, C. A. Stabilization of polystyrene by Friedel-Crafts chemistry: effect of position of alcohol and the catalyst. Polymer Degradation and Stability, 1999.

APÊNDICE A

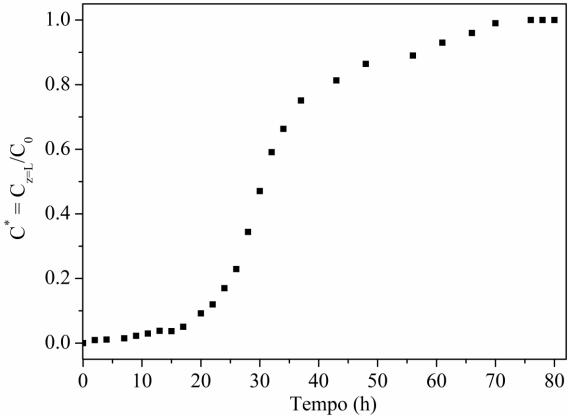


Figura A.1. Curva de ruptura de saturação de resina para testes de adsorção. (Condições experimentais: $H_L = 5.7~cm,~Q = 0.0038~L~min^{-1},~T = 30~^{\circ}C,~C_{0,CIP} = 100~mg~L^{-1}$).

APÊNDICE B

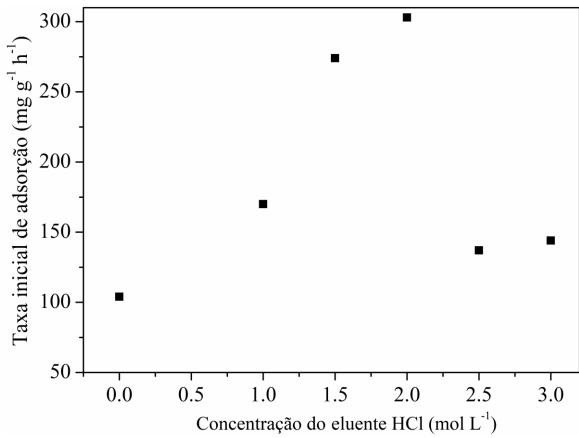


Figura A.2. Taxa inicial de adsorção em função da concentração de eluente usada no tratamento da resina. (Condições experimentais: $T=30\,^{\circ}\text{C}$, $C_{0,\text{CIP}}=100\,\text{mg L}^{\text{-1}}$, tratamento ácido com soluções eluentes de HCl de 1 a 3 mol L-1).