



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA  
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

**GABRIELA UNAMUZAGA MINHO**

**ESTUDO DA MODELAGEM DA ADSORÇÃO EM BATELADA DO FÁRMACO  
NIMESULIDA EM SOLUÇÃO AQUOSA UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO COMO  
ADSORVENTE**

**Bagé  
2023**

**GABRIELA UNAMUZAGA MINHO**

**ESTUDO DA MODELAGEM DA ADSORÇÃO EM BATELADA DO FÁRMACO  
NIMESULIDA EM SOLUÇÃO AQUOSA UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO COMO  
ADSORVENTE**

Trabalho de Conclusão de Curso II,  
apresentado para o Curso de Engenharia  
Química da Universidade Federal do Pampa,  
como requisito parcial para obtenção do  
título de bacharel em Engenharia Química.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Gabriela Silveira da  
Rosa

Coorientador: Prof. Dr. André Ricardo Felkl  
de Almeida

**Bagé  
2023**

Ficha catalográfica elaborada automaticamente com os dados fornecidos  
pelo(a) autor(a) através do Módulo de Biblioteca do  
Sistema GURI (Gestão Unificada de Recursos Institucionais) .

M118e Minho, Gabriela Unamuzaga

Estudo da modelagem da adsorção em batelada do fármaco  
nimesulida presente em solução aquosa utilizando carvão  
ativado como adsorvente / Gabriela Unamuzaga Minho.

49 p.

Trabalho de Conclusão de Curso(Graduação)-- Universidade  
Federal do Pampa, ENGENHARIA QUÍMICA, 2023.

"Orientação: Gabriela Silveira da Rosa".

1. Contaminantes. 2. Transferência de massa. 3. Simulação  
numérica. I. Título.



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL  
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
Universidade Federal do Pampa

**GABRIELA UNAMUZAGA MINHO**

**ESTUDO DA MODELAGEM DA ADSORÇÃO EM BATELADA DO FÁRMACO NIMESULIDA EM  
SOLUÇÃO AQUOSA UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO COMO ADSORVENTE**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia Química da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia Química.

Trabalho de Conclusão de Curso defendido e aprovado em 06 de fevereiro de 2023

Banca examinadora:

---

Profa. Dra. Gabriela Silveira da Rosa  
Orientadora  
(UNIPAMPA)

---

Prof. Dr. André Ricardo Felkl de Almeida  
Coorientador

(UNIPAMPA)

---

Prof. Dr. Gabriel Henrique Justi

(UNIPAMPA)



Assinado eletronicamente por **GABRIEL HENRIQUE JUSTI, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 06/02/2023, às 20:53, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **GABRIELA SILVEIRA DA ROSA, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 07/02/2023, às 10:09, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **ANDRE RICARDO FELKL DE ALMEIDA, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 09/02/2023, às 13:42, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://sei.unipampa.edu.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://sei.unipampa.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **1047394** e o código CRC **OCBF8946**.

Referência: Processo nº 23100.002091/2023-90 SEI nº 1047394

## **AGRADECIMENTO**

Agradeço primeiramente a Deus por ter me proporcionado chegar até aqui.

A minha família por toda dedicação e paciência contribuindo para que eu pudesse ter uma trajetória prazerosa durante esses anos.

Agradeço em especial a minha mãe Jussara Unamuzaga, por todo afeto, paciência e conselhos sempre me direcionando da melhor forma para alcançar meus objetivos.

Aos amigos que estiveram comigo nessa caminhada, trazendo leveza aos momentos mais difíceis.

Agradeço a todos professores que passaram pela minha vida até então.

A Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup> Gabriela Silveira da Rosa por toda orientação e contribuição e por ter me acolhido ao Grupo de Pesquisa em Engenharia de Processos em Sistemas Particulados (GPEPSP).

Ao Prof. Dr. André Ricardo Felkl de Almeida por aceitar esse desafio e por toda paciência e suporte na construção desse trabalho.

Agradeço também a minha instituição UNIPAMPA por ter me dado a chance e todas as ferramentas que me permitiram chegar hoje ao final desse ciclo.

## RESUMO

A produção e consumo de fármacos aumenta ano a ano devido ao surgimento de novas tecnologias e estudos trazendo novas formulações de medicamentos para as mais diversas patologias. Esses medicamentos não são completamente digeridos pelo organismo tendo como destino mais comum águas residuais, onde tratamento convencional não é o suficiente para a remoção desses compostos que passam quase que inalterados pelo processo. Com isso, tem-se a adsorção como um processo que tem se mostrado bastante eficiente para a remoção de contaminantes presentes em soluções aquosas. A adsorção é um fenômeno no qual componentes de uma fase fluida é colocado em contato com um sólido e dessa forma as moléculas do contaminante adentram a superfície do adsorvente ficando retidas em seus poros. Uma forma de identificar parâmetros que não são identificados experimentalmente é a modelagem matemática e simulação numérica. Sendo assim, esse trabalho teve por objetivo desenvolver o estudo da modelagem matemática do processo de adsorção em sistema batelada para a remoção do fármaco nimesulida presente em soluções utilizando carvão ativado, visando a estimativa do coeficiente global de transferência de massa e da porosidade do leito de sólidos. A metodologia consistiu em desenvolver um modelo matemático que permitiu estimar o coeficiente global que propõe agrupar os mecanismos de transferência de massa envolvidos no processo, desenvolvendo assim equações para a fase líquida e sólida do processo e assim obter a solução do modelo através da integração numérica em uma rotina construída em modo *MatLab* e realizar o estudo da sensibilidade paramétrica para essa variável e para a porosidade do leito de sólidos. O estudo da modelagem matemática se apresentou de forma eficaz para a operação da adsorção. O coeficiente de transferência de massa foi determinado a partir da aproximação da simulação aos dados experimentais tendo como melhor ajuste o valor de  $1,60 \times 10^{-13} \text{ g/cm}^3 \cdot \text{s}$  e a porosidade encontrada foi de 0,9874. Com o estudo da análise de sensibilidade paramétrica foi possível identificar que a porosidade do leito de sólidos e o coeficiente global de transferência de massa tem influência ligada aos resultados da cinética de adsorção. Dessa forma, com a eficácia do modelo para descrever a adsorção, torna-se possível realizar o estudo da adsorção de diversos contaminantes utilizando outros adsorventes também.

Palavras-Chave: Contaminantes; Transferência de massa; Simulação numérica.

## ABSTRACT

The production and consumption of drugs increases year after year due to the emergence of new technologies and studies bringing new drug formulations for the most diverse pathologies. These drugs are not completely digested by the body, most commonly wastewater, where conventional treatment is not enough to remove these compounds, which pass almost unchanged through the process. Thus, adsorption is a process that has been shown to be very efficient for the removal of contaminants present in aqueous solutions. Adsorption is a phenomenon in which components of a fluid phase are placed in contact with a solid and in this way the contaminant molecules penetrate the surface of the adsorbent and are retained in its pores. One way to identify parameters that are not experimentally identified is mathematical modeling and numerical simulation. Therefore, this work aimed to develop the study of the mathematical modeling of the adsorption process in a batch system for the removal of the drug nimesulide present in solutions using activated charcoal, aiming at estimating the global coefficient of mass transfer and the porosity of the bed of solids. The methodology consisted of developing a mathematical model that allowed estimating the global coefficient that proposes to group the mass transfer mechanisms involved in the process, thus developing equations for the liquid and solid phase of the process and thus obtaining the model solution through numerical integration in a routine built in MatLab mode and carry out the study of the parametric sensitivity for this variable and for the porosity of the bed of solids. The study of mathematical modeling was presented effectively for the adsorption operation. The mass transfer coefficient was determined from the approximation of the simulation to the experimental data, having as the best fit the value of  $1.60 \times 10^{-13} \text{ g/cm}^3 \cdot \text{s}$  and the porosity found was 0.9874. With the study of the parametric sensitivity analysis, it was possible to identify that the porosity of the bed of solids and the global coefficient of mass transfer have an influence linked to the results of the adsorption kinetics. Thus, with the effectiveness of the model to describe the adsorption, it becomes possible to study the adsorption of several contaminants using other adsorbents as well.

Key words: Contaminants; Mass transference; Numerical simulation.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Constituintes básicos da adsorção e dessorção .....	15
Figura 2 - Curva cinética de adsorção.....	18
Figura 3 - Etapas da cinética de adsorção .....	19
Figura 4 - Possíveis formas das isotermas de adsorção .....	22
Figura 5 - Representação dos tipos de poros de um carvão ativado .....	25
Figura 6- Processo de adsorção em batelada.....	26
Figura 7 - Curvas cinéticas e ajustes de modelos matemáticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, e modelos de Elovich (a) e difusão intrapartícula (Weber e Morris) (b). .....	30
Figura 8 - Volume de controle para o processo de adsorção em batelada .....	31
Figura 9 - Resultados experimentais para a concentração de contaminante na fase sólida em função do tempo .....	34
Figura 10 - Resultados experimentais e simulados para a concentração de contaminante na fase líquida em função do tempo .....	35
Figura 11 - Análise de sensibilidade paramétrica para o $K_p$ em relação a C para fase sólida .....	36
Figura 12 - Análise de sensibilidade paramétrica para o $K_p$ em relação a C para fase líquida.....	37
Figura 13 - Análise de sensibilidade paramétrica para a porosidade ( $\epsilon$ ) em relação a C para fase sólida .....	38
Figura 14 - Análise de sensibilidade paramétrica para a porosidade ( $\epsilon$ ) em relação a C para fase líquida .....	38

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Propriedades do adsorvato e do adsorvente que interferem no processo de adsorção.....	17
Quadro 2 - Modelos cinéticos comumente utilizados em processos de adsorção ....	20
Quadro 3 - Modelos matemáticos mais usuais para as isotermas de equilíbrio.....	23
Quadro 4 - Classificação dos poros .....	25
Quadro 5 - Modelos para a taxa de adsorção .....	27

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros cinéticos da adsorção de nimesulida .....	30
Tabela 2 - Parâmetros utilizados para a modelagem do processo de adsorção .....	35

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>13</b>
<b>2 OBJETIVOS.....</b>	<b>14</b>
<b>2.1 Objetivo Geral.....</b>	<b>14</b>
<b>2.2 Objetivos Específicos .....</b>	<b>14</b>
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>15</b>
<b>3.1 Operação unitária de adsorção .....</b>	<b>15</b>
<b>3.2 Princípios e condições operacionais que interferem na adsorção.....</b>	<b>16</b>
<b>3.3 Cinética de adsorção .....</b>	<b>17</b>
<b>3.4 Isoterma de equilíbrio .....</b>	<b>21</b>
<b>3.5 Carvão ativado.....</b>	<b>24</b>
<b>3.6 Adsorção em batelada .....</b>	<b>26</b>
<b>3.7 Modelagem matemática da cinética de adsorção para o processo em batelada.....</b>	<b>27</b>
<b>4 METODOLOGIA .....</b>	<b>29</b>
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>34</b>
<b>6 CONCLUSÃO .....</b>	<b>40</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>41</b>
<b>APÊNDICE.....</b>	<b>47</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Com o passar dos anos e com o avanço de tecnologias e pesquisas para a cura de patologias aumenta-se a produção e o consumo de fármacos, não sendo somente em quantidade como também em potência. No entanto, a conscientização de que esses componentes químicos estão sendo liberados ao meio ambiente não acompanha o aumento do seu consumo. Esses compostos são excretados do corpo humano tendo como destino mais comum as águas residuais, mesmo após tratamento, e em águas de superfície e marinhas. Muitos fármacos passam quase inalterados pelas estações de tratamento de águas residuais (ALEF, 2018). De modo geral, esses contaminantes afetam os corpos hídricos e conseqüentemente, todo o ecossistema a sua volta e as espécies que dependem desse habitat (NUNES, 2010).

Entre os diversos processos para o tratamento de água, que visam complementar o processo convencional, a operação de adsorção surge como opção para remoção de fármacos já que é um dos processos mais eficientes para tratamento de água e efluentes industriais. A adsorção é um processo no qual componentes de uma fase fluida, chamado de adsorvato, são transferidos para a superfície de um sólido adsorvente que é denominado adsorvente (FOUST, 1982). O carvão ativado tem o seu destaque como adsorvente devido a sua alta área superficial e porosidade, dessa forma aumentando a capacidade de adsorção do processo. Essas propriedades físico-químicas do adsorvente dependem do tipo de material utilizado na sua síntese e as condições experimentais aplicadas durante o processo de produção do mesmo (CIMIRRO, 2021).

Apesar da adsorção ser um processo promissor para a remoção de fármacos no tratamento de água e efluente, há pouca ou quase nenhuma aplicação desse processo em escala industrial. Esse fato se dá por essa tecnologia ainda não ter altos níveis de maturidade tecnológica. Sendo assim, uma boa alternativa para estudar a aplicação desse processo em escala real é a partir da modelagem matemática e simulação numérica (SILVA, 2022).

A aplicação de modelos matemáticos ao processo de adsorção visa contribuir com o estudo da remoção de contaminantes presentes em tratamentos de água e efluentes de forma que, com essa aplicação torna-se possível o estudo e compreensão de quais fenômenos estão presentes no processo e assim possibilitando a previsão de respostas em um sistema de alta complexidade e escala

(SILVA, 2022). Sendo assim, esse trabalho visa apresentar o estudo da modelagem matemática do processo de adsorção para a remoção do anti-inflamatório nimesulida presente em solução aquosa, visando a estimativa do coeficiente global de transferência de massa e da porosidade do leito de sólidos.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo Geral**

Apresentar o estudo da modelagem matemática do processo de adsorção em sistema batelada para a remoção do fármaco nimesulida presente em soluções aquosas.

### **2.2 Objetivos Específicos**

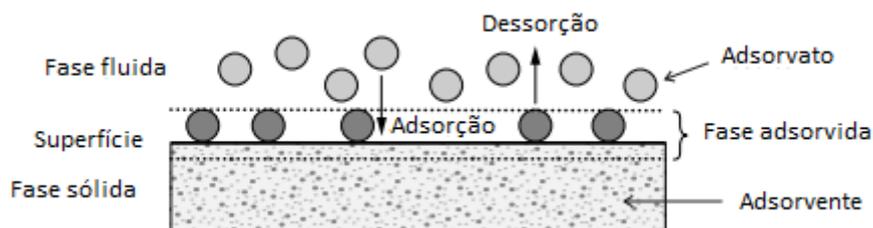
- Desenvolver os modelos de transferência de massa para a fase sólida e líquida em um sistema em batelada;
- Implementar o algoritmo computacional necessário para a resolução das equações propostas;
- Obter o coeficiente global de transferência de massa e a porosidade do leito de sólidos;
- Realizar o estudo da sensibilidade paramétrica para o coeficiente de transferência de massa e para a porosidade do leito de sólidos.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Operação unitária de adsorção

A adsorção é um processo físico-químico no qual determinado soluto é removido de uma fase fluida e acumulado na superfície de uma fase sólida. Os componentes adsorvidos são denominados adsorvatos e os componentes onde se dá o acúmulo destes denominam-se adsorventes. O deslocamento desses componentes de uma fase para outra tem como força motriz a diferença de concentração entre o seio do fluido e a superfície do adsorvente. O processo inverso da adsorção é conhecido como dessorção, ou seja, é onde ocorre a remoção do soluto da superfície sólida para a fase fluida (RUTHVEN, 1984; MASEL, 1996). A Figura 1 ilustra o processo de adsorção e dessorção.

Figura 1 - Constituintes básicos da adsorção e dessorção



Fonte: Adaptado de Worch (2012)

A adsorção pode ocorrer de duas formas, sendo elas a quimissorção (adsorção química) e a fisissorção (adsorção física). A fisissorção ocorre por meio da ligação do adsorvato com a superfície do adsorvente e é uma interação relativamente fraca, relacionada com as forças de Van der Waals que são semelhantes às forças de coesão molecular e caracterizada por uma baixa energia de adsorção. Já a quimissorção envolve a troca de elétrons entre as moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente gerando uma reação química. O resultado disso é uma nova ligação química e, portanto, bem mais forte do que na fisissorção (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Os dois mecanismos de adsorção são singulares, entretanto, não são completamente independentes. A singularidade quanto à sua espécie ser física ou

químicamente adsorvida não é muito clara (ADAMSON; GAST, 1997). Diferentemente da adsorção física, que ocorre em toda a superfície adsorvente, a adsorção química é altamente específica, onde nem todas as superfícies sólidas possuem sítios ativos capazes de adsorver quimicamente o adsorvato. Dessa forma nem todas as moléculas do fluido serão capazes de se ligar ao sítio ativo (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

A adsorção pode ser realizada pelo sistema de operação em batelada (descontínuo) ou em leito fixo (contínuo). No sistema em batelada a solução com o adsorvato é posta em contato com o adsorvente sob agitação por um determinado tempo, podendo variar de horas a dias, sendo a solução separada por centrifugação, decantação ou filtração. Se tratando do sistema contínuo, em leito fixo, o adsorvente é empacotado em uma coluna por onde a solução contaminada flui continuamente, sem necessidade de operação de separação adsorvente/solução posterior (WORCH, 2012).

A escolha de qual sistema utilizar é influenciada principalmente pelo volume do fluido a ser tratado e de sua continuidade e composição, como também das condições de regeneração do adsorvente (GASPAR, 2003).

### **3.2 Princípios e condições operacionais que interferem na adsorção**

Para que se obtenha um resultado satisfatório é necessário considerar algumas propriedades do adsorvato e do adsorvente a ser utilizado na adsorção e também as condições do ambiente que podem vir a interferir no processo, alterando as propriedades físico-químicas do adsorvato e do adsorvente (PIRES, 2009; NASCIMENTO *et al.*, 2014). No Quadro 1 está especificado quais as propriedades do adsorvato e do adsorvente que podem interferir no processo de adsorção.

Quadro 1 - Propriedades do adsorvato e do adsorvente que interferem no processo de adsorção

Propriedades do adsorvato	Propriedades do adsorvente
Relação entre o tamanho da molécula adsorvida (adsorvato) e seu acesso às estruturas no interior da superfície; Polaridade.	Área superficial; Distribuição dos poros; Tamanho das partículas; Química da superfície.

Fonte: Nascimento *et al.* 2014.

Como a taxa de adsorção depende do transporte intrapartícula o tamanho da espécie do adsorvato tem sua devida importância. A polaridade também se torna importante visto que, uma espécie polar terá mais afinidade para o solvente ou para o adsorvente. Quando se trata das propriedades do adsorvente a natureza físico-química da espécie é um fator determinante para o processo (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Já as condições operacionais, condições de ambiente, podem afetar as propriedade físico-químicas do adsorvente e do adsorvato, essas condições estão descritas nos itens que se seguem:

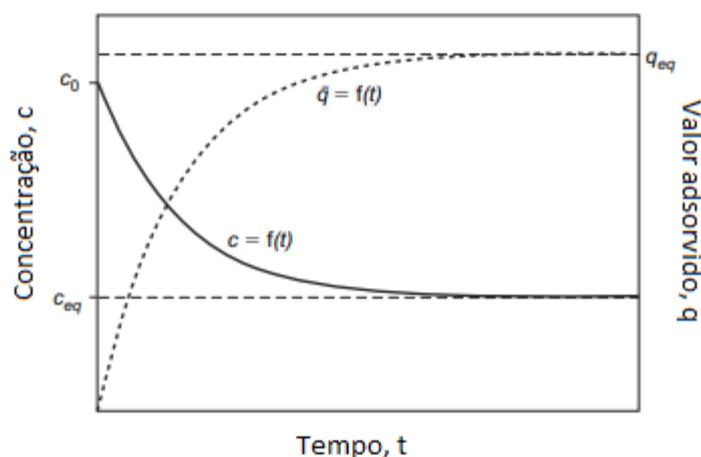
- temperatura - afeta principalmente a constante de velocidade de adsorção, com a elevação da temperatura causa-se também o aumento na energia cinética e na mobilidade das espécies do adsorvato além de acarretar um aumento na taxa de difusão intrapartícula do adsorvato devido a diminuição da viscosidade da solução (NASCIMENTO *et al.*, 2014), e
- pH - determina a carga da superfície do adsorvente além de conduzir as interações eletrostáticas entre o adsorvente e o adsorvato (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

### 3.3 Cinética de adsorção

Segundo Nascimento *et al.* (2014), a cinética de adsorção é definida como a taxa de remoção do adsorvato na fase fluida em relação ao tempo, que envolve a transferência de massa de uma ou mais moléculas contidas em uma massa líquida externa para o interior da partícula do adsorvente, os quais deverão deslocar-se

através dos macroporos até as regiões mais interiores desta partícula. Na Figura 2 está representada uma curva típica, obtida experimentalmente, da cinética de adsorção.

Figura 2 - Curva cinética de adsorção



Fonte: Traduzido de Worch (2012)

A curva cinética de adsorção determinada experimentalmente fornece os dados para um procedimento de ajuste com um modelo cinético onde o respectivo coeficiente de transferência de massa é o parâmetro de ajuste. Antes da seleção de um modelo cinético específico que deve ser usado para o ajuste, devem ser feitas suposições sobre os mecanismos de transporte dominantes (hipótese de transporte). A verificação da hipótese de transporte é então realizada comparando as curvas cinéticas calculadas e experimentais. Dessa forma, as medições cinéticas fornecem informações sobre os mecanismos relevantes e fornecem os valores dos parâmetros de transporte (WORCH, 2012).

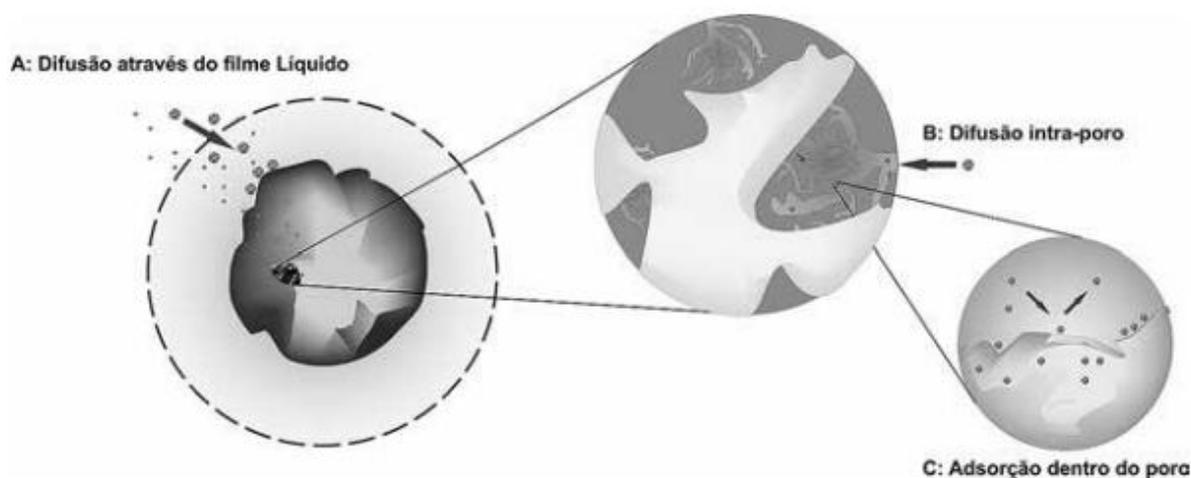
De acordo com Nascimento *et al.* (2014), a cinética de adsorção pode ser apresentada por três etapas diferentes, as quais são:

- transferência de massa externa - é a transferência das moléculas da fase fluida para superfície externa da partícula adsorvente por meio de uma camada de fluido que envolve a partícula;
- difusão no poro - é ocasionada pela difusão de moléculas no fluido para o interior dos poros, e

- difusão na superfície - é a difusão das moléculas totalmente adsorvidas ao longo da superfície do poro.

Essas etapas da cinética de adsorção estão ilustradas na Figura 3.

Figura 3 - Etapas da cinética de adsorção



Fonte: Nascimento *et al.* (2014)

A primeira etapa sofre influência da concentração do adsorvato e pela agitação. Com o aumento da concentração do soluto, pode-se notar, uma aceleração da difusão dos mesmos da solução para a superfície do sólido. A capacidade máxima de adsorção é obtida da isoterma de adsorção em equilíbrio. A segunda etapa é normalmente classificada como determinante, especialmente no caso de adsorventes microporosos (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Devido ao fato de que vários fatores podem influenciar na adsorção, foram estabelecidos modelos cinéticos físicos com o intuito de se obter correlações que indiquem a taxa de remoção apresentada por um processo de adsorção. Os modelos mais comumente utilizados são os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e Weber e Morris (QIU *et al.*, 2009). No Quadro 2 estão representadas as equações desses modelos cinéticos citados.

Quadro 2 - Modelos cinéticos comumente utilizados em processos de adsorção

Modelo Cinético	Equação
Pseudo-primeira ordem	$q_t = q_e(1 - e^{-k_1t})$ (1)
Pseudo-segunda ordem	$q_t = \left( \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \right)$ (2)
Elovich	$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha \beta t)$ (3)
Weber e Morris	$q_t = k_{di} t^{\frac{1}{2}} + C$ (4)

Fonte: Figueiredo (2022)

onde  $q_t$  e  $q_e$  são as quantidades adsorvidas ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) no tempo  $t$  (min) e no equilíbrio respectivamente,  $k_1$  é a constante de velocidade do modelo de pseudo-primeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ );  $k_{di}$  é a constante de difusão intrapartícula ( $\text{g.mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$ );  $C$  é uma constante ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) que está relacionada à espessura da camada limite mássica;  $\alpha$  é a taxa inicial de adsorção ( $\text{mg.g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ),  $\beta$  é a constante de dessorção de Elovich ( $\text{mg.g}^{-1}$ );  $k_2$  é a constante de velocidade do modelo de pseudo-segunda ordem ( $\text{mg.g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ).

Um dos primeiros modelos cinéticos, proposto por Lagergren, o pseudo-primeira ordem, baseado na lei de resfriamento de Newton, fundamenta-se na capacidade de remoção do adsorvente e velocidade de adsorção do sistema sólido/líquido (HO, 2004). Nesse modelo assume-se que a adsorção ocorre devido a diferença de concentração entre a superfície do adsorvente e a solução, e expõe, na maioria dos casos, processos em que a etapa determinante da taxa de adsorção antecede a difusão superficial, ou seja, é geralmente aplicado no estágio inicial do processo (RUTHVEN, 1984; SKODRAS *et al.*, 2008; RAUPP, 2022).

Ho e Mckay (1998) desenvolveram o modelo pseudo-segunda ordem, o qual assemelha-se ao modelo de pseudo-primeira ordem já que utiliza hipóteses similares ao do modelo proposto por Lagergren. Esse modelo prediz que a adsorção é química envolvendo a participação de forças de valência ou troca de elétrons entre soluto e adsorvente. No entanto o modelo pseudo-segunda ordem baseia-se na capacidade

de adsorção da fase sólida e prediz o comportamento cinético ao longo de todo o tempo do processo de adsorção conectando na mesma equação os efeitos interno e externo de transferência de massa, dessa forma diferindo do modelo de pseudo-primeira ordem (RUTHVEN, 1984; HO; MCKAY, 1998; SKODRAS *et al.*, 2008; RAUPP, 2022).

O modelo proposto por Elovich foi desenvolvido para o estudo cinético de adsorção química de um gás na superfície de um material sólido e é concordante com o processo que envolve a quimissorção. Esse modelo caracteriza-se por taxas lentas de adsorção em razão do aumento da cobertura na superfície do material adsorvente (NASCIMENTO *et al.*, 2014; RAUPP, 2022).

O modelo de Weber e Morris baseia-se na lei de Fick, onde a difusão intrapartícula é o fator determinante da velocidade, em que a remoção do adsorvato varia com a raiz quadrada do tempo (WEBER; MORRIS, 1963).

De acordo com as condições de processo de cada modelo cinético e a aplicação do mesmo se obtém os valores de capacidade adsorptiva durante o desenvolvimento da adsorção. Já a capacidade máxima de adsorção, um parâmetro muito importante do adsorvente, é obtida da isoterma de adsorção em equilíbrio, ou seja, quando processo atinge o equilíbrio entre a adsorção e dessorção do adsorvato no adsorvente (GEANKOPLIS, 1993).

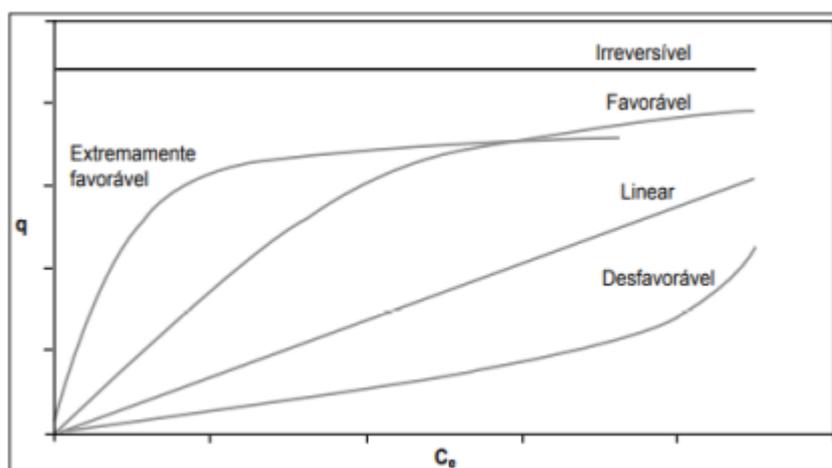
### 3.4 Isoterma de equilíbrio

A adsorção ocorre quando uma solução contendo o adsorvato, com uma quantidade de concentração inicial, e o adsorvente são postos em contato. Ao decorrer do tempo de processo essa concentração inicial do adsorvato tende a diminuir até o momento em que a adsorção ocorre de forma constante, atingindo assim, o equilíbrio do sistema e a capacidade de adsorção do adsorvente. No entanto, mesmo que o sistema esteja em equilíbrio, o processo de adsorção não foi finalizado. Nesse ponto as taxas de adsorção e dessorção são iguais, dessa forma, a velocidade em que o adsorvato se retém no sólido é igual a velocidade em que o mesmo deixa a superfície do adsorvente (GEANKOPLIS, 1993).

As isotermas de adsorção que são diagramas da capacidade de adsorção ( $q_e$ ) em função da concentração de soluto na fase líquida ( $c_e$ ) e representam melhor o

processo de adsorção. Para se obter uma isoterma de adsorção basta adicionar uma massa de adsorvente em volumes de soluções com concentrações pré-determinadas e diferentes. Quando o sistema atingir o equilíbrio obtém-se a concentração final do soluto em equilíbrio e a capacidade de adsorção do adsorvente, podendo assim, com esses dados experimentais, construir o diagrama de  $q_e$  em função da  $c_e$  (NASCIMENTO et al., 2014). Sendo assim, as isotermas de equilíbrio podem apresentar diversas formas, trazendo informações relevantes sobre o processo de adsorção como representado na Figura 4.

Figura 4 - Possíveis formas das isotermas de adsorção



Fonte: Adaptado de Moreira (2008)

A variável que corresponde a adsorção é a letra “ $q$ ”, que expressa a quantidade de adsorvato adsorvido por massa unitária do adsorvente utilizado. Quando a isoterma tem forma linear é observado que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente e a concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida são proporcionais. No caso da isoterma favorável a massa do adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida. Já na isoterma irreversível e na desfavorável a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente não está relacionada com a concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida e que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é baixa, mesmo para uma alta concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida, respectivamente (MOREIRA, 2008).

Para descrever de uma forma mais apurada as isotermas de equilíbrio surgiu a necessidade da criação de modelos matemáticos. Sendo assim, foram criados diversos modelos empíricos de equações das isotermas. No Quadro 3 estão expostos os modelos de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson.

Quadro 3 - Modelos matemáticos mais usuais para as isotermas de equilíbrio

Modelo de isoterma	Equação
Langmuir	$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x}K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (5)$
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{1/n_F} \quad (6)$
Sips	$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x}(K_S C_e)^{n_S}}{1 + (K_S C_e)^{n_S}} \quad (7)$
Redlich-Peterson	$q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + (\alpha_{RP} C_e^\beta)} \quad (8)$

Fonte: Valério Filho (2021)

onde  $q_{m\acute{a}x}$  é a capacidade máxima de adsorção do sólido ( $\text{mg.g}^{-1}$ ),  $K_L$  é a constante de Langmuir ( $\text{L.mg}^{-1}$ ),  $K_F$  é a constante de Freundlich ( $\text{mg.g}^{-1} .(\text{L.mg}^{-1})$ );  $n_F$  é o expoente de Freundlich (adimensional),  $K_S$  ( $(\text{mg L}^{-1})^{-1/n_S}$ ) e  $n_S$  são constantes da isoterma de Sips e  $K_{RP}$  ( $\text{L g}^{-1}$ ),  $\alpha_{RP}$  e  $\beta_{RP}$  são constantes da isoterma de Redlich-Peterson.

Langmuir (1918) desenvolveu a equação modelo que é a mais utilizada para processos de adsorção. Nesse modelo existe um número fixo de sítios ativos presentes na superfície do adsorvente, onde neles as moléculas adsorvidas não interagem entre si e os mesmos possuem energias proporcionais. Cada sítio tem a capacidade de comportar apenas uma molécula adsorvida, a qual resulta em uma adsorção monocamada (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

O modelo proposto por Freundlich (1907) tem características empíricas e, nesse modelo os diversos sítios ativos presentes no adsorvente possuem um comportamento exponencial e diferentes energias adsortivas. No modelo de Freundlich pode-se aplicar sistemas não ideais, superfícies heterogêneas e também a adsorção em multicamada (COONEY, 1999).

A isoterma de Sips (1948) também chamada de modelo Langmuir-Freundlich, por ser uma combinação das equações de Langmuir, para elevadas concentrações, e Freundlich, para concentrações mais baixas. A constante de equilíbrio  $K_S$  está relacionada com a energia de adsorção e  $n_S$  (fator de heterogeneidade) com a afinidade entre a superfície e o adsorvato (GUTERRES, 2019).

Redlich-Peterson (1959) propôs uma equação empírica que une características do modelo de Langmuir com o de Freundlich, tornando o mecanismo de adsorção híbrido e dessa forma impossibilitando a adsorção ideal em monocamada. Nesse modelo são incorporados três parâmetros ( $K_{RP}$ ,  $\alpha_{RP}$  e  $\beta_{RP}$ ), podendo ser empregado em sistemas homogêneos e heterogêneos, apresentando uma função exponencial no denominador e dependência linear no numerador (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Sendo assim, com esses modelos matemáticos é possível descrever o comportamento do processo de adsorção e a capacidade que determinado adsorvente tem de adsorver. Ressalta-se aqui, que esse processo pode sofrer influência tanto das propriedades do adsorvato quanto do adsorvente (GEANKOPLIS, 1993).

### 3.5 Carvão ativado

No processo de adsorção os mais diversos tipos de adsorventes são utilizados, entre eles se destaca o carvão ativado por sua elevada área superficial e estabilidade térmica, proporcionando assim, uma maior capacidade de adsorção (SANTOS, 2007).

O carvão ativado pode ser obtido através de matérias prima sujeitas a pirólise seguida de ativação química ou física. As suas propriedades dependerão de fatores como o material a ser utilizado, a metodologia do processo e o tempo de ativação. Dessa forma, sua utilização se dá para a remoção de odor, cor e sabor, de impurezas inorgânicas e orgânicas de efluentes domésticos e industriais (SILVA, 2019; FIGUEIREDO, 2022).

A área superficial de um adsorvente é uma característica muito importante, assim como o tamanho e a distribuição dos poros. A porosidade são os espaços vazios, os ditos poros que se abrem no processo de pirólise do material carbonáceo (SILVA, 2019). Segundo a proposta de Everett (1972), esses poros do material adsorvente podem ser classificados de acordo com o seu diâmetro. Essa classificação

está apresentada no Quadro 4 e é adotada pela *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC).

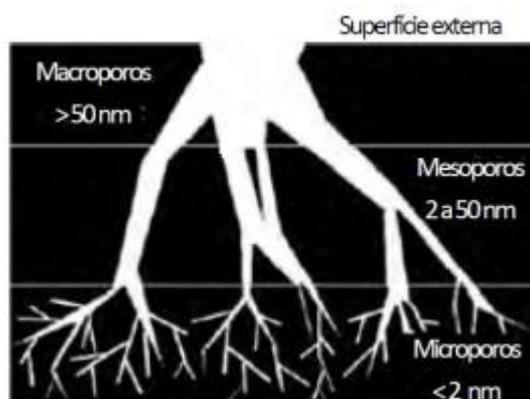
Quadro 4 - Classificação dos poros

Tipo	Diâmetro médio
Macroporo	$d > 50 \text{ nm}$
Mesoporo	$2 < d < 50 \text{ nm}$
Microporo	$d < 2 \text{ nm}$

Fonte: Valério Filho, 2021

Os macroporos não possuem relevância para o processo de adsorção, no entanto servem como dutos para a passagem do fluido para o interior da superfície dos mesoporos e microporos onde a capacidade de adsorção é maior. Os mesoporos são de grande relevância para a adsorção de partículas maiores, como corantes. No caso dos microporos, eles possuem maior área superficial que proporciona maior capacidade de adsorção para partículas com pequenas dimensões, como gases por exemplo. Todos os carvões ativados possuem em sua estrutura os três tipos de poros, aonde a sua quantidade depende do seu precursor e do processo de ativação utilizado (SILVA, 2019). Na Figura 5 estão representados os tipos de poros de forma esquemática.

Figura 5 - Representação dos tipos de poros de um carvão ativado

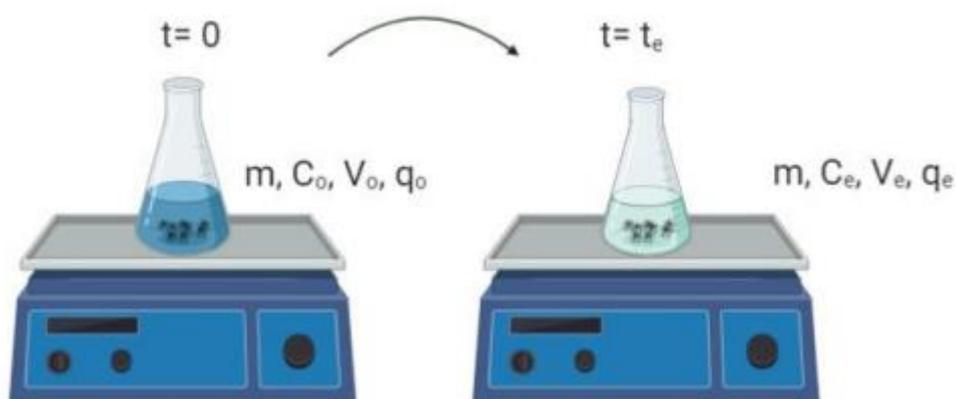


Fonte: Figueiredo (2012)

### 3.6 Adsorção em batelada

O processo de adsorção em batelada é utilizado para se realizar o estudo do desempenho de um adsorvente em determinadas condições operacionais, e também, avaliar alguns parâmetros importantes como a cinética e a termodinâmica do processo. O estudo desse processo em batelada, ilustrado na Figura 6, é de extrema relevância, principalmente para processos de adsorção em leito fixo que podem utilizar destes parâmetros para ter o seu desempenho pré-avaliado (FRANCO, 2018).

Figura 6- Processo de adsorção em batelada



Fonte: Valério Filho (2021)

No processo em batelada a capacidade total de adsorção, demonstrada na Equação 9, é uma concepção relevante para o processo, que avalia a capacidade que determinado adsorvente tem de adsorver e a Equação 10 demonstra a eficiência de remoção do mesmo.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_f)}{m} \cdot V \quad (9)$$

$$E = \frac{(C_0 - C_f)}{C_0} \times 100 \quad (10)$$

onde  $q_t$  é a quantidade total adsorvida ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $C_0$  é a concentração inicial do soluto ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $C_f$  é a concentração final do composto ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $m$  é a massa de adsorvente (g),  $V$  é o volume da solução (L) e  $E$  a eficiência de remoção (%).

Para se fazer um estudo da aplicação do processo de adsorção em uma escala industrial é interessante utilizar da modelagem matemática para assim poder estimar parâmetros que experimentalmente são impossíveis de serem estimados como por exemplo o coeficiente global de transferência de massa e a porosidade.

### 3.7 Modelagem matemática da cinética de adsorção para o processo em batelada

Segundo Bassanezi (2002), os modelos matemáticos são uma arte de transformar problemas da realidade em problemas matemáticos e resolvê-los interpretando suas soluções na linguagem do mundo real. Dessa forma, um modelo matemático é utilizado para observar, criar e definir parâmetros de modo que se obtenha uma representação condizente com a realidade a ser estudada.

As etapas a serem seguidas para formação da modelagem cinética da adsorção incluem o balanço material para o sistema, as equações de transferência de massa, a relação entre o adsorvente e o adsorvato além das hipóteses simplificadoras (WORCH, 2012).

Para a modelagem da cinética de adsorção de um sistema em batelada busca-se observar os dados de transferência de massa experimentais, utilizando a solução numérica das equações de conservação para as fases sólida e líquida. Para que seja possível estimar o coeficiente de transferência de massa e a porosidade pode-se utilizar os modelos descritos no Quadro 5.

Quadro 5 - Modelos para a taxa de adsorção

Modelo	Equação
LDF (modelo força motriz linear)	$\frac{d\bar{q}}{dt} = k_p a_{va} (q_s - \bar{q}) = k_p^* (q_s - \bar{q}) \quad (11)$
HSDM (modelo de difusão superficial homogênea)	$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{D_s}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (12)$
PVSDM (modelo de difusão poro superfície)	$\varepsilon_P \frac{\partial C_r}{\partial t} + \frac{\partial q}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[ r^2 \left( D_{eP} \frac{\partial C_r}{\partial r} \right) + r^2 \left( \rho_P D_s \frac{\partial q}{\partial r} \right) \right] \quad (13)$

Fonte: Worch (2012)

onde  $K_p$  é o coeficiente intrapartícula de transferência de massa (m/s) e  $a_{VA}$  é a razão entre a área superficial do adsorvente e o seu volume (1/m),  $q$  é a quantidade adsorvida localmente (mg/g),  $D_s$  é o coeficiente de difusão superficial (m<sup>2</sup>/s) e  $r$  é a dimensão radial da partícula (m),  $C_r$  é a concentração de adsorvato dentro do poro (mg/L),  $D_{eP}$  é o coeficiente de difusão dentro dos poros (m<sup>2</sup>/s),  $\varepsilon_p$  é a porosidade da partícula de adsorvente.

Cada um desses modelos possui suas características em relação a descrição matemática da adsorção, características essas que são resultantes da aplicação das hipóteses de modelagem e simplificação no sistema proposto, tanto para a fase sólida quanto para a líquida (SILVA, 2022).

O modelo LDF foi derivado por Glueckauf (1955), utiliza um coeficiente global que tenta agrupar os mecanismos de transferência de massa no adsorvente. Pode-se dizer que esse modelo é uma simplificação do modelo de difusão superficial homogênea (HSDM). A Equação 11 representa a relação matemática para este modelo, definida como um grau de variação linear entre a quantidade adsorvida na superfície externa da partícula  $q_s$  e a quantidade média adsorvida pela partícula  $\bar{q}$ . Nesse caso, admite-se que a delimitação da quantidade adsorvida ocorre em um pequeno filme sólido. Combinando a Equação 11 com um balanço material é possível descrever a diminuição da concentração da adsorvato na fase líquida com o tempo (WORCH, 2012; SILVA, 2022).

O modelo HSDM considera que a transferência de massa se dá por toda a superfície interna da partícula do adsorvente. Assim como no LDF, o gradiente de concentração na fase sólida é a força motriz do transporte e o adsorvente é considerado um meio homogêneo. A Equação 12 apresenta a equação de conservação na partícula de adsorvente, característica para este modelo e está ligada a condições iniciais e de contorno para a resolução adequada (SILVA, 2022).

Já o modelo PVSDM a transferência de massa é apresentada de uma forma mais generalizada. A adsorção na partícula do adsorvente é concebida por mecanismos de transferência no poro e na superfície do adsorvente paralelamente. A Equação 13 descreve a difusão e acúmulo simultâneos na superfície e nos poros do adsorvente (WORCH, 2012; SILVA, 2022)

No geral, a maioria dos modelos se baseiam na lei de Fick e diferenciam-se entre si pelos métodos empregados para a resolução das equações de taxa.

## 4 METODOLOGIA

Para a realização deste trabalho foram utilizados dados da dissertação de Valério Filho (2021). A adsorção realizada por Valério Filho em 2021 foi feita em processo em batelada, utilizando carvão ativado produzido a partir do lodo da estação de tratamento de água (ETA), para a remoção do anti-inflamatório nimesulida de soluções aquosas.

Para o presente trabalho foram explorados os resultados referentes a cinética de adsorção.

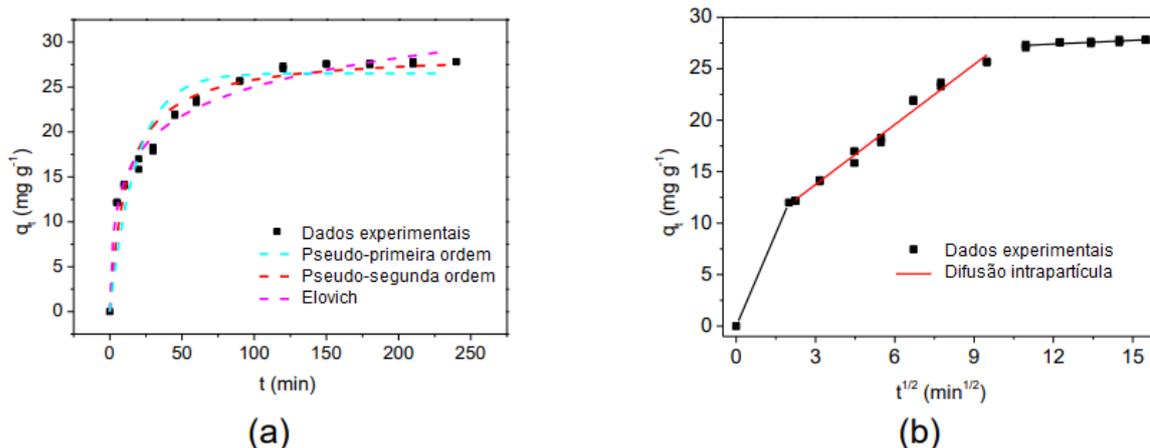
O carvão ativado utilizado foi caracterizado através das técnicas de FT-IR, TGA, XRD e BET, e apresentou-se como um material mesoporoso contendo volume total de poros de  $0,439 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ , área superficial específica de  $582,0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  e diâmetro médio dos sólidos de  $0,0495 \text{ cm}$ .

Os dados experimentais que foram utilizados são referentes ao sistema em batelada, onde uma solução de nimesulida de 25 mL foi adicionada em contato com o carvão ativado e o pH foi 8 e 11. A agitação das misturas foi feita utilizando um *shaker* (NOVA ÉTICA, 109-1, Brasil), entre 5 e 240 min, a 150 rpm. As amostras passaram por um processo de centrifugação (QUÍMIS, Q222TM216, Brasil) para se obter a separação do carvão ativado da solução de nimesulida. A concentração do contaminante foi analisada em espectrofotômetro UV-VIS (Kazuaki, II-226, China) no comprimento de onda máximo de 392 nm. Através das Equações 9 e 10, descritas na seção 3.6, foi determinada a capacidade de adsorção e a eficiência de remoção.

Nos estudos cinéticos de Valério Filho (2021) quatro modelos, Equações 1-4, foram utilizados para que se pudesse avaliar qual descreveria melhor os dados experimentais, Figura 7, e os parâmetros desses modelos estão na Tabela 1.

Figura 7 - Curvas cinéticas e ajustes de modelos matemáticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, e modelos de Elovich (a) e difusão intrapartícula (Weber e Morris) (b).

Condições:  $C_0$ , 30 mg L<sup>-1</sup>; pH 8;  $A_d$ , 1 g L<sup>-1</sup>; temperatura, 25°C



Fonte: Adaptado de Valério Filho (2021)

Tabela 1 - Parâmetros cinéticos da adsorção de nimesulida

Modelo	Pseudo-primeira ordem	Pseudo-segunda ordem	Elovich	Difusão intrapartícula
Parâmetros	$qt = 26,52$ $k_1 = 0,05$	$qt = 28,86$ $k_2 = 0,003$	$\alpha = 0,21$ $\beta = 9,89$	$k_{di} = 1,94$ $C = 7,93$
$R^2$	0,9162	0,9676	0,9866	0,9845
$\chi^2$	5,92	2,17	0,93	0,39
ARE (%)	10,49	6,07	3,81	2,40

Fonte: Valério Filho (2021)

Observados os dados, os modelos de Elovich e difusão intrapartícula foram os que descreveram melhor a cinética de adsorção de acordo com o coeficiente de determinação,  $R^2$ , que é maior e  $\chi^2$  (Qui-quadrado) e ARE (erro relativo médio) menor comparado aos outros modelos.

Visto que se obteve um bom ajuste ao modelo de Elovich isso pode indicar a ocorrência de quimissorção na remoção do anti-inflamatório e a predominância de

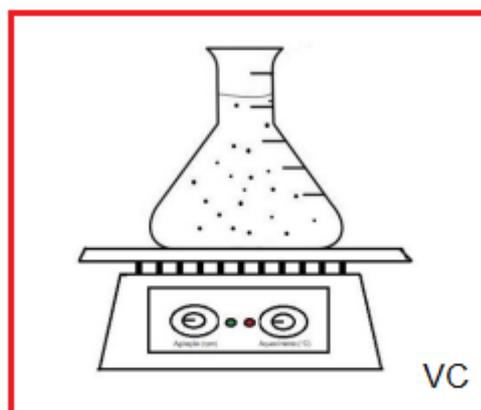
processo governado pela convecção. Os parâmetros  $\alpha$  ( $0,2142 \text{ mg.g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ) e  $\beta$  ( $9,89 \text{ mg.g}^{-1}$ ) representam a taxa inicial de quimissorção e o número de locais disponíveis para a adsorção da nimesulida, respectivamente.

Como experimentalmente não é possível avaliar alguns parâmetros importantes para o processo de adsorção, como o coeficiente de transferência de massa e a porosidade, para maior avaliação e estudo dos dados obtidos experimentalmente foi realizada a modelagem para a cinética de adsorção.

No item 3.8 foram expostos modelos da literatura que visam a modelagem e simulação para um processo de adsorção. Dessa forma, o modelo usado foi embasado no modelo proposto por Glueckauf (1955) devido ao fato de que este permite estimar o coeficiente global que tenta agrupar os mecanismos de transferência de massa no adsorvente.

Para definição do problema temos o volume de controle (VC) ilustrado na Figura 9.

Figura 8 - Volume de controle para o processo de adsorção em batelada



Fonte: Autora (2022)

Como hipóteses simplificadoras para o processo temos: (a) a temperatura é assumida como constante, (b) a solução é considerada perfeitamente misturada e (c) o adsorvente é assumido como esférico e que possui propriedades físicas constantes, independente da direção (isotrópico).

Desse modo, utilizando a equação da conservação de massa, Equação 14, no volume de controle para a fase sólida obtém-se a Equação 15,

$$acúmulo = entra + sai \pm gerado \quad (14)$$

$$\frac{dY_s}{dt} = \frac{f_s}{(1 - \varepsilon)\rho_s} \quad (15)$$

com as condições iniciais de  $t=0$ ;  $Y_{s,0}=0$ . Na Equação 14, o *acúmulo* corresponde ao acúmulo de massa dentro do sistema, o termo *entra* corresponde a massa transferida para o sistema, o termo *sai* corresponde a massa transferida do sistema e o termo *gerado* corresponde a massa gerada ou consumida no sistema, Na Equação 15,  $Y_s$  é a fração mássica de contaminante no sólido,  $t$  é o tempo,  $\varepsilon$  é a porosidade,  $\rho_s$  é a massa específica dos sólidos e  $f_s$  é a taxa de transferência de massa nos sólidos.

A conservação de massa no volume de controle para a fase líquida está apresentada na Equação 16:

$$\frac{dY_L}{dt} = -\frac{f_L}{\varepsilon\rho_L} \quad (16)$$

com as condições iniciais de  $t=0$ ;  $Y_{L,0}=Y_{L,t=0}$ . Na Equação 16,  $Y_L$  é a fração mássica de contaminante no líquido,  $\rho_L$  é a massa específica do líquido e  $f_L$  é a taxa de transferência de massa no líquido.

A taxa de transferência de massa é apresentada pela Equação 17:

$$f = -K_p a_r (Y_s - Y_{s,eq}) \quad (17)$$

onde  $K_p$  é o coeficiente de transferência de massa,  $a_r$  é a área superficial específica e  $Y_{s,eq}$  é a fração mássica de corante no equilíbrio.

A concentração de corante no sólido com base na fração mássica de contaminante no sólido ( $q$ ) está apresentada na Equação 18.

$$q = \frac{Y_s}{1 - Y_s} \quad (18)$$

A concentração de contaminante no sólido no equilíbrio está representada pela Equação 19:

$$q_{s,eq} = \frac{(C_i - C_e)V}{m_{ad}} \quad (19)$$

onde  $C_i$  é a concentração inicial de contaminante na fase líquida,  $C_e$  é a concentração de contaminante na fase líquida no equilíbrio e  $m_{ad}$  é a massa da fase sólida.

A fração mássica de contaminante no líquido ( $Y_{L,0}$ ) no tempo será está apresentada na Equação 20.

$$Y_{L,0} = \frac{C_i}{1 + C_i} \quad (20)$$

Por fim, a Equação 21 apresenta a concentração de contaminante no líquido com base na  $Y_L$ .

$$C = \frac{Y_L}{1 + Y_L} \quad (21)$$

Todas as equações apresentadas foram compiladas e a solução do modelo foi obtida através da integração numérica em uma rotina construída em modo *MatLab* (2012.a). As únicas incógnitas do modelo foram o  $K_p$ , e a porosidade ( $\epsilon$ ), no entanto, para que fosse possível encontrar a solução do modelo, essas variáveis foram determinadas a partir do valor que melhor se ajustou, no modelo simulado, aos dados experimentais.

Houve também a necessidade de realizar uma análise de sensibilidade paramétrica com o intuito de avaliar a influência da variação dos parâmetros  $K_p$ , e  $\epsilon$ , na simulação do processo de adsorção em batelada.

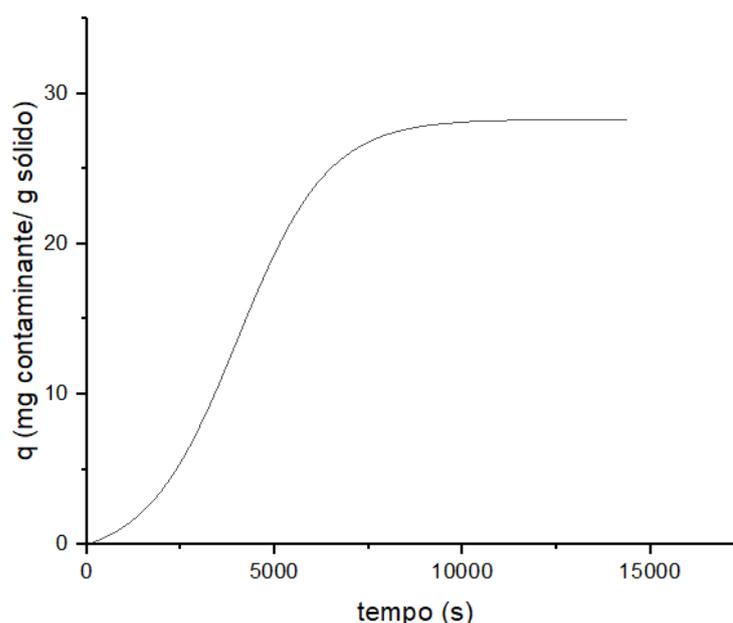
A sensibilidade paramétrica do coeficiente global foi realizada avaliando 5 valores, variando 10% do valor que melhor se aproximou dos dados experimentais, esses valores foram de  $1,44 \times 10^{-13}$  a  $1,76 \times 10^{-13}$  g/cm<sup>3</sup>.s. Também foi realizada a análise de sensibilidade paramétrica do valor da porosidade ( $\epsilon$ ) do leito de sólidos que também está vinculada a porosidade intrapartícula. Pois é onde ocorre a adsorção. Para a porosidade foram adicionadas 4 variações, os quais variaram entre 0,9874 e 0,9999.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção, são apresentados os resultados obtidos e as respectivas discussões. Primeiramente são apresentados os resultados do modelo simulado de adsorção em batelada, bem como os parâmetros obtidos através dos ajustes do modelo cinético avaliado. Por fim, é apresentado os resultados obtidos através do modelo proposto, bem como os resultados da análise de sensibilidade paramétrica do modelo para o coeficiente global de transferência de massa e para a porosidade do leito juntamente com a porosidade dos sólidos.

Assim sendo, a Figura 9 apresenta os resultados do modelo de adsorção em batelada de concentração de contaminante na fase sólida em função do tempo.

Figura 9 – Resultados experimentais para a concentração de contaminante na fase sólida em função do tempo

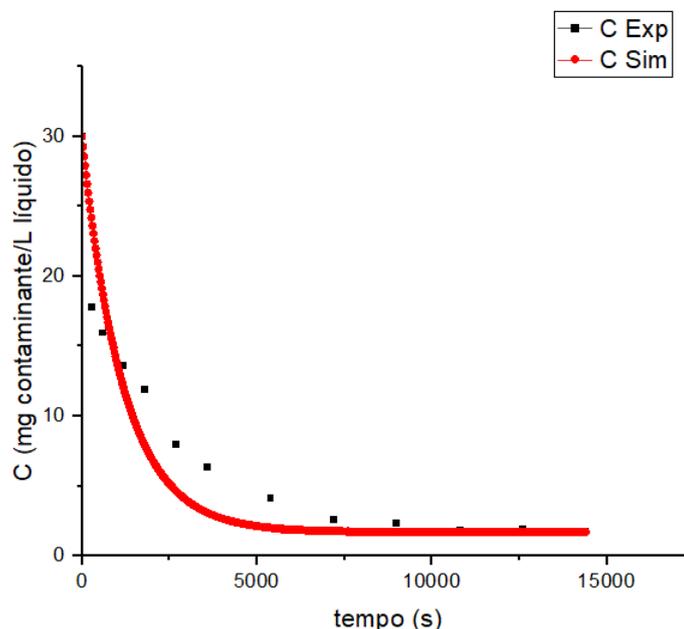


Fonte: Autora (2023)

Na Figura 9 pode-se observar o aumento da concentração de contaminante presente no sólido através do tempo.

A Figura 10 apresenta os resultados do modelo de adsorção em batelada juntamente aos dados experimentais de concentração de contaminante na fase líquida em função do tempo.

Figura 10 – Resultados experimentais e simulados para a concentração de contaminante na fase líquida em função do tempo



Fonte: Autora (2023)

Na Figura 10 observa-se que a concentração de contaminante na fase líquida diminui com o tempo. Isso ocorre devido a transferência de massa do soluto presente na fase líquida para o material adsorvente (fase sólida) (GEANKOPLIS, 1993). A taxa de sorção é maior no início do processo devido ao maior número de locais ativos na superfície do adsorvente. Com o passar do tempo ocorre a diminuição da taxa de adsorção e retirada do contaminante presente no adsorvato, tendendo ao equilíbrio (MCCABE, 2005). Dessa forma, é observado que o modelo descreveu satisfatoriamente o comportamento dos dados experimentais, pois apresentou uma boa aproximação aos dados obtidos experimentalmente dos valores de concentração de contaminante. Os parâmetros utilizados que melhor descreveram a adsorção se aproximando dos dados experimentais utilizados estão indicados pela Tabela 2.

Tabela 2 – Parâmetros utilizados para a modelagem do processo de adsorção

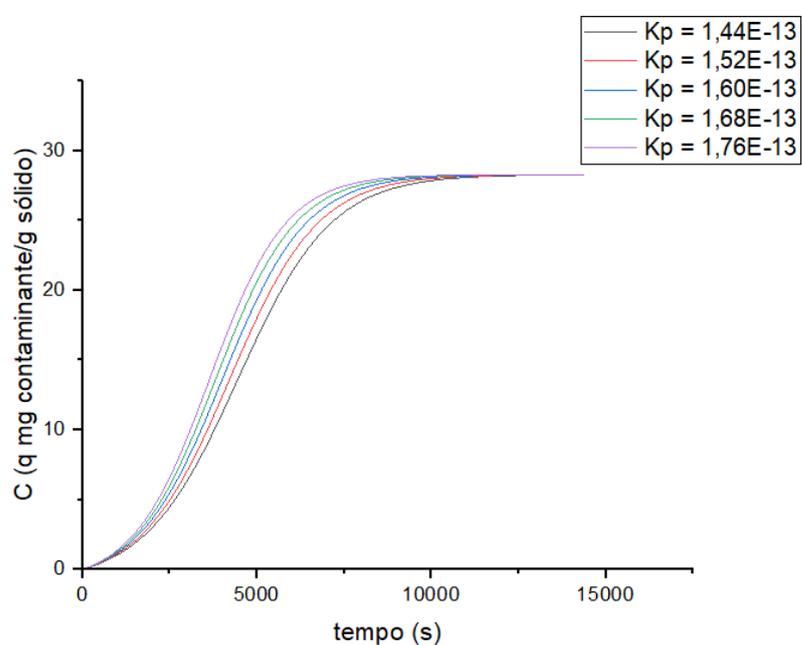
Parâmetros	
$k_p$	$1,60 \times 10^{-13}$ (g/cm <sup>3</sup> .s)
$\varepsilon$	0,9874

Fonte: Autora (2023)

Com estes resultados conclui-se, que é possível utilizar a simulação numérica para encontrar parâmetros que não são possíveis de estimar experimentalmente. Dessa forma, podem ser estudados outros contaminantes para serem adsorvidos com diversos adsorventes e avaliar a eficácia da operação antes mesmo de colocá-la em prática no laboratório.

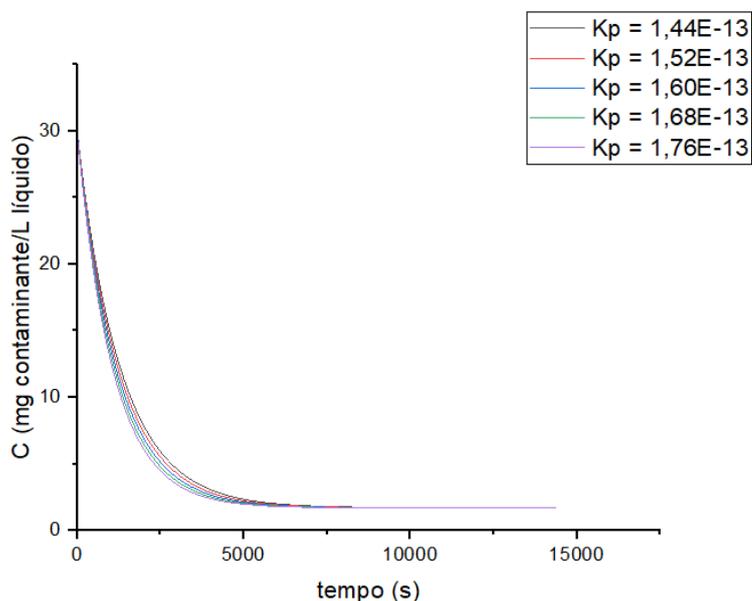
Nas Figuras 11 a 14 estão apresentadas o estudo da sensibilidade paramétrica para o coeficiente de transferência de massa e para a porosidade.

Figura 11 – Análise de sensibilidade paramétrica para o  $K_p$  em relação a C para fase sólida



Fonte: Autora (2023)

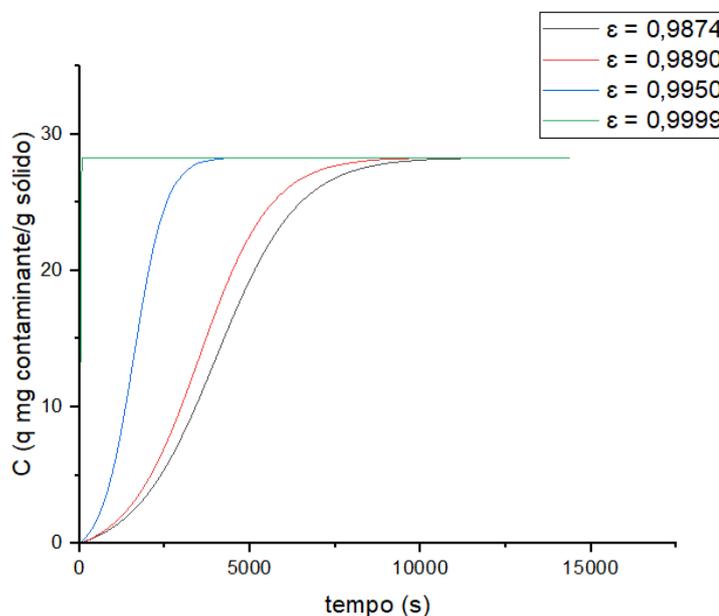
Figura 12 - Análise de sensibilidade paramétrica para o  $K_p$  em relação a C para fase líquida



Fonte: Autora (2023)

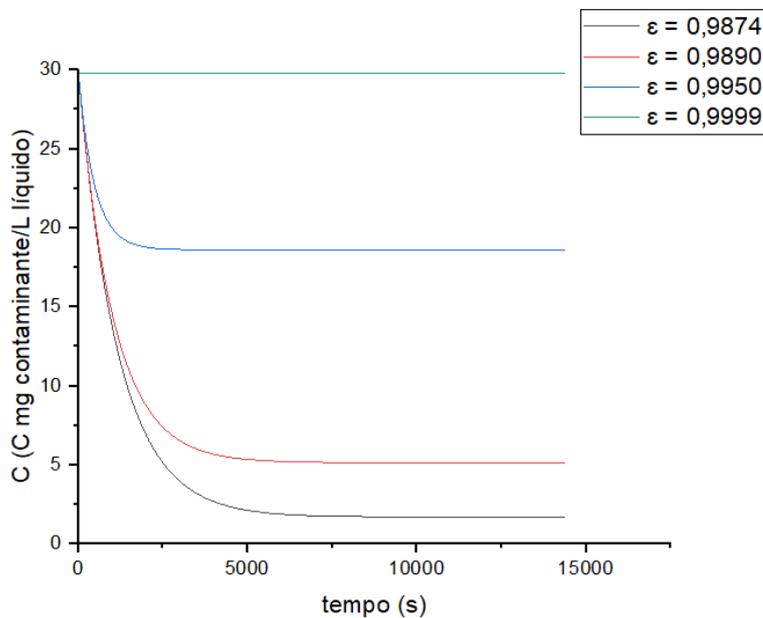
Observando os resultados apresentados nas figuras das curvas de concentração de contaminante para o estudo da sensibilidade paramétrica pode-se concluir que variar o valor de  $K_p$  em 10% causa influência na cinética de adsorção. Nestas figuras, o aumento ou a diminuição do coeficiente global de transferência de massa, acelera ou desacelera a operação de adsorção, já que por definição, representa a parcela de contaminante que migra do líquido para o sólido por unidade de área a cada segundo.

Figura 13 – Análise de sensibilidade paramétrica para a porosidade ( $\epsilon$ ) em relação a C para fase sólida



Fonte: Autora (2023)

Figura 14 – Análise de sensibilidade paramétrica para a porosidade ( $\epsilon$ ) em relação a C para fase líquida



Fonte: Autora (2023)

Observando as figuras do estudo da sensibilidade paramétrica para  $\epsilon$  conclui-se que mesmo variando pouco o valor da porosidade do leito de sólidos, a influência que essa causa é de extrema importância. Uma pequena mudança nesse valor faz com que o modelo não reproduza o processo de adsorção ocorrido, mudando a cinética e a capacidade de adsorção do adsorvente. Isso se deve ao fato de a

adsorção ocorrer entre os poros do adsorbato que será onde o contaminante ficará retido.

## 6 CONCLUSÃO

A modelagem da adsorção em batelada para remoção de um fármaco presente em soluções aquosas utilizando carvão ativado como adsorvente se mostrou uma boa forma de avaliar parâmetros relevantes para o processo de adsorção e eficácia da operação. O modelo desenvolvido reproduziu satisfatoriamente o processo de adsorção aproximando os dados experimentais e encontrando o valor do coeficiente de transferência de massa do processo e a porosidade do material adsorvente através de valores atribuídos que melhor descreveram as curvas de concentração de contaminante na fase sólida e líquida.

Por fim, no estudo da sensibilidade paramétrica realizada para esses parâmetros encontrados foi possível entender o quão significativo são esses valores para a melhor aproximação dos resultados simulados aos resultados experimentais. Observou-se que a porosidade é um parâmetro muito relevante para operação de adsorção, o coeficiente de transferência de massa também tem sua devida importância influenciando a velocidade em que a adsorção ocorre na simulação da operação realizada.

Conclui-se aqui também sobre a utilização do software *MatLab*, expandindo o conhecimento no software espera-se ser possível realizar simulações de operações mais complexas e dessa forma prever o comportamento das mesmas, o que auxiliará na realização e expansão de processos industriais e até mesmo em novas formas de separação para materiais contaminantes.

## REFERÊNCIAS

ADAMSON, A. W.; GAST, A. P. **Physical Chemistry of Surfaces**. New York: Wiley, 1997.

ALEF L. VAZ. Fármacos na água: quão potável é a água que sai das nossas torneiras?.2018. Disponível em: <<https://www.ufrgs.br/farmacologica/2018/11/29/farmacos-na-agua/>> Acesso em 28 de ago. 2022.

BASSANEZI, R.C. **Ensino – aprendizagem com modelagem matemática: uma nova estratégia**. São Paulo: Contexto, 2002.

CIMIRRO, N. F. G. M. **Carvão ativado de capimannoni (Eragrostis plana Nees) produzido por pirólise convencional e ativação química aplicado ao processo de remoção de fármacos**. 2020. Dissertação (PósGraduação Stricto Sensu em Engenharias) - Universidade Federal do Pampa; Campus Bagé, Bagé, 2020. Disponível em: Repositório Institucional da Unipampa. Carvão ativado de capimannoni (Eragrostis plana Nees) produzido por pirólise convencional e ativação química aplicado ao processo de remoção de fármacos. Acesso em: 10 ago. 2022.

COONEY, D. O. **Adsorption Design for Wastewater Treatment**. Florida: CRC Press, 1999.

EVERETT D H. Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units, appendix II: Definitions, terminology and symbols in colloid and surface Chemistry. **Pure and Applied Chemistry**, v. 31, n. 4, p. 577–638, 1972. Disponível em: <https://sci-hub.tw/https://doi.org/10.1351/pac197231040577>. Acesso em: 23 jul 2022.

FIGUEIREDO, P. L. M. **Adsorção de ibuprofeno e ácido clofibríco em carvões activados**. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química e Bioquímica) - Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, 2012. Disponível em: Repositório

Institucional da Unipampa: Adsorção de ibuprofeno e ácido clofíbrico em carvões activados. Acesso em: 12 jul. 2022.

FIGUEIREDO, P. S. **Remoção de prednisona por adsorção em carvão ativado obtido a partir do bagaço de oliveira**. Orientador: Prof. Dr. Marcilio Machado Morais. 2022. 69 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal do Pampa, Campus Bagé, Bagé, 2022. Disponível em:

[https://dspace.unipampa.edu.br/bitstream/rii/7028/1/TCC\\_II\\_Pietro\\_Serraglio\\_Figueiredo\\_REMOCAO\\_DE\\_PREDNISONA\\_POR\\_ADSORCAO\\_EM\\_CARVAO\\_ATIVADO\\_OBTIDO\\_A\\_PARTIR\\_DO\\_BAGACO\\_DE\\_OLIVEIRA.pdf](https://dspace.unipampa.edu.br/bitstream/rii/7028/1/TCC_II_Pietro_Serraglio_Figueiredo_REMOCAO_DE_PREDNISONA_POR_ADSORCAO_EM_CARVAO_ATIVADO_OBTIDO_A_PARTIR_DO_BAGACO_DE_OLIVEIRA.pdf). Acesso em: 11 jul. 2022.

FOUST, A. S. et. al. **Princípios das Operações Unitárias**, Ed. Guanabara Dois, 1982.

FRANCO, M. A. Es de; **Adsorção de fármacos em carvão ativado: processo em batelada, leito fixo e modelagem das curvas de ruptura**. Disponível em: <<https://lume.ufrgs.br/handle/10183/182226>> Acesso em: 12 jul. 2022

FREUNDLICH, H. M. F. **Über die Adsorption in Lösungen**. Journal Physical Chemistry, v. 57, n. 1, p. 385-470, 1907. Disponível em: <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/zpch-1907-5723/html>. Acesso em: 12 jul. 2022.

GASPAR, A. T. F. S. **Bioadsorção de cromo em algas marinhas utilizando coluna extratora**. 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)- Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003. Disponível em:<<http://www.bibliotecadigital>. Acesso em: 12 jul. 2022.

GEANKOPLIS, C. J. **Transport Processes and Unit Operations**. 3 ed. Englewood Cliffs: P T E Prentice-Hall, 1993.

GUTERRES, F. P. **Adsorção de azul de metileno por zeólita sintetizada a partir das cinzas leve da gaseificação do carvão mineral de Candiota/RS**. Orientador:

Prof. Dr. André Ricardo Felkl de Almeida. 2019. 119 p. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Engenharia) - Universidade Federal do Pampa, Campus Bagé, Bagé, 2019. Disponível em:  
<https://dspace.unipampa.edu.br/bitstream/riiu/5170/1/Fernanda%20Pedroso%20Gutierrez%20-%202019.pdf>. Acesso em: 26 jul. de 2022.

HO, Y. S.; MCKAY, G. **Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood**. Process Safety Environmental Protection, v. 76, n. 1, p. 183-191, 1998. Disponível em: <https://doi.org/10.1205/095758298529326>. Acesso em: 25 jul. 2022.

LAGERGREN, S. **About the theory of so-called adsorption of soluble substances**. Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar, [S. l.], v. 24, n. 1, p. 1-39, jan. 1898. Disponível em: <https://ci.nii.ac.jp/naid/10016440244/>. Acesso em: 21 jun. 2022.

LANGMUIR, Irving. **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. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ja02242a004>. Acesso em: 16 jul. 2022.

MARIN, P.; BORBA, C.E.; MÓDENES, A.P.; ESPINOZA-QUIÑONES, F.R.; OLIVEIRA, S.P.D. DE; KROUMOV, A.D. **Determination of the mass transfer limiting step of dye adsorption onto commercial adsorbent by using mathematical models**. Environmental Technology, v. 35, p. 2356-2364, 2014.

MASEL, R. **Principles of adsorption and reaction on solid Surfaces**. Wiley Series in Chemical Engineering, 1 Ed. 1996.

McCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**. 7<sup>a</sup> ed. Boston: McGraw-Hill, 2005.

MOREIRA, S. A. **Adsorção de íons metálicos de efluente aquoso usando bagaço do pedúnculo de caju: estudo de batelada e coluna de leito fixo**. 2008. 151 f.

Dissertação (Mestrado em Saneamento Ambiental) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2008. Disponível em: <http://repositorio.ufc.br/handle/riufc/17229>. Acesso em: 7 jul. 2022.

NASCIMENTO, R. F. do et al. **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. 258 p. Disponível em: <[http://www.repositorio.ufc.br/bitstream/riufc/10267/1/2014\\_liv\\_rfdnascimento.pdf](http://www.repositorio.ufc.br/bitstream/riufc/10267/1/2014_liv_rfdnascimento.pdf)>. Acesso em: 11 jun. 2022.

NUNES, B. **Fármacos no ambiente: implicações ecotoxicológicas**. Revista Captar: Ciência e Ambiente para todos, v.2, p. 9-20, 2010. Disponível em:

PIRES, A. I. V. F. **Adsorção de Atenolol em carvão activado, nanofibras e nanotubos de carbono**. 2009. Tese de mestrado-Universidade do Porto (FEUP), [S. l.], 2009. Disponível em: <<https://repositorio-aberto.up.pt/bitstream/10216/58845/1/000136266.pdf>>. Acesso em: 11 jun. 2022.

QIU, H.; LV, L.; PAN, B. C.; ZHANG, Q. J.; ZHANG, W. M.; ZHANG, Q. X. **Critical review in adsorption kinetic models**. Journal of Zhejiang University: Science A, v. 10, n. 5, p. 716-724, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1631/jzus.A0820524>. Acesso em: 21 jun. 2022.

RAUPP, Í. N. **Síntese de material carbonáceo a partir de resíduos da olivicultura para adsorção de contaminantes emergentes**. Orientador: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Gabriela Silveira da Rosa. 2022. 90 p. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Engenharia) - Universidade Federal do Pampa, Campus Bagé, Bagé, 2022.

Disponível em: <

[https://repositorio.unipampa.edu.br/bitstream/riu/6887/1/IRIS\\_NUNES\\_RAUPP\\_2022.pdf](https://repositorio.unipampa.edu.br/bitstream/riu/6887/1/IRIS_NUNES_RAUPP_2022.pdf)>. Acesso em: 04 ago. 2022

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. New York: J. Wiley - Interscience, 1984. p 433.

SANTOS, E. G. dos; ALSINA, O. L. S. de; SILVA, F. L. H. da. **Desempenho de biomassas na adsorção de hidrocarbonetos leves em efluentes aquosos**.

Química Nova, v. 30, p. 327-331, 2007. Disponível em:  
<https://www.scielo.br/j/qn/a/9P9kdVhxBWz6jXYMhNdZngx/?lang=pt>. Acesso em: 11 jul. 2022.

SEKAR, M.; SAKTHI, V.; RENGARAJ, S. **Kinetics and equilibrium adsorption study of lead (II) onto activated carbon prepared from coconut shell**. Colloid and Interface Science, v. 279, p. 307-313, 15 nov. 2004. Disponível em:  
<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979704005612>>. Acesso em: 12 jun. 2022.

SILVA, E. O. **Carvão ativado obtido a partir da palha de azevém (*Lolium multiflorum* Lam.) para a adsorção do corante azul de metileno**. Orientador: Prof. Dr. André Ricardo Felkl de Almeida. 2019. 156 p. Dissertação (Pós-Graduação em Engenharia) – Universidade Federal do Pampa, Campus Bagé, Bagé, 2019. Disponível em:  
<https://dspace.unipampa.edu.br/bitstream/riiu/5169/1/Elenara%20Oliveira%20da%20Silva%20-%202019.pdf>. Acesso em: 11 jul. 2022.

SILVA, L. J. S. **Modelagem matemática do processo de adsorção em carvão ativado de compostos orgânicos solúveis presentes em água produzida**. Orientador: Prof. Dr. Adriano da Silva. 2022. 105 p. Dissertação (Pós-graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2022. Disponível em: <<https://repositorio.ufsc.br/xmlui/handle/123456789/236183>>. Acesso em: 19 jul. 2022.

SIPS, R. (1948) **The Structure of a Catalyst Surface**. The Journal of Chemical Physics, 16, 490-495. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.1746922>>. Acesso em: 04 ago. 2022.

SKODRAS, G.; DIAMANTOPOULOU, I.; PANTOLEONTOS, G.; SAKELLAROPOULOS, G. P. **Kinetic studies of elemental mercury adsorption in activated carbon fixed bed reactor**. Journal of Hazardous Materials, [S.l.], v. 158, n. 1, p. 1–13, 2008. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0304389408001246?via%3Di>  
hub. Acesso em: 04 ago. 2022.

VALÉRIO FILHO, A. **Carvão ativado a partir do lodo de estação de tratamento de água aplicado na remoção de contaminantes**. 99f.: 2021. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Pampa, Campus Bagé, Bagé, 2021. Disponível em: Repositório Institucional da Unipampa: Carvão ativado obtido a partir de lodo de estação de tratamento de água aplicado na remoção de contaminantes. Acesso em: 12 julho. 2022

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. **Kinetics of adsorption on carbon from solution**. Journal of the Sanitary Engineering Division, v. 89, n. 2, p. 31-60, 1963. Disponível em: <https://doi.org/10.1061/JSEDAI.0000430>. Acesso em: 21 jun. 2022.

WORCH, E. (2012) **Adsorption Technology in Water Treatment-Fundamentals, Processes, and Modeling, Germany**. Walter de Gruyter, GmbH & Co. KG, Berlin, p 345.

## APÊNDICE

Escrita do programa para simulação da adsorção em batelada em linguagem MatLab.

%Adsorção em batelada

%Transposição de argumentos

global Kp ros rol E fi dp Ce V mad Ci Ysi Yli ar qseq Yseq f

%Formato de impressão

format short g

%Dados de entrada:

t=14400.0;	%Tempo de adsorção (s)
ar=145500;	%Área específica dos sólidos (cm <sup>-1</sup> )
Kp=0.0000000000000160;	%Coeficiente global de transferência de massa (g/cm <sup>2</sup> s)
ros=2.235*(10 <sup>-3</sup> );	%Massa específica dos sólidos (mg/cm <sup>3</sup> )
rol=1.0*(10 <sup>-3</sup> );	%Massa específica dos solução (mg/cm <sup>3</sup> )
E=0.9874545;	%Porosidade do leito de sólidos (-)
fi=0.99;	%Esfericidade dos sólidos (-)
dp=0.0495;	%Diâmetro médio dos sólidos (cm)
Ce=1.703*(10 <sup>-3</sup> );	%Concentração do contaminante na fase líquida no equilíbrio (mg/cm <sup>3</sup> )
V=25;	%Volume da fase líquida (mL=cm <sup>3</sup> )
mad=0.025;	%Massa de adsorvente(g)
Ci=30*(10 <sup>-3</sup> );	%Concentração inicial do contaminante na fase líquida (mg/cm <sup>3</sup> )
Ysi=0.00;	%Fração mássica de contaminante nos sólidos em t=0 (-)

%Equações auxiliares:

Yli=Ci/(1+Ci);	%Fração mássica de contaminante no líquido em t=0 (-)
qseq=((Ci-Ce)*V)/mad;	%Concentração de contaminante com base na Ci e Ce (mg/g)
Yseq=qseq/(1+qseq);	%Fração mássica de contaminante no equilíbrio (-)

%Parâmetros de integração:

tspan=[0:30:t];	%Intervalo de tempo na integração (s)
Ys0=Ysi;	%Condição inicial de contaminante no sólido(-)
Yl0=Yli;	%Condição inicial de contaminante no líquido (-)
var_t=[Ys0 Yl0];	
[t,var]=ode23s('ads',tspan,var_t);	

% Respostas:

```

qsim=var(:,1)/(1-var(:,1));           %Concentração de contaminante com base no Ys
(mg/g)
Csim=(var(:,2)/(1-var(:,2)))*1000; %Concentração de contaminante no líquido com
base no Yl (mg/cm3)
load ('DExp.txt');
tempo=DExp(:,1);
Cexp=DExp(:,2);
Resposta=[t qsim Csim]
openvar('Resposta')
%openvar('DExp')
Resposta=[t qsim Csim]

```

%Gráficos:

```

figure('name','Concentração de contaminante na fase sólida');
plot(t,qsim)
xlabel('t (s)');
ylabel('q(mg contaminante/g sólido)');

figure('name','Concentração de contaminante na fase líquida');
plot(t,Csim,tempo,Cexp,'o');
%axis([0 7200 0 150]);
xlabel('t (s)');
ylabel('C(mg contaminante/L líquido)');

```

FIM

```
function df = ads(t,var)
```

%Transposição de argumentos

```
global Kp ros rol E fi dp Ce V mad Ci Ysi Yli ar qseq Yseq f
```

```
Ys=var(1);
Yl=var(2);
```

%Equações

```
f=-Kp*ar*(Ys-Yseq);
```

%Derivada

```
dYs= (f)/((1-E)*ros);
dYl= (-f/(E*rol));
df=[dYs dYl]';
```

end