

CICLOS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DO ANTIBIÓTICO CIPROFLOXACINA PELA RESINA SUPERGEL[™] SGC650H – EXPERIMENTAL E MODELAGEM

Júnior Staudt (*), Thiago Yudi Sato, Lara Talita Schneider, Luana Braun, Carlos Eduardo Borba.

*Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE). junior.staudt@hotmail.com

RESUMO

O objetivo do presente trabalho foi estudar ciclos de adsorção/dessorção do fármaco Ciprofloxacina (CIP) em coluna de leito fixo empacotada com a resina polimérica SUPERGELTM SGC650H. A partir dos resultados obtidos, foi observado que a resina tratada com solução eluente de HCl 2 mol L⁻¹ (RT₂) demonstrou maior capacidade adsortiva na primeira etapa de adsorção dos ciclos em relação à resina virgem (RV), configurado uma espécie de pré-ativação da resina $(q_{satRT}=524 \text{ mg g}^{-1} e q_{satRV}=218 \text{ mg g}^{-1}$, respectivamente). Ademais, observou-se que a resina pode ser empregada por três ciclos, uma vez que a capacidade da mesma manteve-se dentro do desvio padrão de todas as curvas de ruptura experimentais ($q_{sat} = 486 \pm 41 \text{ mg g}^{-1}$), com valores de: $q_{sat1} = 524 \text{ mg g}^{-1}$, $q_{sat2} = 447 \text{ mg g}^{-1}$ e $q_{sat3} = 465 \text{ mg g}^{-1}$ para as etapas de adsorção do primeiro, segundo e terceiro ciclos, respectivamente. Além disso, o modelo matemático proposto foi capaz de descrever satisfatoriamente as etapas de adsorção dos ciclos, utilizando parâmetros de equilíbrio ($q_{max} e K$) e de transferência de massa (k_f) estimados em trabalhos anteriores, e a constante cinética de adsorção de pelo coeficiente de determinação de R^2 de 0,9934, 0,9804 e 0,9845, para as etapas de adsorção dos ciclos 1, 2 e 3, respectivamente. Em relação às etapas de desorção dos mesmos ciclos, a qualidade do modelo é evidenciada, 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 $desv_{med}=7,55$ %.

PALAVRAS-CHAVE: Regeneração, Adsorção cíclica, Dessorção, Fármacos, Modelagem matemática.

INTRODUÇÃO

A fabricação de fármacos, assim como outros processos industriais, gera expressiva quantidade de resíduos. Pelo fato de que as técnicas convencionais de tratamento de água e esgoto não são totalmente eficientes na remoção desse tipo de resíduos, parte dos resíduos farmacêuticos que chega às estações de tratamento pode entrar em contato direto com a população ou mesmo persistir no ambiente, possibilitando a indução de resistência em bactérias (JALIL *et al.*, 2015). Dessa forma, faz-se necessária a busca de métodos mais eficientes no tratamento de efluentes contendo fármacos.

Dentre as técnicas comumente usadas no tratamento desses efluentes, destaca-se a adsorção, que consiste em uma operação unitária de transferência de massa na qual um ou mais componentes de uma fase fluida são transferidos para uma fase sólida, até que a condição de equilíbrio entre as fases seja atingida (SAUSEN *et al.*, 2018). Dentre as vantagens do processo de adsorção, pode-se mencionar a não formação de intermediários e a possibilidade de tratamento de grandes volumes de contaminante. Por outro lado, adsorventes como resinas poliméricas podem representar elevados custos, que levam à necessidade de regeneração por meio de adsorção cíclica, ou ciclos de adsorção e dessorção (JIANG *et al.*, 2015).

A adsorção cíclica é composta usualmente por três etapas, sendo: saturação (adsorção), regeneração (dessorção) e lavagem. No entanto, são escassos na literatura os trabalhos que se dedicam a estudar a etapa de regeneração do adsorvente (COSTA e RODRIGUES, 1985; MAZUR *et al.*, 2017). Além disso, é necessário que sejam empregados eluentes que, além de garantir alta eficiência de dessorção, não prejudiquem a capacidade do adsorvente em novos ciclos (SEOLATTO *et al.*, 2009). 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).

Dessa forma, o presente trabalho é uma continuação do trabalho de Staudt (2019), no qual foi avaliada a concentração de eluente para a etapa de dessorção de Ciprofloxacina (CIP) da resina de troca iônica SupergelTM SGC650H, e tem por objetivo estudar ciclos de adsorção/dessorção para o mesmo sistema CIP-resina em coluna de leito fixo, além de propor a modelagem matemática dos ciclos a partir de parâmetros de adsorção e dessorção estimados em trabalhos anteriores.



OBJETIVOS

O objetivo geral do trabalho foi identificar o número de ciclos aos quais a resina SGC650H poderia ser submetida sem perder a sua capacidade de remoção de CIP. Além disso, modelos matemáticos baseados em balanços de massa nas fases líquida e sólida foram propostos para descrever os ciclos de adsorção e de dessorção a partir de parâmetros otimizados em trabalhos anteriores.

METODOLOGIA

O material adsorvente utilizado no presente trabalho foi a resina polimérica SUPERGEL[™] SGC650H, comercializada pela empresa Purolite® Ltda. A solução de Ciprofloxacina, foi preparada utilizando água destilada e o princípio ativo de CIP (HCl), o qual apresenta grau de pureza de 98,54%. Para o ajuste do pH da solução, foram utilizadas alíquotas de hidróxido de sódio (NaOH 0,1 mol L⁻¹) e ácido clorídrico (HCl 0,1 mol L⁻¹). Na etapa de adsorção, a CIP era alimentada à coluna até a saturação da resina.

Para determinar a concentração de CIP em solução, curvas de calibração que relacionam absorbância e concentração foram determinadas a partir de diluições de uma solução estoque de CIP, com ajuste de pH de 1 a 5 e obedecendo à faixa linear da Lei de Lambert-Beer. A concentração na fase líquida foi determinada na máxima absorção de luz por espectrofotometria de absorção molecular UV-vis (Shimadzu UV-1800).

Na etapa de dessorção, a fase fluida foi composta por solução eluente de HCl, à concentração molar de 2 mol L⁻¹, enquanto que a fase sólida era composta pela resina saturada na etapa de adsorção. A solução eluente foi preparada a partir de ácidos comerciais concentrados (NEON – P.A/ACS, 37%).

O estudo da adsorção cíclica de CIP em coluna de leito fixo teve o intuito de avaliar a possibilidade de reutilização da resina. Assim, foi possível 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 e (ii) regeneração da resina (dessorção de CIP). Além disso, uma etapa de lavagem era conduzida entre o fim de um ciclo e o início do outro, com o objetivo de remover o excesso de ácido da superfície do adsorvente.

Foram utilizadas condições de altura de leito e vazão ($H_L=1 \ cm$, $Q_a=0,002 \ L \ min^{-1}$) na etapa de adsorção, enquanto para a etapa de dessorção foi empregada vazão de $Q_d=0,0038 \ L \ min^{-1}$. A quantidade de CIP retida pela resina em cada ciclo (adsorção) foi calculada pela Equação (1). A quantidade de CIP na durante a etapa de regeneração (dessorção) foi obtida pela Equação (2).

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

$$\varepsilon_L = 1 - \frac{\rho_L}{\rho_P} = \frac{m}{V_L \rho_P}$$
equação (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 foi obtida pela equação (4.4):

$$\rho_L = \frac{m}{V_L}$$
equação (4)

Os experimentos foram realizados utilizando-se o aparato experimental ilustrado na Figura (1).



Figura 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.

Para a modelagem matemática de ambas etapas dos ciclos (adsorção e dessorção), o balanço de massa na fase líquida foi representado pela Equação (5), enquanto que a relação da concentração de CIP no equilíbrio foi dado pelo modelo de isoterma de Langmuir (Equação (6)).

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\rho_L}{\varepsilon_L} \frac{\partial q}{\partial t} + v_0 \frac{\partial C}{\partial z} - D_{ax} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = 0 \qquad \text{equação (5)}$$

$$q = \frac{q_{max} K C_{eq}}{1 + K C_{eq}} \qquad \text{equação (6)}$$

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), D_{ax} o coeficiente de dispersão axial (cm² min⁻¹), 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.

As condições iniciais utilizadas na resolução da Equação (5) foram:

$$C(z, 0) = 0$$
 equação (7)
 $q(z, 0) = q_{sat}$ equação (87)

Foram necessárias, ainda, duas condições de contorno, as quais são expressas nas Equações (9) e (10).

$$\frac{\partial C}{\partial z}\Big|_{z=0} = \frac{v_0}{p_{ax}} (C(t,0) - C_0) \qquad \text{equação (9)}$$
$$\frac{\partial C}{\partial z}\Big|_{z=L} = 0 \qquad \text{equação (10)}$$

onde C_0 é a concentração de alimentação de CIP na fase líquida (mg L⁻¹).

O balanço de massa na fase sólida para a etapa de adsorção foi representado pelo modelo de adsorção na superficie considerando monocamada (Equação 11), considerando os parâmetros de equilíbrio de capacidade máxima de adsorção e constante de afinidade de Langmuir estimados no estudo de Sausen *et al.* (2018), que correspondem a q_{max} =510,64 mg g⁻¹ e *K*=1,93 L mg⁻¹, respectivamente. Em virtude das diferenças nas condições operacionais (vazão e altura do leito) entre o trabalho citado e o presente trabalho, a constante cinética de adsorção na superficie (k_a), foi novamente ajustada para melhor descrever os ciclos. Por outro lado, para a etapa de dessorção, o balanço de massa na fase sólida foi dado pelo modelo de difusão no filme externo (Equação 12), aplicando-se os parâmetros de transferência de massa e de equilíbrio k_f =0,429 min⁻¹, q_{max} =503,36 mg g⁻¹ e *K*=5,98×10⁻⁴ L mg⁻¹, estimados por Staudt *et al.* (2020).



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

equação (11)

(12)

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

onde k_a é a constante cinética de adsorção (L mg⁻¹ min⁻¹), k_d a constante cinética de dessorção (min⁻¹) e k_f o coeficiente volumétrico de transferência de massa no filme externo (min⁻¹).

RESULTADOS

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 (2), é possível perceber uma considerável alteração de capacidade máxima da resina entre a RV e a RT₂ (q_{satRV} =218 mg g⁻¹ e q_{satRT} =524 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. Esse resultado vai de acordo com o encontrado para o sistema fechado e batelada nos trabalhos de Staudt (2019) e Staudt *et al.* (2020). Dessa forma, essa espécie de ativação da resina foi adotada na etapa inicial do primeiro ciclo experimental (anterior à etapa de adsorção do ciclo 1). O mesmo se aplica à modelagem matemática da etapa de adsorção dos ciclos.



Figura 2. Curvas de ruptura dos testes preliminares de adsorção dos ciclos. (Condições experimentais: $H_L=1 cm$, $Q=0,002 L min^{-1}$, $T=30 \circ C$, $C_{0,CIP}=100 mg L^{-1}$).

Em relação aos ciclos completos, observou-se 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±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). 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 (3)).



Figura 3. Resultados experimentais dos ciclos. (Condições experimentais: *T*=30 °C; *H*_L=1 *cm*; a) Adsorção -*Q*=0,002 *L* min⁻¹, *C*_{0,*CIP*}=100 *mg L*⁻¹, b) Dessorção - eluente HCl 2 mol L⁻¹; *q*_{sat}=486±41 *mg g*⁻¹; *Q*=0,0038 L min⁻¹; • Ciclo 1; ■ Ciclo 2; ○ Ciclo 3; □ Ciclo 4; ▲ Etapa de adsorção do ciclo 5).

A partir de parâmetros de equilíbrio e de transferência de massa estimados em trabalhos anteriores, e do ajuste do parâmetro cinético k_a , a modelagem matemática da adsorção cíclica para os três primeiros ciclos experimentais foi realizada. Na Figura (4), 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 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.

Em relação à modelagem da adsorção dos ciclos, percebeu-se que o modelo mostrou boa concordância com os dados experimentais, 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 cinético, apesar da pequena discrepância no estágio inicial do processo, a qual é causada por limitações experimentais (STAUDT, 2019). A qualidade do modelo de dessorção 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 4. 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; *qsat*=486±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); ○ Dados experimentais de adsorção; □ Dados experimentais de dessorção; --- Modelo de adsorção; — Modelo de dessorção).

De forma geral, considerando que houve apenas o ajuste do parâmetro cinético de adsorção, obtendo o valor de $k_a=3,25\times10^{-5}$ L mg⁻¹ min⁻¹, o modelo demonstrou excelente capacidade preditiva e robustez ao descrever satisfatoriamente os dados experimentais dos ciclos completos, uma vez que os demais parâmetros foram obtidos em diferentes condições operacionais (Sausen *et al* 2018) ou ainda em sistema batelada (STAUDT *et al*. 2020). 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.

CONCLUSÕES

Em suma, as principais conclusões obtidas no presente trabalho foram: (i) os tratamentos ácido da resina com solução de HCl 2 mol L⁻¹ promoveu um da capacidade de adsorção; (ii) 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; (iii) o modelo matemático proposto, construído empregando parâmetros estimados separadamente em trabalhos, mostrou robustez e capacidade preditiva, mostrando excelente concordância com os dados experimentais, e portanto, pode ser aplicado na ampliação de escala do processo.



REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1. BASHIRI, H.; HASSANI JAVANMARDI, A. A new rate equation for desorption at the solid/solution interface. Chemical Physics Letters, 2017.
- 2. 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** 172, p.312–320, 2011.
- 3. 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, v. 13, n. 1, p. 1–10, 2016.
- 4. COSTA, C.; RODRIGUES, A. Design of cyclic fixed □ bed adsorption processes. Part II: Regeneration and cyclic operation. AIChE Journal, v. 31, n. 10, p. 1655–1665, 1985.
- 5. JIANG, W. T. et al. Sorption and desorption of tetracycline on layered manganese dioxide birnessite. International Journal of Environmental Science and Technology, 2015.
- 6. MAZUR, L. 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**, v. 316, p. 255–276, 2017.
- 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. Environmental Technology, 39, 1–17, 2017.
- 8. ROCA JALIL, M. E.; 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.
- SAUSEN, M. (2017). Remoção de Cprofloxacina em coluna de leito fixo empacotada com reina de troca iônica. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná.
- 10. 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, 2018.
- 11. SEOLATTO, A. A. et al. Zinc(II) desorption by sargassum filipendula biomass in batch and in fixed-bed column for multiple sorption-regeneration cycles. Water Science and Technology, 2009.
- Staudt, J. (2019). Estudo de ciclos de adsorção/dessorção do antibiótico Ciprofloxacina em coluna de leito fixo empacotada com a resina catiônica SUPERGELTM SGC650H. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná.
- Staudt, J., Scheufele, F. B., Ribeiro, C., Sato, T. Y., Canevesi, R., C. E. Borba. Ciprofloxacin desorption from gel type ion exchange resin: desorption modeling in batch system and fixed bed column. Separation and Purification Technology, 230, 115857. doi:10.1016/j.seppur.2019.115857, 2020.

14.