

## MODELAGEM MATEMÁTICA DA ADSORÇÃO EM BATELADA DE NIMESULIDA UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO

### MATHEMATICAL MODELING OF THE BATCH ADSORPTION OF NIMESULIDE USING ACTIVATED CARBON

Luiza Maria Ferreira Costa, Gabriela Unamuzaga Minho, Gabriela Silveira Da Rosa,  
André Ricardo Felkl De Almeida

Universidade Federal Do Pampa (UNIPAMPA)

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. A adsorção é uma operação unitária que tem se mostrado bastante eficiente para a remoção de contaminantes presentes em soluções aquosas. Uma forma de identificar parâmetros que não são identificados experimentalmente é a modelagem matemática e simulação numérica. 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. 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 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  $1,60 \times 10^{-13} \text{ g/cm}^3 \cdot \text{s}$  do coeficiente global da transferência de massa 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 nos resultados da cinética de adsorção.

Palavras-chave: Contaminantes; Transferência de massa; Simulação numérica; Balanço global.

---

---

*Abstract: The production and consumption of drugs increases year on 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 and most commonly end up in wastewater, where conventional treatment is not sufficient to remove these compounds, which pass through the process almost unchanged. Adsorption is a unitary operation that has proven to be very efficient for removing contaminants from aqueous solutions. One way of identifying parameters that are not identified experimentally is through mathematical modeling and numerical simulation. The aim of this work was to study the mathematical modeling of the adsorption process in a batch system for the removal of the drug nimesulide from solutions using activated carbon. The methodology consisted of developing a mathematical model that allowed the global coefficient to be estimated, which proposes grouping the mass transfer mechanisms involved in the process. We then developed equations for the liquid and solid phases of the process and obtained the solution of the model through numerical integration in a routine built in MatLab and carried out a parametric sensitivity study for this variable and for the porosity of the bed of solids. The mathematical modeling study proved to be effective for the adsorption operation. The mass transfer coefficient was determined based on the simulation's approximation to the experimental data, with the best fit being the value of  $1.60 \times 10^{-13} \text{ g/cm}^3 \cdot \text{s}$  for the overall mass transfer coefficient, and the porosity found was 0.9874. By studying the parametric sensitivity analysis, it was possible to identify that the porosity of the bed of solids and the overall mass transfer coefficient have an influence on the results of the adsorption kinetics.*

*Keywords: Contaminants; Mass transfer; Numerical simulation; Global balance.*

## INTRODUÇÃO

Ao longo dos anos, o avanço das tecnologias e pesquisas para a cura de patologias elevou 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 (SILVA, 2022). Sendo assim, esse trabalho se direciona 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.



### METODOLOGIA

Para a realização deste trabalho foram utilizados dados da dissertação de Valério Filho (2021). A adsorção 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.

O carvão ativado utilizado 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  $0,0495 \text{ cm}$ .

Para o presente trabalho foram explorados os resultados referentes a cinética de adsorção em batelada, onde uma solução de nimesulida de 25 mL foi adicionada em contato com o carvão ativado. 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.

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 foi realizada a modelagem para a cinética 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 agrupa os mecanismos de transferência de massa no adsorvente.

Para definição do problema se tem o volume de controle (VC) ilustrado na Figura 1.

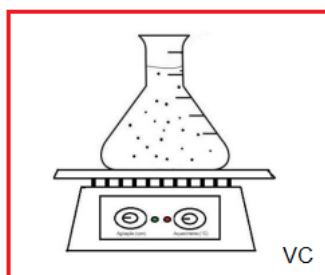


Figura 1. Volume de controle para o processo de adsorção em batelada

Neste sistema se tem as seguintes hipóteses simplificadoras: (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 1, no volume de controle para a fase sólida obtém-se a Equação 2,

$$\text{acúmulo} = \text{entra} + \text{sai} \pm \text{gerado} \quad (1)$$

$$\frac{dY_s}{dt} = \frac{f_s}{(1 - \varepsilon)\rho_s} \quad (2)$$

com as condições iniciais de  $t=0$ ;  $Y_{s,0}=0$ . Na Equação 1, 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. Não há entrada e saída de massa no volume de controle, apenas o acúmulo e geração pela transferência de massa na fase líquida para a fase sólida. Na Equação 2,  $Y_s$  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 3:

$$\frac{dY_L}{dt} = -\frac{f_L}{\varepsilon\rho_L} \quad (3)$$

com as condições iniciais de  $t=0$ ;  $Y_{L,0}=Y_{L,t=0}$ . Na Equação 3,  $Y_L$  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 4:

$$f = -K_p a_r (Y_s - Y_{s,eq}) \quad (4)$$

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 5.

$$q = \frac{Y_s}{1 - Y_s} \quad (5)$$

A concentração de contaminante no sólido no equilíbrio está representada pela Equação 6:

$$q_{s,eq} = \frac{(C_i - C_e)V}{m_{ad}} \quad (6)$$

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 7.

$$Y_{L,0} = \frac{C_i}{1 + C_i} \quad (7)$$



Por fim, a Equação 8 apresenta a concentração de contaminante no líquido com base na  $Y_L$ .

$$C = \frac{Y_L}{1 + Y_L} \quad (8)$$

Todas as equações apresentadas foram compiladas e a solução do modelo foi obtida através da integração numérica em uma rotina construída em modo *MatLab* (2012a). 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. Para a porosidade foram adicionadas 4 variações, os quais variaram entre 0,9874 e 0,9999.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 2 se analisou os resultados do modelo de adsorção em batelada e dos dados experimentais de capacidade e concentração de contaminante na fase sólida em função do tempo.

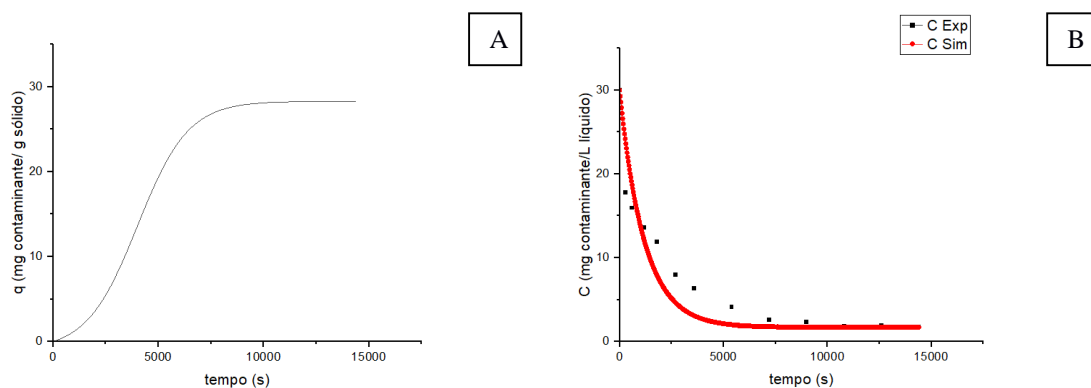


Figura 2. a) Capacidade de contaminante na fase sólida em função do tempo; b) Concentração de contaminante na fase líquida em função do tempo

Na Figura 2 pode-se observar o aumento da concentração de contaminante presente no sólido através do tempo e os resultados do modelo juntamente aos dados experimentais de concentração de contaminante na fase líquida em função do tempo. Ainda, se pode observar 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 1.

Tabela 1 – Parâmetros utilizados para a modelagem do processo de adsorção

Parâmetros	
$k_p$	$1,60 \times 10^{-13} \text{ (g/cm}^3 \cdot \text{s)}$
$\epsilon$	0,9874

Fonte: Autora (2023)



Com estes resultados é possível verificar que a utilização da simulação é possível, abordar a simulação numérica para encontrar parâmetros que não são possíveis de estimar experimentalmente. Dessa forma, obteve-se o coeficiente de transferência de massa, onde experimentalmente não seria possível estimar em experimentos no laboratório. Na Figura 3 consta o estudo da sensibilidade paramétrica para o coeficiente de transferência de massa e para a porosidade.

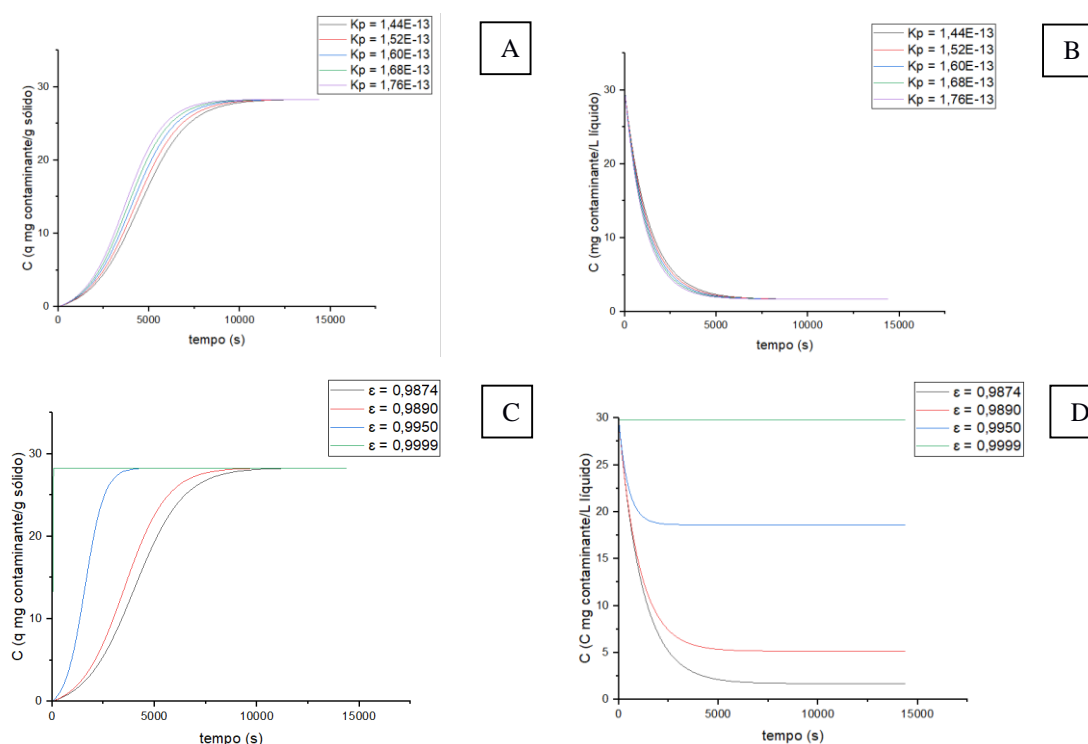


Figura 3. a) Análise de sensibilidade paramétrica para o  $K_p$  em função da  $C$  na fase sólida; b) Análise de sensibilidade paramétrica de  $K_p$  em função da  $C$  na fase líquida; c) Análise de sensibilidade paramétrica para a porosidade em função da  $C$  na fase sólida; d) Análise de sensibilidade paramétrica para a porosidade em função da  $C$  na fase líquida

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.

Ainda analisando 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 variável causa é de extrema importância. Uma pequena mudança no valor faz com que o modelo não reproduza o processo de adsorção, mudando a cinética e a capacidade de adsorção do adsorvente. Isso se deve ao fato de a adsorção ocorrer entre os poros do adsorvato que será onde o contaminante ficará retido.

### 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.

### AGRADECIMENTOS

Agradeço a CAPES, FAPERGS E UNIPAMPA que foram imprescindíveis para que este trabalho fosse realizado.

### REFERÊNCIAS

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 10 agos. 2023.

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 agos. 2023.

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

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. I.], 2009. Disponível em: <<https://repositorio-aberto.up.pt/bitstream/10216/58845/1/000136266.pdf>>. Acesso em: 10 agos. 2023.

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,



# CONGREGA 23 → 24

GLOBALIZANDO SABERES

Urcamp

UM EVENTO DA



20ª SEMANA NACIONAL DE  
CIÊNCIA E TECNOLOGIA  
CIÊNCIAS BÁSICAS PARA O  
DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL

Bagé, 2019. Disponível em:

<https://dspace.unipampa.edu.br/bitstream/riu/5169/1/Elenara%20Oliveira%20da%20Silva%20-%202019.pdf>. Acesso em: 10 agos. 2023.

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: 10 agos. 2023.

---