

Efeito da hidrodinâmica na adsorção de ciprofloxacina por biochar em leito fixo

Hydrodynamics effect over ciprofloxacin adsorption onto biochar in fixed bed

RESUMO

A adsorção em colunas de leito fixo apresenta grande aplicabilidade para o tratamento de efluentes em processos industriais, uma vez que é capaz de processar grandes volumes, bem como operar em sistemas contínuos. Apesar disso, a eficiência do processo está condicionada, além de propriedades do sistema adsorbato-adsorbente, às condições operacionais do processo. Nesse contexto, neste trabalho foi avaliada a influência da vazão de alimentação, 3, 5, 7 e 10 mL min⁻¹, sobre as condições hidrodinâmicas e o mecanismo de transferência de massa e, conseqüentemente, a performance do leito no processo de adsorção de ciprofloxacina, CIP, por um biochar do pseudocaule da bananeira, BC-PCB. Para isto, empregou-se uma modelagem matemática fenomenológica na descrição do comportamento do equilíbrio e cinética do processo. Além disso, com base nos dados experimentais e na modelagem, foram determinados parâmetros hidrodinâmicos e de performance do leito, como eficiência, tempo de ruptura, ZTM, regime fluidodinâmico e queda de pressão. Tais resultados auxiliam na compreensão dos mecanismos complexos envolvidos, visando o projeto, otimização e *scale up* de processos de adsorção em leito fixo.

PALAVRAS-CHAVE: Modelagem matemática. Transferência de massa. Difusão mássica.

ABSTRACT

The adsorption in fixed bed columns present great applicability for the effluents' treatment in industrial processes, given its capacity of processing large volumes, as well as operating in continuous systems. Despite this, the efficiency of the process is conditioned, besides to the adsorbate-adsorbent system properties, to the operational conditions of the process. In this context, the influence of the feed volumetric flowrate (3, 5, 7 and 10 mL min⁻¹) on the hydrodynamic conditions and on mass transfer mechanism (M.T.) and, consequently, on the bed performance in the adsorption process of ciprofloxacin (CIP) by a banana pseudostem biochar (BC-PCB) was evaluated in this work. For this, a phenomenological mathematical modeling was used to describe the equilibrium and kinetics behavior of the process. In addition, based on experimental data and mathematical modeling, hydrodynamics and bed performance parameters were determined (efficiency, breakthrough time, MTZ, flow regime and pressure drop). Such results are helpful in the understanding of the complex mechanisms involved, aiming at the design, optimization and scale up of adsorption processes in fixed bed systems.

KEYWORDS: Mathematical modeling. Mass transfer. Mass diffusion.

Eduardo Ghiraldi Barbosa
edu-gbarbosa1@hotmail.com
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Toledo, Paraná, Brasil

Fabiano Bisinella Scheufele
fabianob@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Toledo, Paraná, Brasil

Pedro Guilherme Costacurta Da Silva
pcostacurta14@gmail.com
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Toledo, Paraná, Brasil

Carlos Eduardo Borba
borba_deg@yahoo.com.br
Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, Paraná, Brasil

Aparecido Nivaldo Módenes
anmodenes@yahoo.com.br
Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, Paraná, Brasil

Recebido: 19 ago. 2020.

Aprovado: 01 out. 2020.

Direito autorial: Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



INTRODUÇÃO

O termo “poluentes emergentes” faz menção a um grupo de substâncias com características especialmente relevantes para o meio ambiente caracterizando-se, geralmente, como persistentes e de difícil identificação. Dentre os integrantes desse grupo se encontra a ciprofloxacina (CIP), a qual também pode ser caracterizada como um micropoluente, pois mesmo baixas concentrações são prejudiciais para o meio ambiente e para a saúde humana (Filho et al. 2007; Vettorello et al. 2017).

Para Vettorello et al. (2017), os micropoluentes são especialmente complicados de serem tratados por processos tradicionais, necessitando de técnicas complementares avançadas, o que eleva conjuntamente seu custo de tratamento. Uma técnica que tem se destacado no tratamento de micropoluentes é a adsorção por carvão ativado, conforme demonstrado por Rodrigues (2015), a qual traz uma série de vantagens como simplicidade, aplicabilidade em concentrações baixas e possibilidade de regeneração do agente adsorvente.

Outro aspecto relevante do uso de adsorção com carvão ativado ou biocarvões (“*biochars*”) é o seu baixo custo, como demonstrado por Rodrigues (2015), uma vez que diversos resíduos agroindustriais e biomassas podem ser utilizados para sua fabricação. A escolha do uso de um material adsorvente adequado como, por exemplo, o *biochar* produzido a partir do pseudocaule da bananeira (BC-PCB), busca a implementação de materiais de origem residual e/ou renovável como alternativa para atender necessidades de processos industriais. Desta maneira, busca-se demonstrar a possibilidade do desenvolvimento de novos materiais e aplicações associadas à sustentabilidade (Ahlert et al., 2016).

Vale ressaltar que, como demonstrado por Sausen et al. (2018), o processo de adsorção em leito fixo apresenta grande eficiência, grande aplicabilidade ao meio industrial por permitir o escalonamento do processo de acordo com a demanda do efluente, pode conter múltiplas colunas em série ou paralelo, possibilitando assim a realização de processos de adsorção e dessorção simultâneos, garantindo sua aplicação a um sistema de forma contínua. Apesar disso, o desenvolvimento pleno da tecnologia em termos técnico-econômicos está condicionado à operação adequada do processo, a qual depende de inúmeros parâmetros operacionais e propriedades do sistema adsorbato-adsorvente. Neste contexto, este trabalho teve como objetivo de avaliar a influência da vazão de alimentação sobre a performance do leito fixo, associadas às condições hidrodinâmicas e parâmetros transferência de massa na adsorção da CIP pelo BC-PCB.

MATERIAIS E MÉTODOS

Utilizou-se como material adsorvente um *biochar* produzido a partir do pseudocaule da bananeira (BC-PCB), o qual é um resíduo agrícola de baixo valor. As condições de produção do *biochar* estão descritas na literatura (Ahlert et al., 2016). Como adsorbato utilizou-se o antibiótico ciprofloxacina (CIP) caracterizado como micropoluente relevante e um poluente emergente.

Os dados de equilíbrio para o sistema CIP/BC-PCB foram obtidos sob diferentes concentrações de alimentação de CIP (10, 50 e 100 mg L⁻¹) em plano de trabalho anterior associado ao mesmo projeto (Spenassato, 2019).

Posteriormente, para uma concentração de alimentação fixa de 100 mg L^{-1} , assim como as demais variáveis operacionais, previamente definidos nos trabalhos anteriores: temperatura, pH e altura do leito ($T = 30^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 4$, $H_L = 5 \text{ cm}$), foram realizados experimentos dinâmicos adicionais com vazões volumétricas distintas ($3, 5, 7$ e 10 mL min^{-1}) visando avaliar a influência do comportamento fluidodinâmico sobre a T.M. no processo.

Nos experimentos dinâmicos em leito fixo, foi utilizada uma coluna de $1,0 \text{ cm}$ de diâmetro e 30 cm de altura, encamisada e conectada a um banho termostático, responsável por manter sua temperatura em 30°C . A massa do carvão ativado foi empacotada na coluna, o fluxo da solução de CIP foi mantido de forma ascendente, visando evitar a compactação do leito.

Os modelos matemáticos, utilizados para descrever o processo de adsorção em coluna de leito fixo, foram baseados em balanços de massa na fase líquida e na fase sólida. Para isso, foram aplicadas algumas hipóteses: (i) a hidrodinâmica no leito fixo pode ser descrita pelo modelo de difusão não estacionário; (ii) o processo ocorre em um sistema isotérmico; (iii) as propriedades físicas da fase líquida e do leito fixo são constantes; (iv) a dispersão radial é desprezível.

O modelo matemático foi descrito pelo balanço de massa da fase líquida representado pela Eq. (1).

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\rho_B}{\varepsilon_B} \frac{\partial q}{\partial t} + u_0 \frac{\partial C}{\partial z} - D_{ax} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = 0 \quad (1)$$

Em que, C (mg L^{-1}) é a concentração de CIP na solução; q (mg g^{-1}) a concentração de CIP no adsorvente; u_0 (cm min^{-1}) a velocidade intersticial da solução no leito; D_{ax} ($\text{cm}^2 \text{ min}^{-1}$) o coeficiente de dispersão axial.

Para a descrição da taxa de transferência de massa (i.e. balanço de massa na fase sólida), referente ao segundo termo da Eq. (1), foram consideradas três etapas controladoras na cinética do processo: (i) resistência de transferência de massa no filme externo (difusão no filme); (ii) resistência à transferência de massa no sólido (difusão intrapartícula); (iii) adsorção nos sítios do adsorvente. Tendo em vista, que para os dados em diferentes concentrações, o Modelo (ii) melhor descreveu o comportamento para o sistema CIP/BC-PCB em leito fixo. Apenas este modelo foi considerado para a avaliação da modelagem matemática do efeito da vazão volumétrica. O Modelo (ii), considera que a cinética global do processo de adsorção é controlada pela difusão através de um sólido homogêneo por mecanismos difusivos na partícula, sendo descrita pela Eq. (2), a qual é conhecida com segunda Lei de Fick para coordenadas esféricas.

$$\frac{\partial q(r,t)}{\partial t} = \frac{D_{ef}}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial q(r,t)}{\partial r} \right) \quad (2)$$

Dada a complexidade matemática requerida para a resolução da Eq. (2), por se tratar de um modelo de parâmetros concentrados, foi empregada uma simplificação conhecida como modelo da força-motriz linear (LDF – *Linear Driving Force*), a qual admite que uma resistência global descreve a transferência de massa (Ortiz et al. 2014; Cruz et al. 2006; Glueckauf e Coates, 1947), dada pela Eq. (3).

$$\frac{dq}{dt} = k_G (q_e - q) \quad (3)$$

Em que, k_G é o coeficiente global de transferência de massa (min^{-1}).

O modelo matemático, além das Eq. (1) e (3), foi composto pela relação de equilíbrio (Isoterma de Langmuir), bem como condições iniciais e de contorno, similares às reportadas na literatura (Sausen et al., 2018). A resolução do modelo matemático foi realizada pelo “método das linhas”, na qual as equações diferenciais parciais (EDPs) foram discretizadas em relação à coordenada axial (z), resultando em um sistema de equações diferenciais ordinárias (EDOs) em relação ao tempo (t). O sistema resultando foi resolvido pelo método de Rosenbrock, codificado em *software* Maple. A estimação dos parâmetros foi realizada por meio da busca da minimização da função objetivo (diferença quadrática entre os valores experimentais e calculados pelo modelo) pelo método de otimização Simplex Downhill.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Inicialmente, a partir de dados experimentais previamente obtidos (Spenassato, 2019), sob diferentes concentrações de alimentação (10, 50 e 100 mg L⁻¹), estimou-se parâmetros de equilíbrio de adsorção, os quais foram adequadamente descritos pela isoterma de Langmuir ($q_{max} = 151,05 \text{ mg g}^{-1}$ e $b = 0,21 \text{ L mg}^{-1}$ – $r^2 = 0,998$). Os parâmetros de equilíbrio, bem como a isoterma foram utilizados na implementação da modelagem matemática.

Para avaliar a influência das condições hidrodinâmicas sobre a performance do leito fixo e a capacidade de adsorção da CIP pelo BC-PCB em colunas de leito fixo, foram coletados dados referentes as curvas de ruptura sob diferentes condições de vazão volumétrica (3, 5, 7 e 10 mL min⁻¹), mantendo-se constante os demais parâmetros operacionais ($T = 30^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 4$, $C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$). Os dados referentes à performance do leito nestas condições estão apresentados na Tabela 1. Além disso, as curvas experimentais, bem como o ajuste do modelo cinético são apresentadas nas Figuras 1 (a)-(d).

Tabela 1 – Parâmetros de performance para a adsorção da CIP pelo BC-PCB em leito fixo em função da vazão de alimentação.

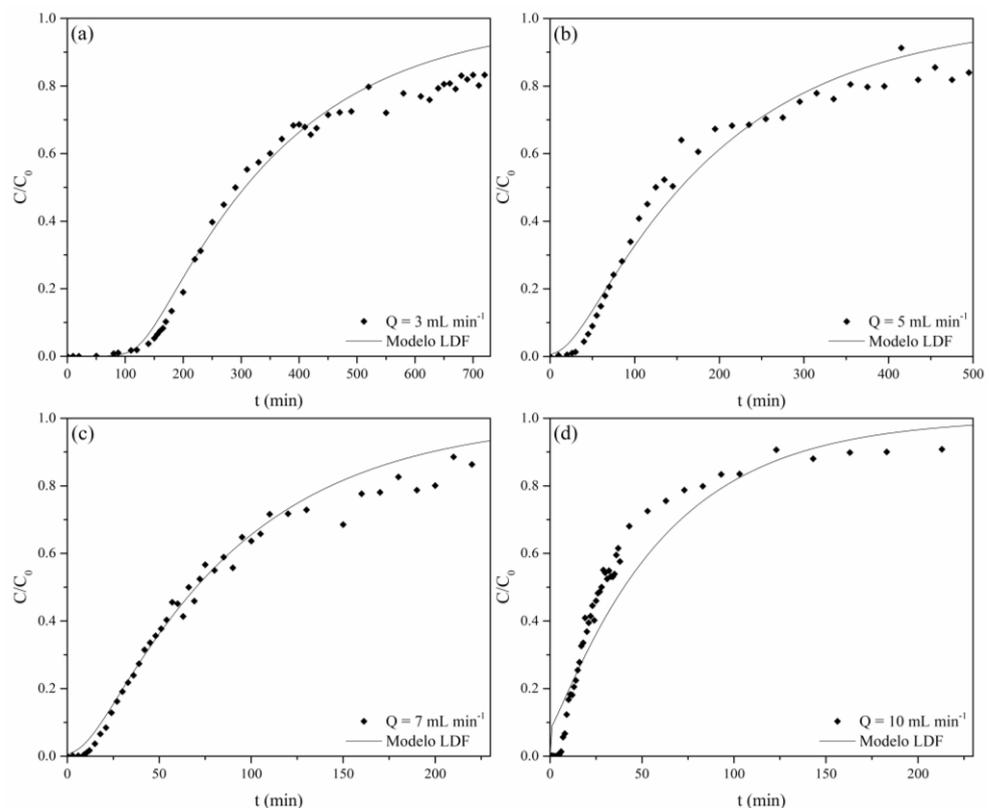
Parâmetros	Q (mL min ⁻¹)			
	3	5	7	10
C_0 (mg L ⁻¹)	96,56	101,22	92,01	96,78
t_u (min)	87,55	26,01	10,51	5,61
t_t (min)	378,86	209,23	97,67	60,75
H_u (cm)	1,16	0,597	0,506	0,462
ZTM (cm)	3,84	4,20	4,19	4,54
q_b (mg g ⁻¹)	33,81	17,53	9,03	7,24
q_{sat} (mg g ⁻¹)	146,32	140,98	83,88	78,39
η (%)	23,11	12,43	10,76	9,23
Re_p	0,569	0,948	1,327	1,896
ΔP (Pa)	-270,56	-452,91	-598,64	-915,74

*Os parâmetros de performance (e.g. t_u , ZTM, q_{sat} , η) foram calculados segundo Geankoplis (1993); Re_p é o número de Reynolds de partícula; queda de pressão (ΔP) foi calculada pela Equação de Ergun. Fonte: Autor (2020).

Analisando os dados apresentados na Tabela 1, pode-se verificar que com o aumento da vazão de entrada no sistema ocorre uma queda da eficiência do leito,

a qual é relacionada aos curtos tempos de ruptura (ou tempo útil) observados nas maiores vazões. Tal comportamento está diretamente relacionado ao tempo de residência da solução no leito, pois com o aumento da vazão, o tempo de residência é reduzido, sendo insuficiente para que as moléculas de CIP difundam completamente do seio da solução até um sítio ativo disponível. As baixas eficiências observadas se dão em função da pequena altura do leito (5 cm), neste sentido, especialmente para vazões mais elevadas, caso houvesse o interesse em aumentar a eficiência da coluna, seria necessário o aumento da altura do leito (i.e. quantidade de massa de adsorvente utilizado), para assim, retardar o tempo de ruptura. Também se verificou o aumento do número de Reynolds com o aumento da vazão, no entanto para as vazões de trabalho todos os regimes se mantiveram na região laminar (Atmakidis e Kenig, 2009). Vale ressaltar que não foram verificadas quedas de pressão expressivas no leito, o que representa uma vantagem prática, dado o menor custo de bombeamento do fluido.

Figura 1 – Curvas experimentais de ruptura de adsorção da CIP no BC-PCB em função das vazões de alimentação: (a) 3 mL min⁻¹; (b) 5 mL min⁻¹; (c) 7 mL min⁻¹; (d) 10 mL min⁻¹, e ajuste do modelo LDF. (Condições experimentais: T = 30 °C, pH = 4, C₀ = 100 mg L⁻¹).



Fonte: Próprio autor (2020)

Com a análise das curvas de ruptura, é evidente o efeito causado pelo aumento da vazão de entrada sobre o tempo de ruptura da coluna (tempo útil). Com aumento da vazão, os processos de difusão são facilitados, devido à diminuição da camada limite e da resistência à transferência de massa externo (Sausen et al. 2018), o que favorece o processo de adsorção. Em contrapartida, há a diminuição do tempo de residência na fase fluida da coluna, causando uma queda significativa no tempo útil da coluna.

Os parâmetros estimados no ajuste do modelo LDF aos dados experimentais com variação da vazão de alimentação são apresentados na Tabela 2. Em geral, avaliando-se da função objetivo (FO), R^2 e o critério de Akaike ($AICc$) (Hurvich e Tsai, 1991), verifica-se que o modelo LDF descreveu adequadamente os dados experimentais em todas vazões de estudo, indicando que a cinética global do processo de transferência de massa é controlada majoritariamente por mecanismos difusivos no interior das partículas do adsorvente, assim a maior resistência à transferência de massa ocorre internamente ao adsorvente.

Tabela 2. Parâmetros cinéticos estimados a partir dos dados experimentais sob diferentes vazões de alimentação para o modelo LDF.

Modelo	Parâmetro	Q (mL min ⁻¹)			
		3	5	7	10
Força-motriz linear (LDF)	k_G (min ⁻¹)	0,00451	0,00537	0,0132	0,0173
	D_{ax} (cm ² min ⁻¹)*	0,254	0,407	0,561	0,791
	FO	0,125	0,141	0,121	0,431
	R^2	0,993	0,980	0,989	0,962
	$AICc$	-265,35	-201,65	-261,94	-268,34

*Calculada pela Correlação de Wakao & Funazkri (1978). Fonte: Próprio autor (2020)

Avaliando-se os parâmetros estimados pelo modelo LDF (Tabela 2), pode-se notar que o valor da constante cinética k_G aumenta de forma aproximadamente linear com o aumento da vazão. Tal aumento ocorre devido ao aumento da força-motriz, bem como à diminuição da resistência à transferência de massa externa, associada à diminuição da camada limite de fluido estagnado em torno da partícula adsorvente, assim como demonstrado por Sausen et al. (2018). Outro parâmetro que aumenta com a vazão é a D_{ax} (dispersão axial), este parâmetro representa os efeitos dos mecanismos difusionais que contribuem para a mistura axial.

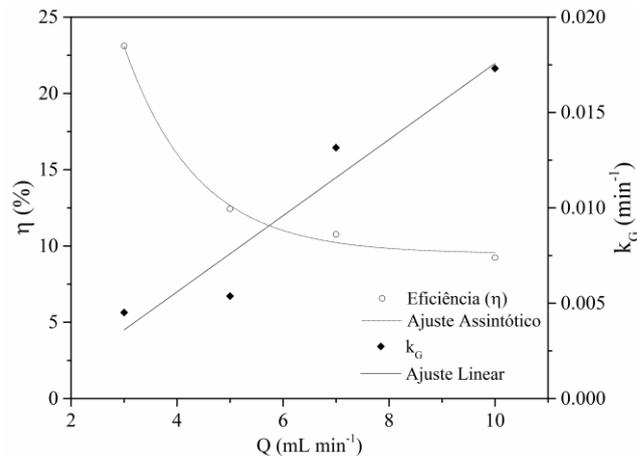
Na Figura 2, são apresentados o comportamento da eficiência do leito e da constante cinética em função da vazão volumétrica de alimentação, na qual é possível observar um comportamento assintótico decrescente para a eficiência ($\eta = 9.49238 + 121.31249(0.48209)^Q - R^2 = 0,98848$). Além disso, verifica-se um comportamento aproximadamente crescente linear para a constante cinética ($k_G = 0,002Q - 0,0024 - R^2 = 0,9278$).

Em geral, verifica-se que dentro da faixa de vazão avaliada, apesar de a cinética de transferência de massa ser favorecida pela vazão, o efeito do tempo de residência é preponderante, prejudicando significativamente a performance da coluna. Desta forma, menores vazões são preferíveis para que o adsorvente no leito seja mais bem aproveitado. Deve-se ressaltar que a altura do leito nos experimentos em escala laboratorial utilizados neste trabalho foi consideravelmente pequena ($H_L = 5$ cm) e valores maiores poderiam trazer melhores resultados na eficiência da coluna, conforme reportado por Sausen et al. (2018).

Por meio desse trabalho, espera-se empregar o modelo para simular e prever condições operacionais, bem como suportar o *scale-up* de equipamentos de adsorção. O modelo foi capaz de descrever o comportamento cinético e de equilíbrio do processo e nos permite melhor compreender os fenômenos de

transferência de massa e fluidodinâmicos envolvidos, bem como seus efeitos sobre a performance do leito.

Figura 2 - Comportamento da eficiência (η) e constante cinética (k_G) em função da vazão.



Fonte: Próprio autor (2020)

Cabe ressaltar, a concentração da ciprofloxacina no estudo foi consideravelmente mais elevada (até 100 mg L^{-1}) do que aquela que seria naturalmente encontrada em efluentes industriais (comumente em valores muito inferiores à $0,1 \text{ mg L}^{-1}$), uma vez que este antibiótico é classificado como micropolvente. Portanto, quando em concentrações mais baixas, a eficiência obtida do leito seria consideravelmente mais elevada e tempos operacionais mais longos seriam obtidos, tendo em vista a alta afinidade obtida entre CIP/BC-PCB nas condições de temperatura, pH e vazão do processo.

CONCLUSÃO

Os resultados obtidos neste trabalho indicam um elevado potencial de aplicação do *biochar* do pseudocaule da bananeira para a adsorção de poluentes emergentes e micropoluentes, como a ciprofloxacina em colunas de leito fixo. O BC-PCB apresentou propriedades desejáveis à um adsorvente como cinética e equilíbrio favorável, além de resistência química e mecânica. Pela modelagem matemática foi possível identificar os fenômenos envolvidos no processo, sendo uma cinética de T.M. governada por mecanismo difusivo no interior da estrutura porosa do *biochar*. No que se refere à fluidodinâmica, verificou-se uma queda de pressão pouco expressiva e um regime de escoamento laminar. Além disso, o favorecimento da taxa de T.M. com a vazão e uma forte dependência negativa da eficiência do leito em função da vazão, prejudicando a performance do leito. O modelo matemático fenomenológico tem potencial de aplicação para predição e *design* de colunas de adsorção em escala real. Em geral, verifica-se que o PCB pode possuir aplicações de interesse industrial, por meio da reutilização deste resíduo atualmente subaproveitado e/ou descartado e de baixo valor agregado.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro (Edital MCTI/CNPq N° 01/2016 – Universal - Processo n° 404420/2016-8).

REFERÊNCIAS

AHLERT, P.; et al. Preparação e ativação de carvões provenientes de fibras celulósicas no tratamento de corantes têxteis. *In: ANAIS DO CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 2016, Anais eletrônicos*. Campinas, Galoá, 2016.

ATMAKIDIS, T.; KENIG, E. Y. CFD-based analysis of the wall effect on the pressure drop in packed beds with moderate tube/particle diameter ratios in the laminar flow regime. **Chemical Engineering Journal**, v. 155, n. 1-2, p. 404-410, 2009.

CRUZ, P.; MAGALHÃES, F. D.; MENDES, A. Generalized linear driving force approximation for adsorption of multicomponent mixtures. **Chemical engineering science**, v. 61, n. 11, p. 3519-3531, 2006.

FILHO, R. W.; LUVIZOTTO-SANTOS, R.; VIEIRA, E. M. Poluentes emergentes como desreguladores endócrinos. **Journal of the Brazilian Society of Ecotoxicology**, v. 2, n. 3, p. 283-288, 2007.

GEANKOPLIS, C. J. J. **Transport Processes and Unit Operations**. 3 ed. New Jersey: PTR Prentice Hall, 1993.

GLUECKAUF, E.; COATES, J. I. Theory of chromatography. Part IV. The influence of incomplete equilibrium on the front boundary of chromatograms and on the effectiveness of separation. **Journal of the Chemical Society (Resumed)**, p. 1315-1321, 1947.

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

ORTIZ, F. J. G.; AGUILERA, P. G.; OLLERO, P. Modeling and simulation of the adsorption of biogas hydrogen sulfide on treated sewage–sludge. **Chemical Engineering Journal**, v. 253, p. 305-315, 2014.

RODRIGUES, S. L. **Remoção em fase líquida do fármaco Diclofenac por adsorção em biocarvão**. 2015. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, 2015.

SAUSEN, M. G.; et al. Efficiency maximization of fixed-bed adsorption by applying hybrid statistical-phenomenological modeling. **Separation and Purification Technology**, v. 207, p. 477 – 488, 2018.

SPENASSATO, A. K. **Adsorção da ciprofloxacina em colunas de leito fixo por carvões ativados produzidos a partir do pseudocaule da bananeira**. Trabalho de conclusão de curso, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Toledo, 2019.

VETTORELLO, G.; et al. Micropoluentes em água – o novo desafio emergente. **Revista Caderno Pedagógico**, v. 14, n. 1, p. 72 – 83, 2017.

WAKAO, N.; FUNAZKRI, T. Effect of fluid dispersion coefficients on particle-to-fluid mass transfer coefficients in packed beds. **Chemical Engineering Science**, vol. 33, no. 10, pp. 1375–1384, 1978.