



# Modelagem matemática da adsorção de ciprofloxacina utilizando carbono mesoporoso

## Mathematical modeling of ciprofloxacin adsorption using mesoporous carbon

Kêissedy Veridiane Hubner<sup>1</sup>, Fabiano Bisinella Scheufele<sup>2</sup>

### RESUMO

O uso e descarte inadequado de poluentes emergentes (PEs) podem levar a grandes danos à natureza, que, mesmo em concentrações muito baixas, podem prejudicar o ambiente, como é o caso da ciprofloxacina (CIP). Este estudo apresenta uma opção para auxiliar na remoção deste poluente. O objetivo principal foi caracterizar carbonos mesoporosos e modelar matematicamente a cinética de adsorção para sua aplicação na remoção do antibiótico ciprofloxacina em soluções aquosas. Os resultados dos testes de adsorção mostraram que o modelo de Langmuir se ajustou bem aos dados, indicando alta afinidade  $K_L$  (1,374, 1,554 e 1,705 L g<sup>-1</sup>) e adsorção em monocamada. Além disso, o modelo de difusão homogênea intrapartícula (DHI) revelou que a transferência de massa no sólido é a etapa limitante da cinética do processo. Globalmente, o carbono mesoporoso demonstrou bom desempenho como adsorvente, atingindo altas capacidades de adsorção,  $q_{max} = 55,6, 57,9, e 59,0$  mg g<sup>-1</sup>, para as concentrações de 50, 100 e 200 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente. Também apresentou características morfológicas e texturais interessantes, considerando a síntese realizada sob princípios de "green chemistry" e condições brandas.

**PALAVRAS-CHAVE:** Adsorção; Antibiótico; Green chemistry; Hard templating

### ABSTRACT

The use and improper disposal of emerging pollutants (PEs) can lead to great damage to nature, which even at very low concentrations, can harm the environment, as is the case of ciprofloxacin (CIP). This study presents an option to assist in the removal of this pollutant. The main objective was to characterize mesoporous carbons and mathematically model the adsorption kinetics for their application in removing the antibiotic ciprofloxacin from aqueous solutions. The results of the adsorption tests showed that the Langmuir model fit the data well, indicating high affinity  $K_L$  (1.374, 1.554 and 1.705 L g<sup>-1</sup>) and monolayer adsorption. Furthermore, the intraparticle homogeneous diffusion (DHI) model revealed that mass transfer in the solid is the limiting step in the process kinetics. Overall, mesoporous carbon demonstrated good performance as an adsorbent, reaching high adsorption capacities,  $q_{max} = 55.6, 57.9, and 59.0$  mg g<sup>-1</sup>, for concentrations of 50, 100 and 200 mg L<sup>-1</sup>, respectively. It also presented interesting morphological and textural characteristics, considering the synthesis carried out under green chemistry principles and mild conditions.

**KEYWORDS:** Adsorption; Antibiotic; Green chemistry; Hard templating

### INTRODUÇÃO

O crescimento populacional das últimas décadas levou à expansão dos setores agropecuários e industriais, como os farmacêuticos, alimentícios e têxteis, resultando em problemas significativos,

<sup>1</sup> Bolsista do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq). Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Toledo, Paraná, Brasil. E-mail: keissedy@utfpr.edu.br. ID Lattes: 8137851044036260.

<sup>2</sup> Docente no Curso de Engenharia de Bioprocessos e Biotecnologia. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Toledo, Paraná, Brasil. E-mail: fabianob@utfpr.edu.br. ID Lattes: 4578180806056815.



como a degradação dos solos, ar e água. Cerca de 33% dos solos mundiais já estão degradados, e o Brasil não é exceção, pois são observados problemas como erosão, compactação, acidificação, salinização e presença de substâncias prejudiciais à regeneração do solo e à qualidade da água. Além disso, a poluição de sistemas aquáticos devido à liberação indiscriminada de poluentes emergentes (PE) por esses setores é alarmante. Em 2022, a indústria farmacêutica brasileira vendeu aproximadamente R\$ 106,78 bilhões em medicamentos, um aumento de quase 17% em relação ao ano anterior (SINDUSFARMA, 2023). No entanto, mais de 30 toneladas de medicamentos são descartadas anualmente, com a maioria indo para o lixo comum, água corrente e lixo reciclável, em vez de serem adequadamente destinados aos centros de coleta (WILKINSON et al., 2022).

Desse modo, a remoção desses compostos é essencial para mitigar seus efeitos na natureza. O processo de adsorção é um método bastante eficaz para remover compostos em baixas concentrações (*i.e.*, partes por milhão – ppm e partes por bilhão – ppb), além de ser seguro, fácil de usar e permitir a regeneração do leito após a saturação. O carvão ativado (CA), que é um dos materiais adsorventes mais utilizados na indústria, entretanto, há um crescente interesse em carbonos mesoporosos (CM), obtidos pela carbonização de uma matriz carbônica impregnada em um *template* (molde) (RYOO; JOO; JUN, 1999). Esses materiais possuem alta capacidade de adsorção e podem ser projetados para adsorver moléculas específicas, ajustando o tamanho do poro por meio do uso do molde.

Neste sentido, este trabalho tem como objetivo contribuir para os estudos de adsorção e otimização da produção de CM, explorando materiais alternativos como *templates*, para a remoção de ciprofloxacina de soluções aquosas em diferentes concentrações e temperatura. Além disso, será realizada uma caracterização química e física dos CM para avaliar sua capacidade em remover poluentes emergentes de ambientes aquáticos.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### EXPERIMENTOS DE CINÉTICA, EQUILÍBRIO E TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO

Para a avaliação da cinética, equilíbrio e termodinâmica de adsorção, realizou-se um conjunto de experimentos dinâmicos com: (i) diferentes concentrações iniciais, os quais foram utilizados para avaliar a cinética e o equilíbrio de adsorção; e (ii) diferentes temperaturas, as quais foram utilizados para avaliar a influência da cinética em função da temperatura, bem como a termodinâmica adsorptiva.

Preparou-se 300 mL de solução de CIP nas concentrações iniciais de: 50, 100, 200 mg L<sup>-1</sup> e em cada concentração utilizou-se 300 mg do CM. As alíquotas da cinética foram coletadas em períodos de tempo de<sup>1</sup>: 0 min, 5 min, 10 min, 15 min, 20 min, 30 min, 45 min, 1 h, 2 h, 3 h, 4 h, 6 h, 8 h, 11 h, 15 h e 24 h. E para a avaliação termodinâmica do processo de adsorção, realizou-se testes cinéticos (nas mesmas condições de tempo), em três diferentes temperaturas<sup>2</sup>: 30, 40 e 50 °C.

A cada instante de tempo, realizou-se a coleta de 1,550 mL da solução e diluídos até 10

<sup>1</sup> A definição dos intervalos de tempo de coleta, deu-se desta forma uma vez que o processo de adsorção ocorre mais rápido no início do procedimento.

<sup>2</sup> A escolha destas três temperaturas deu-se, devido a geolocalização da cidade onde os testes foram realizados, pois a época do ano favorecem altas temperaturas, representando um gasto energético menor.



$\text{mg L}^{-1}$ , determinando-se concentração final por UV-Vis no comprimento de onda  $\lambda = 276 \text{ nm}$ . A capacidade de adsorção no equilíbrio ( $q_e$ :  $\text{mg g}^{-1}$ ) foi estimada pelo balanço de massa.

## MODELAGEM MATEMÁTICA

O estudo visa descrever matematicamente dados cinéticos em diferentes concentrações (50, 100 e 200  $\text{mg L}^{-1}$ ) e temperaturas (30, 40 e 50 °C). Isso é feito por meio de modelos fenomenológicos que se baseiam em princípios de equilíbrio e equações de transferência de massa. Pois eles ajudam a entender como o adsorbato é retido na superfície do adsorvente e como ele se move na fase líquida (*i.e.*, transferência de massa). Para realizar a modelagem matemática, algumas suposições foram feitas: (i) homogeneidade do sólido; (ii) mistura ideal na fase líquida; (iii) sistema isotérmico e isobárico; e (iv) propriedades físicas constantes na fase sólida e na fase líquida.

## Equilíbrio de adsorção

Com os dados de equilíbrio obtidos pelos experimentos cinéticos, elaborou-se os gráficos de equilíbrio de adsorção e então ajustou-se os modelos de isotermas de adsorção. Neste trabalho em particular, empregou-se a isoterma de Langmuir, tendo em vista o comportamento de equilíbrio favorável dos dados experimentais, bem como o caráter fenomenológico que o modelo de Langmuir proporciona.

## CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Os modelos matemáticos utilizados incluíram equações de balanço de massa na fase líquida, para a descrição matemática da cinética de adsorção foram considerados dois modelos matemáticos: (i) *Modelo Reacional*: que descreve a cinética de adsorção e dessorção nos sítios do adsorvente, denominado modelo de "adsorção nos sítios do adsorvente (ASA)"; (ii) *Modelo Difusional*: que descreve a transferência de massa por difusão no interior da partícula adsorvente, denominado modelo de "difusão homogênea intrapartícula (DHI)".

Esses modelos foram resolvidos usando o *software* Maple 2022, com o Método de Rosenbrock para o ASA e o Método das Linhas para o DHI. A estimação de parâmetros envolveu a busca pelo mínimo da função objetivo ( $FO$ ) usando o algoritmo *Simplex Downhill* de Nelder e Mead em 1965 (NELDER; MEAD, 1965). Para os parâmetros da isoterma de Langmuir ( $q_{max}$  e  $K_L$ ), a minimização da função objetivo  $FO_{eq}$  foi aplicada, comparando os valores de capacidade de adsorção obtidos experimentalmente com os valores calculados pelo modelo. A qualidade do ajuste dos modelos foi avaliada com base em indicadores estatísticos pelo critério de informação de Akaike corrigido ( $AICc$ ), que é utilizado para um universo de amostras pequeno (NASCIMENTO et al., 2020)



## TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO

O estudo investigou as interações entre adsorvente-adsorbato em relação à temperatura e à natureza das interações. Parâmetros termodinâmicos como entalpia de sorção ( $\Delta H_{ads}$ ), entropia de adsorção ( $\Delta S_{ads}$ ) e Energia Livre de Gibbs ( $\Delta G_{ads}$ ), foram determinados a partir de dados de equilíbrio de adsorção em diferentes temperaturas. A Lei de Henry foi usada para calcular a constante de Henry ( $K_H$ ) a partir das isotermas de Langmuir, embora esta lei geralmente se aplique apenas a sistemas diluídos. O estudo estendeu o uso da Lei de Henry a todas as faixas de concentração, incluindo concentrações mais altas, por meio da isoterma de Langmuir (SCHEUFELE et al., 2016).

### Cálculo dos parâmetros termodinâmicos

Os parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção, entalpia ( $\Delta H_{ads}$ ) e entropia ( $\Delta S_{ads}$ ), foram calculados pela relação termodinâmica que relação entre Energia Livre de Gibbs ( $\Delta G_{ads}$ ) e a constante de equilíbrio termodinâmico ( $K_a$ ), que neste trabalho foi simplificada pela constante de Henry ( $K_H$ ) assumindo a hipótese da diluição infinita. Com a relação de dependência entre a Energia Livre de Gibbs ( $\Delta G_{ads}$ ) e a temperatura, é possível estimar a entalpia de adsorção ( $\Delta H_{ads}$ ) e a entropia ( $\Delta S_{ads}$ ), respectivamente pelo coeficiente linear e inclinação, respectivamente.

### Influência da temperatura na cinética de adsorção

Além da termodinâmica associada à condição de equilíbrio, avaliou-se o efeito da temperatura sobre a cinética de adsorção. Para isso, empregou-se a reconhecida equação de Arrhenius para determinar a dependência das constantes cinéticas ( $k_i$ ) com a temperatura ( $T$ ) do processo. Neste trabalho, considerou-se como uma constante cinética genérica ( $k_i$ ), que pode ser interpretada pelos parâmetros dos modelos cinéticos, de forma que  $k_i$  possa ser  $k_{ads}$  ou  $D_{ef}$  dependendo do modelo que melhor se ajustar aos dados experimentais.

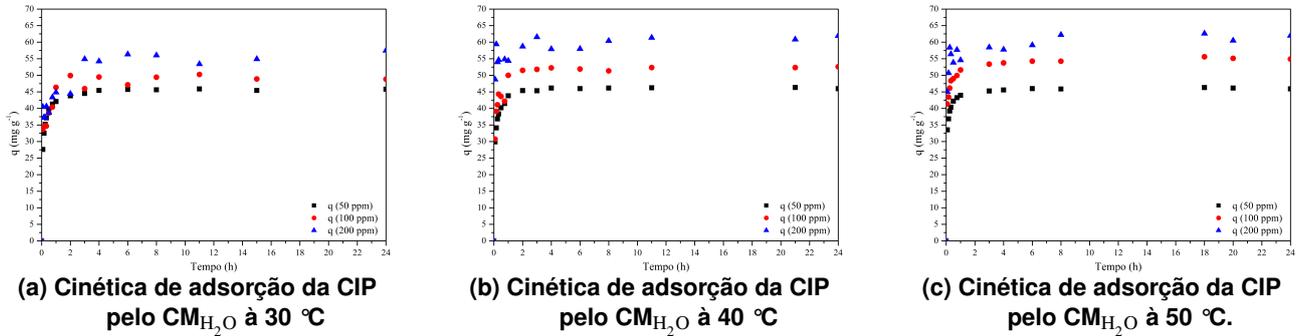
## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### CINÉTICA DE ADSORÇÃO

O estudo investigou a cinética de adsorção da ciprofloxacina (CIP) pelo material  $CM_{H_2O}$  em diferentes concentrações iniciais de CIP (50, 100 e 200 mg L<sup>-1</sup>) e temperaturas (30, 40 e 50 °C). Observou-se que o equilíbrio de adsorção ocorre aproximadamente em 4 horas, com taxas de adsorção rápidas nos primeiros minutos e altas capacidades de adsorção ( $q$ ), conforme as Figuras 1a, 1b e 1c. Modelos de adsorção nos sítios do adsorvente (ASA) e Difusão Homogênea Intrapartícula (DHI) foram ajustados aos dados de cinética e, com base nos parâmetros de ajuste ( $r^2$ ,  $\chi^2$  e  $AICc$ ), o modelo DHI se mostrou o melhor ajuste. Isso sugere que a cinética de adsorção da CIP pelo  $CM_{H_2O}$  é governada pela difusão da molécula nos poros do material adsorvente, com a adsorção nos sítios ativos do CM ocorrendo mais rapidamente, mas não afetando significativamente a cinética global.



Figura 1 – Análises obtidas para o CM produzido utilizando-se o metassilicato de sódio como *template* e lixiviado com água

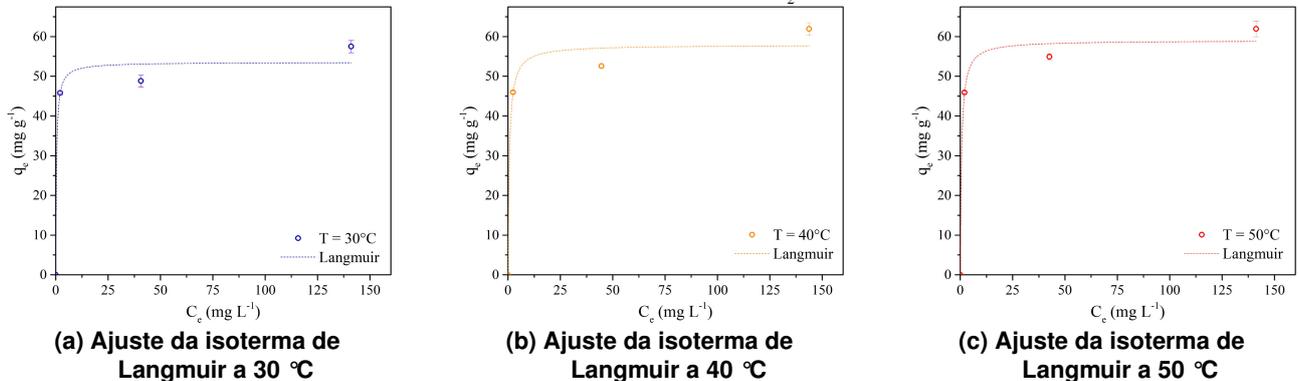


Portanto, a difusão interna é a etapa limitante da cinética do processo, o que está em concordância com as características da estrutura porosa do material em relação ao tamanho molecular da CIP.

## EQUILÍBRIO E TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO

A cinética se apresenta favorável, especialmente em concentrações mais elevadas de CIP. A temperatura teve uma pequena influência na capacidade de adsorção, com melhores resultados a 40 e 50 °C, conforme é visto nas Figuras 2a, 2b e 2c.

Figura 2 – Dados de equilíbrio de adsorção da CIP pelo CM<sub>H<sub>2</sub>O</sub> e ajuste da isoterma de Langmuir



Fonte: Autoria própria (2023)

Em resumo, o estudo demonstra que o CM<sub>H<sub>2</sub>O</sub> é eficaz na adsorção de CIP, mesmo em concentrações baixas, e que o processo é influenciado positivamente pelo aumento da temperatura.

## CONCLUSÕES

O material CM<sub>H<sub>2</sub>O</sub> mostrou alta afinidade para a adsorção da CIP pelo CM<sub>H<sub>2</sub>O</sub> ( $K_L = 1,374, 1,554, \text{ e } 1,705 \text{ L g}^{-1}$ ), com capacidade máxima de adsorção  $q_{\text{max}} = 55,6, 57,9, \text{ e } 59,0 \text{ mg g}^{-1}$ , em: 30, 40, e 50 °C, respectivamente. O processo de adsorção segue a isoterma de Langmuir e é altamente favorável, mesmo em baixas concentrações. O processo é termodinamicamente



espontâneo, endotérmico e caracterizado pela fisissorção ( $\Delta H_{ads} = 11,24 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). A cinética de adsorção atinge o equilíbrio em cerca de 4 horas e é governada pela difusão interna da CIP na estrutura porosa do  $\text{CM}_{\text{H}_2\text{O}}$ . A respeito da cinética de adsorção, foi verificado um processo favorável, atingindo o equilíbrio em torno de 4 h de processo. Além disso, a cinética global do processo é governada pela difusão interna da CIP no interior da estrutura porosa do  $\text{CM}_{\text{H}_2\text{O}}$ , sendo descrita pelo modelo de Difusão Homogênea Intrapartícula (DHI). O modelo matemático descreve adequadamente a cinética, equilíbrio e termodinâmica da adsorção da CIP pelo  $\text{CM}_{\text{H}_2\text{O}}$ , demonstrando propriedades vantajosas para a remoção de micropoluentes, mesmo em concentrações baixas. No geral, o estudo destaca o potencial do  $\text{CM}_{\text{H}_2\text{O}}$  como um material para a adsorção eficaz de micropoluentes, incluindo a ciprofloxacina, e sugere possíveis aplicações futuras.

### Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer ao CNPq, pelo fomento fornecido para a elaboração deste projeto e ao Laboratório Multiusuário – LABCA do *campus* Toledo da Universidade Tecnológica Federal do Paraná pelas análises realizadas.

### Conflito de interesse

Não há conflito de interesse.

### REFERÊNCIAS

- NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do et al. **Adsorção - Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 2. ed. Fortaleza: Imprensa Universitária, out. 2020. v. 1. ISBN 978-65-990722-7-7.
- NELDER, J. A.; MEAD, R. A Simplex Method for Function Minimization. **The Computer Journal**, Oxford University Press (OUP), v. 7, n. 4, p. 308–313, jan. 1965. DOI: [10.1093/comjnl/7.4.308](https://doi.org/10.1093/comjnl/7.4.308). Disponível em: [🔗](#).
- RYOO, Ryong; JOO, Sang Hoon; JUN, Shinae. Synthesis of highly ordered carbon molecular sieves via template-mediated structural transformation. **Journal of Physical Chemistry B**, American Chemical Society, v. 103, p. 7743–7746, 37 set. 1999. ISSN 15206106. DOI: [10.1021/JP991673A/ASSET/IMAGES/LARGE/JP991673AF000004](https://doi.org/10.1021/JP991673A/ASSET/IMAGES/LARGE/JP991673AF000004). JPEG. Disponível em: [🔗](#).
- SCHEUFELE, Fabiano Bisinella et al. Monolayer–multilayer adsorption phenomenological model: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. **Chemical Engineering Journal**, Elsevier BV, v. 284, p. 1328–1341, jan. 2016. DOI: [10.1016/j.cej.2015.09.085](https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.09.085). Disponível em: [🔗](#).
- SINDUSFARMA. **Perfil da indústria farmacêutica e aspectos relevantes do setor**. [S.l.: s.n.], 2023. Acesso: 10 set. 2023. Disponível em: [🔗](#).
- WILKINSON, John L. et al. Pharmaceutical pollution of the world's rivers. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, Proceedings of the National Academy of Sciences, v. 119, n. 8, fev. 2022. DOI: [10.1073/pnas.2113947119](https://doi.org/10.1073/pnas.2113947119). Disponível em: [🔗](#).