

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA (PEQ – UFS)

WASHINGTON LIMA DOS SANTOS

**ADSORÇÃO DE SULFAMETOXAZOL USANDO CARVÃO ATIVADO
PRODUZIDO A PARTIR DE SEMENTES DE GRAVIOLA (*ANNONA MURICATA*):
MODELAGEM E SIMULAÇÃO**

São Cristóvão (SE)

2019

WASHINGTON LIMA DOS SANTOS

**ADSORÇÃO DE SULFAMETOXAZOL USANDO CARVÃO ATIVADO
PRODUZIDO A PARTIR DE SEMENTES DE GRAVIOLA (*ANNONA MURICATA*):
MODELAGEM E SIMULAÇÃO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, como pré-requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Rogério Luz Pagano

Coorientador: Prof. Dr. Edilson de Jesus Santos

São Cristóvão (SE)

2019

WASHINGTON LIMA DOS SANTOS

**ADSORÇÃO DE SULFAMETOXAZOL USANDO CARVÃO ATIVADO
PRODUZIDO A PARTIR DE SEMENTES DE GRAVIOLA (*ANNONA MURICATA*):
MODELAGEM E SIMULAÇÃO**

Dissertação de Mestrado aprovada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química na
Universidade Federal de Sergipe em 31 de maio de 2019.

BANCA EXAMINADORA

Dr. Rogério Luz Pagano - Orientador
DEQ-UFS

Dr. Edilson de Jesus Santos - Coorientador
DEQ-UFS

Dr. Jose Jailton Marques
DEAM – UFS (externo ao programa)

Dr. Antônio Santos Silva
DMA – UFS (interno ao programa)

DEDICATÓRIA

Enquanto decisão/expressão política, neste período de metrado marcado politicamente por crises, gostaria de agradecer a ala progressista que liderou o país nos últimos anos. Em meio as falhas, criou universidades e institutos federais, possuindo como plano de fundo a liberdade, a educação e a inclusão, princípios norteadores que hoje se encontram fortemente ameaçados pelo atual “desgoverno”. Apesar de acreditar a alguns anos que o Brasil precisava/precisa ser orientado por outra força de transformação, frentes e possibilidades, especialmente pela minha crítica ao modelo desenvolvimentista, é inaceitável negar as oportunidades criadas e tudo que foi construído positivamente nos últimos governos, impactados por golpes, prisões e injustiças aliadas ao retrocesso alternativo que se instalou no país. Assim, simbolicamente, dedico essa possibilidade de estudo e produção acadêmica aos ex-presidentes **Dilma Rousseff e Luis Inácio Lula da Silva (por que não se faz o futuro desvalorizando/desconsiderando o passado)**, e as primeiras vítimas simbólicas desses novos tempos: **Marielle Franco, Anderson Gomes e Moa do Katendê (por que sobre o chão caído, as sementes se transforma em sinais de Vida)**.

AGRADECIMENTOS

Gratidão sem dúvidas é o sentimento mais importante nesses momentos finais da minha pós-graduação. O sentimento é verdadeiro e recorda pessoas e momentos que de alguma forma foram luzes na minha caminhada.

A Deus criador e companheiro. Energia que possibilita os sonhos, a vida e a realidade.

A minha família que cuida e cuidou de mim enquanto semente. Meus Pais: Carlito e Sandra. Minhas irmãs: Leilane, Elaine e Emylly.

Agradeço a orientação essencial dos professores: Dr. Rogério Luz Pagano e Dr. Edilson de Jesus Santos. Ao prof. Rogério por me desafiar a aprender e desenvolver meu conhecimento sobre modelagem e simulação, dimensões da engenharia que praticamente não tinha tido contato. Ao prof. Edilson por abrir as portas do laboratório, oferecendo-me tudo que tinha de melhor. E por que não dizer?! Os conflitos, as cobranças, as correções, tudo aquilo que com sabedoria foi possível ser compreendido. As pizzas, os lanches...rs'

Recordo os professores que lecionaram no primeiro semestre do mestrado. Na pessoa da Prof.^a Dra. Luanda Gimeno Marques, minha imensa gratidão pelo profissionalismo e sensibilidade diante dos exemplos contrários dentro do programa de pós.

A cada professor, técnico e funcionário nas diversas salas e prédios dessa Universidade. Foram muitos, foram importantes. Na pessoa do técnico Danilo agradeço a todos.

Ainda no espaço acadêmico, agradeço as amizades construídas no LQI e LAMSIM. Com muitas partilhas, conhecimento, dificuldades e alegrias, foi possível chegar aqui com certo equilíbrio. Ouso citar alguns nomes: Thereza, Raí, Victor, Jéssica, Nayra, Lucas, João, entre outros.

Agradeço a todos que acreditam e ajudam a construir o serviço público de qualidade. A oportunidade de estudar na Universidade Federal de Sergipe. Ao apoio financeiro da CAPES. De forma grandiosa e de peito aberto agradeço a vida, aos momentos, as pessoas que cruzaram meu caminho. Ao Universo. As Energias. A Espiritualidade Cristã-Franciscana que me conduz a fazer o bem e dar sentido aos meus passos.

RESUMO

A presença de compostos farmacêuticos no meio ambiente é considerada uma preocupação emergente devido aos seus efeitos nocivos aos organismos expostos, bem como pela carência de legislação específica. Assim, tem-se desenvolvido tecnologias alternativas para detecção e remoção de contaminantes da água. Neste trabalho, propõe-se estimar parâmetros do processo de adsorção de sulfametoaxol (SMX) em carvão ativado (CA) produzido a partir de sementes de graviola (*Annona muricata*). Ensaios de adsorção em batelada forneceram dados para o estudo do equilíbrio e da cinética de adsorção. No modelo proposto, os parâmetros estimados foram o coeficiente de difusão do componente (D_{ef}), o coeficiente de transferência de massa (k_e), a capacidade máxima de adsorção (q_m) e a constante do equilíbrio de dessorção (K_d). O modelo matemático foi resolvido utilizando o método das linhas na discretização de equações diferenciais parciais. A sub-rotina DASSL foi utilizada para integrar o sistema de equações diferenciais resultante da aplicação do método das linhas e os parâmetros foram estimados por meio do programa ESTIMA, associado ao algoritmo Enxame de Partículas (PSO). Os resultados encontrados para o melhor ajuste ao modelo forneceram os seguintes valores para os parâmetros: $q_m = 44,76 \text{ mg mL}^{-1}$, $K_d = 9,98 \cdot 10^{-4} \text{ mg mL}^{-1}$, $D_{ef} = 1,00 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ e $K_e = 4,29 \cdot 10^{-4} \text{ m s}^{-1}$. O CA foi caracterizado utilizando as seguintes técnicas: Análise de Área Superficial (BET) e distribuição de Tamanho de Poros (BJH), Fluorescência de raio X (FRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A comparação dos dados do equilíbrio e cinético obtidos experimentalmente com as curvas simuladas mostrou que o modelo proposto é adequado para o estudo desse sistema. Por fim, simulações foram realizadas para apresentar o efeito dos parâmetros D_{ef} e K_e na cinética de adsorção do SMX.

Palavras-chave: Adsorção, Carvão Ativado, Sulfametoxazol, Modelagem, Simulação.

ABSTRACT

The presence of pharmaceutical compounds in the environment is considered an emerging concern due to its harmful effects on exposed organisms, as well as the lack of specific legislation. Thus, alternative technologies for the detection and removal of contaminants from water have been developed. In this work, it is proposed to estimate parameters of the adsorption process of sulfametoaxol (SMX) in activated carbon (CA) produced from graviola (*Annona muricata*) seeds. Batch adsorption assays provided data for the study of equilibrium and adsorption kinetics. In the proposed model, the estimated parameters were the diffusion coefficient of the component (D_{ef}), the mass transfer coefficient (k_e), the maximum adsorption capacity (q_m) and the desorption equilibrium constant (K_d). The mathematical model was solved using the line method in the discretization of partial differential equations. The DASSL subroutine was used to integrate the system of differential equations resulting from the application of the line method and the parameters were estimated through the ESTIMA program, associated with the Particle Swarm (PSO) algorithm. The results found for the best fit to the model provided the following values for the parameters: $q_m = 44,76 \text{ mg mL}^{-1}$, $K_d = 9,98 \cdot 10^{-4} \text{ mg mL}^{-1}$, $D_{ef} = 1,00 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ e $K_e = 4,29 \cdot 10^{-4} \text{ m s}^{-1}$. The CA was characterized using the following techniques: Surface Area Analysis (BET) and Porosity Size Distribution (BJH), X-Ray Fluorescence (FRX) and Scanning Electron Microscopy (SEM). The comparison of the equilibrium and kinetic data obtained experimentally with the simulated curves showed that the proposed model is suitable for the study of this system. Finally, simulations were performed to evaluate the effect of the parameters D_{ef} and K_e on the adsorption kinetics of SMX.

Keywords: Adsorption, Activated Carbon, Sulfamethoxazole, Modeling, Simulation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Formas de transporte dos micropoluentes.	17
Figura 2 - Estrutura química do SMX.	18
Figura 3 - Quatro etapas do processo de adsorção.	26
Figura 4 – Etapas na utilização do MDL.	29
Figura 5 – Esquematização do processo de produção do carvão ativado: controlador do forno elétrico (1); saída dos gases (2); forno elétrico (3); entrada de $N_{2(g)}$ (4); controlador da vazão de $N_{2(g)}$ (5); cilindro de $N_{2(g)}$ (6).	35
Figura 6 - Ponto de carga zero do CA produzido a partir de sementes de graviola (<i>Annona muricata</i>).	45
Figura 7 - Micrografias eletrônicas de varredura do carvão ativado produzido a partir de sementes de graviola (<i>Annona muricata</i>). (A) ampliação x27, (B) ampliação x100, (C) ampliação x250.....	46
Figura 8 - Isotermas do processo de adsorção de SMX com carvão ativado produzido a partir de semente de graviola (<i>Annona muricata</i>).	47
Figura 9 - Cinética do processo de adsorção de SMX com carvão ativado produzido a partir de sementes de graviola (<i>Annona muricata</i>). Concentração no líquido extra partícula em função do tempo.	49
Figura 10 - Cinética do processo de adsorção de SMX com carvão ativado produzido a partir de sementes de graviola (<i>Annona muricata</i>). Concentração no líquido extra partícula em função do tempo. (A) 200 segundos (B) 15 segundos.....	50
Figura 11 - Cinética do processo de adsorção de SFX com carvão ativado produzido a partir de semente de graviola (<i>Annona muricata</i>). Concentração adsorvida em função do tempo.....	51
Figura 12 - Estudo da variação da Def sobre o sistema. $K_e = 4,29 \cdot 10^{-4}$	52

Figura 13 - Estudo da variação da Ke sobre o sistema. $D_{ef}=1,0 \cdot 10^{-11}$	52
---	----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades químicas e físicas do SMX.	18
Tabela 2 – Características do equipamento e condições utilizadas - análise cromatográfica. ...	37
Tabela 3 - Características do adsorvente.	44
Tabela 4 - Percentuais de composição química - análise FRX e Análise elementar do CA.	47
Tabela 5 – Parâmetros e R^2 estimados para a expressão que define o equilíbrio	48
Tabela 6 - Parâmetros estimados para a expressão que define a cinética.....	49

LISTA DE ABREVIATURAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
CA	Carvão Ativado
CAG	Carvão ativado granular
CAP	Carvão Ativado em Pó
CAS	<i>Chemical Abstract Service</i>
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DAD	<i>Diodo Array Detector</i>
DASSL	<i>Diferencial/ Algebraic System Solver</i>
DCF	Diclofenaco
DE	Desreguladores endócrinos
EAD	Equações Algébricas E Diferenciais
EDOs	Equações diferenciais ordinárias
EDP	Equações diferenciais Parciais
EDS	Espectroscopia por Dispersão de Energia de raios X
EDTA	Ácido Etilenodiamino tetra-acético
EPA	<i>Environmental Protection Agency</i>
ETA	Estação de Tratamento de Água
ETARs	Estações de Tratamento de Águas Residuárias
FRX	Fluorescência de Raios-X
IUPAC	<i>Internacional Union of Pure and Applied Chemistry</i>
LAMSIM	Laboratório de Modelagem e Simulação
LQI	Laboratório de Química Industrial
MDL	Método das Linhas
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NBR	Norma Brasileira
pH _{pcz}	pH do ponto de carga zero
PNRS	Política Nacional de Resíduos Sólidos
PSO	<i>Particle Swarm Optimization</i>
SMX	Sulfametoaxol
UPLC	<i>Ultra Performance Liquid Chromatography</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

C_i	Concentração inicial da solução, mg mL^{-1}
C_e	Concentração da solução no equilíbrio, mg mL^{-1}
ρ	Densidade real do adsorvente, mg mL^{-1}
V	Volume de líquido, mL
Q_{eq}	Concentração do adsorbato na superfície do adsorvente no equilíbrio, mg mL^{-1}
C_{ex}	Concentração do adsorbato na fase líquida extra partícula, mg mL^{-1}
C_{in}	Concentração do adsorbato na fase líquida intra partícula, mg mL^{-1}
C_{in}^{eq}	Concentração do adsorbato na fase líquida intra partícula no equilíbrio, mg mL^{-1}
D_{ef}	Coefficiente de difusão efetiva, $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
k_1	Constante da taxa de adsorção, $\text{mL mg}^{-1} \text{s}^{-1}$
k_{-1}	Constante da taxa de dessorção, s^{-1}
K_d	Constante de equilíbrio de dessorção, mg mL^{-1}
k_e	Coefficiente de transferência de massa convectivo, m s^{-1}
K_F	Constante relacionada à energia de ligação, L g^{-1}
M	Massa de adsorvente, g
Q	Concentração do adsorbato na superfície do adsorvente, mg mL^{-1}
q_m	Capacidade máxima adsorvida, mg mL^{-1}
R	Coordenada radial para a partícula
R_p	Raio da partícula, m
T	Temperatura, K
t	Tempo, s
V_a	Volume de adsorvente no tanque, mL
V_l	Volume total de líquido, mL
ΔG^0	Energia livre de Gibbs padrão, J
ΔH^0	Entalpia padrão, J
ΔS^0	Entropia padrão, J K^{-1}
ε	Porosidade da partícula
C_{oi}	Concentração inicial do adsorbato na solução extra partícula, mg mL^{-1}
D_{ref}	Coefficiente de difusão efetiva de referência, $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
R_L	Fator de Separação
bi	Número de Biot
k_d	Constante de distribuição no equilíbrio
qm	Capacidade máxima de adsorção, mg mL^{-1}
F_{obj}	Função objetivo
$y_{i \text{ cal}}$	Concentrações calculadas do adsorbato no líquido interno às partículas adsorventes, mg mL^{-1}
$y_{i \text{ exp}}$	Concentrações experimentais do adsorbato no líquido externo às partículas adsorventes, mg mL^{-1}

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	16
2.1 Fármacos.....	16
2.2 Sulfametoaxol (SMX).....	17
2.3 Técnicas de Remoção de SMX.....	19
2.4 Adsorção utilizando Carvão Ativado.....	20
2.5 Legislação Ambiental	21
2.5.1 Recursos Hídricos.....	21
2.5.2 Resíduos Agroindustriais.....	22
2.6 Isotermas de Adsorção	23
2.6.1 Isoterma de Langmuir.....	23
2.6.2 Isoterma de Freundlich	24
2.6.3 Isoterma de Temkin.....	24
2.6.4 Isoterma de Sips.....	25
2.7 Cinética de Adsorção	25
2.8 Termodinâmica de adsorção	27
2.9 Modelagem e Simulação do processo de adsorção em batelada.....	27
2.9.1 Método das Linhas (MDL) e sistemas EADs	28
2.9.2 Estimação de Parâmetros.....	33
2.9.3 O ESTIMA	33
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	33
3.1 Síntese do Adsorvente.....	34
3.2 Adsorbato e soluções	35
3.3 Caracterização do Adsorvente	35
3.3.1 Diâmetro das partículas e Porosidade.....	35
3.3.2 Análise Elementar.....	36
3.3.3 Determinação do pH do ponto de carga zero (pH _{pcz})	36
3.3.4 Fluorescência de Raios X (FRX).....	36
3.3.5 Análise de Área Superficial e distribuição de Tamanho de Poros (BET)	37
3.3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	37

3.4	Quantificação de SMX por Cromatografia Líquida Ultra Rápida (UPLC)	37
3.5	Estudos do equilíbrio de adsorção	38
3.6	Cinética de adsorção	38
3.7	Modelagem Matemática.....	39
3.8	Solução e simulação numérica e estimação de parâmetros	42
4.	RESULTADOS	44
4.1	Caracterização do adsorvente	44
4.1.1	Ponto de Carga Zero (pHpzc).....	44
4.1.2	Morfologia do adsorvente.....	45
4.1.3	Fluorescência de Raio X (FRX) e Análise Elementar	46
4.2	Estudo do equilíbrio e estimação de parâmetros.....	47
4.3	Estudo cinético e estimação de parâmetros	49
4.4	Coeficiente de Difusão e Coeficiente de Transferência de Massa.....	51
5.	REFERÊNCIAS.....	55
	APÊNDICES.....	61

1. INTRODUÇÃO

Ao passo que a população e a ocupação urbana crescem dentro de um modelo de sistema econômico capitalista/consumista, cresce exponencialmente o consumo dos recursos naturais. Como resultado da exploração desmedida dos recursos e da geração de resíduos sem controle ambiental, o desequilíbrio e a degradação dos ecossistemas geram um panorama, no qual, toda a realidade socioambiental está em risco (BOFF, 2014).

Entre os recursos naturais, a água se apresenta como um bem essencial à manutenção da vida, pois faz parte dos processos biológicos vitais e serve de *habitat* natural para inúmeras espécies de animais e vegetais. Além de viabilizar a sobrevivência, a água proporciona dignidade à vida do indivíduo, pelo atendimento das necessidades mais básicas como higiene, saneamento e melhores condições de saúde (MINISTÉRIO PÚBLICO DA BAHIA, 2014).

Segundo Pal *et al.* (2014), dentre os problemas ambientais a serem resolvidos pode-se destacar o da qualidade da água. Neste sentido, tem-se exigido da comunidade científica estudos sobre a implementação de técnicas alternativas para detecção dos poluentes e ameaças que estes apresentam, bem como, para o tratamento da água (ALLAIRE *et al.*, 2018).

Os fármacos, os desreguladores endócrinos e produtos de higiene pessoal constituem os chamados poluentes emergentes. Esses compostos são encontrados na água em concentrações de $\mu\text{g L}^{-1}$ ou ng L^{-1} (RICHARD *et al.*, 2014). Dentre os fármacos, vale destacar o sulfametoaxol (SMX), antibiótico sintético amplamente prescrito e utilizado, sendo um dos fármacos mais frequentemente detectados em amostras ambientais (LE-MINH *et al.*, 2010; TURCO *et al.*, 2018).

Em grande parte, a contaminação da água deve-se as atividades humanas como as desenvolvidas nas refinarias de petróleo, indústrias químicas, têxteis, papelerias, farmacêuticas, entre outras. No entanto, não menos importante é a contribuição da atividade agrícola, dos esgotos sanitários e dos resíduos domésticos.

Mesmo em baixas concentrações o SMX pode causar danos aos organismos expostos (YAO *et al.*, 2013). Em recente revisão sobre o monitoramento de poluentes orgânicos em águas superficiais e subterrâneas (SOUSA *et al.*, 2018), o SMX foi apontado como o antibiótico mais relatado, bem como seus potenciais efeitos adversos nos ecossistemas e na saúde humana (AVISAR *et al.*, 2009; GASTALHO *et al.*, 2014).

A adsorção é bastante utilizada para a remoção de diversos poluentes como metais pesados e compostos orgânicos e apresenta como principal vantagem a reutilização do

adsorvente, baixo custo operacional, maior seletividade para os poluentes e tempo de operação curto. Os adsorventes mais comuns incluem a sílica gel, carvão ativado, alumina, zeólitas sintéticas e diversas argilas. Entre as substâncias mais usadas em processos adsorptivos, com aplicações em purificadores de água para uso doméstico e estações de tratamento de águas residuais destaca-se o carvão ativado (CA), que foi um dos primeiros materiais utilizado para tal finalidade (BANDOSZ, 2016).

Diversos produtos ou subprodutos naturais podem ser usados como precursores na produção de carvão ativado. Atualmente, tem-se buscado reutilizar os resíduos da agricultura e agroindústria (ARMESTO *et al.*, 2012; GUO *et al.*, 2016). Segundo o IBRAF (Instituto Brasileiro de Frutas) o Brasil é o terceiro maior produtor mundial de frutas, destacando-se o estado de Sergipe no desenvolvimento da indústria de polpas, sendo as sementes resíduo útil na produção de CA.

Em virtude do aspecto ambiental, demanda de recursos na realização dos experimentos, abordagem tecnológica para aumento de escala, entre outros, torna-se necessário prever o desempenho do processo por meio da modelagem matemática e da simulação computacional.

A difusividade efetiva do componente, o coeficiente de transferência de massa e os parâmetros que definem o equilíbrio de adsorção permitem descrever e elucidar a interação entre o SMX e os locais de adsorção, possibilitando prever comportamentos.

Assim, o presente trabalho objetivou a aplicação e avaliação do carvão ativado produzido a partir de sementes de graviola (*Annona muricata*) na adsorção em batelada de SMX presente em soluções aquosas. O modelo matemático foi resolvido utilizando o método das linhas na discretização de equações diferenciais parciais. A sub-rotina DASSL foi utilizada para integrar o sistema de equações diferenciais resultante da aplicação do método das linhas e os parâmetros foram estimados por meio do programa ESTIMA, associado ao algoritmo Enxame de Partículas (PSO).

2. REVISÃO DA LITERATURA

Diversos trabalhos presentes na literatura têm se concentrado no estudo da remoção de compostos emergentes presentes em solução aquosa. A técnica de adsorção é amplamente utilizada e o estudo sobre a modelagem e simulação dos processos torna-se importante.

2.1 FÁRMACOS

Fármacos são compostos orgânicos que possuem funcionalidades e propriedades ativas que promovem efeitos biológicos nos organismos. Cada vez mais, fármacos vêm sendo detectados em águas subterrâneas, águas superficiais e estações de tratamento de esgoto. Isso deve-se ao fato do maior consumo desses compostos tanto pela população quanto pela indústria, em especial, a agropecuária (KÜMMERER, 2009).

Apesar de serem encontrados em baixas concentrações, estudos já comprovaram a capacidade de tais compostos provocarem efeitos mutagênicos e genotóxicos no ambiente aquático (TAMBOSI, 2008; RICHARD *et al.*, 2014).

A indústria farmacêutica denomina “ingredientes ativos dos fármacos” compostos ativos, resistentes à degradação, altamente persistentes na água e capazes de atuar negativamente em organismos aquáticos e humanos se forem expostos de maneira incorreta. A preocupação acerca desses microcontaminantes se deve à grande variedade de classes, propriedades químicas, funcionalidades e estruturas, além das reações metabólicas que ocorrem principalmente no fígado, gerando metabólitos que podem ser tão ou mais tóxicos do que a forma original (RIVERA-UTRILLA *et al.*, 2013).

A cada dia surgem novos compostos químicos sintéticos com as mais variadas funções. Em janeiro de 2019, estavam registradas no *Chemical Abstract Service* (CAS) mais de 150 milhões de substâncias orgânicas e inorgânicas únicas, tais como ligas, compostos de coordenação, minerais, misturas, polímeros e sais. Aproximadamente 15 mil novas substâncias são registradas diariamente.

Existem diferentes classes de fármacos como antibióticos, anti-inflamatórios, analgésicos, redutores de colesterol (antilipêmicos), anticonvulsivantes e hormônios estrogênicos usados nas pílulas anticoncepcionais e em terapias de reposição hormonal. Essa vasta variedade de classes químicas demonstra a quão elevada é a possibilidade desses microcontaminantes alcançarem, de maneira inapropriada, o meio ambiente afetando tanto o ecossistema aquático como a saúde humana.

Na Figura 1 estão apresentadas as origens dos despejos contendo fármacos. Observa-se que estes podem chegar à água para consumo humano através do lançamento de efluentes sem tratamento em mananciais hídricos. Também pode ocorrer a contaminação através de efluentes industriais que, mesmo sendo submetidos a processos de tratamento, apresentam estes compostos em sua composição final.

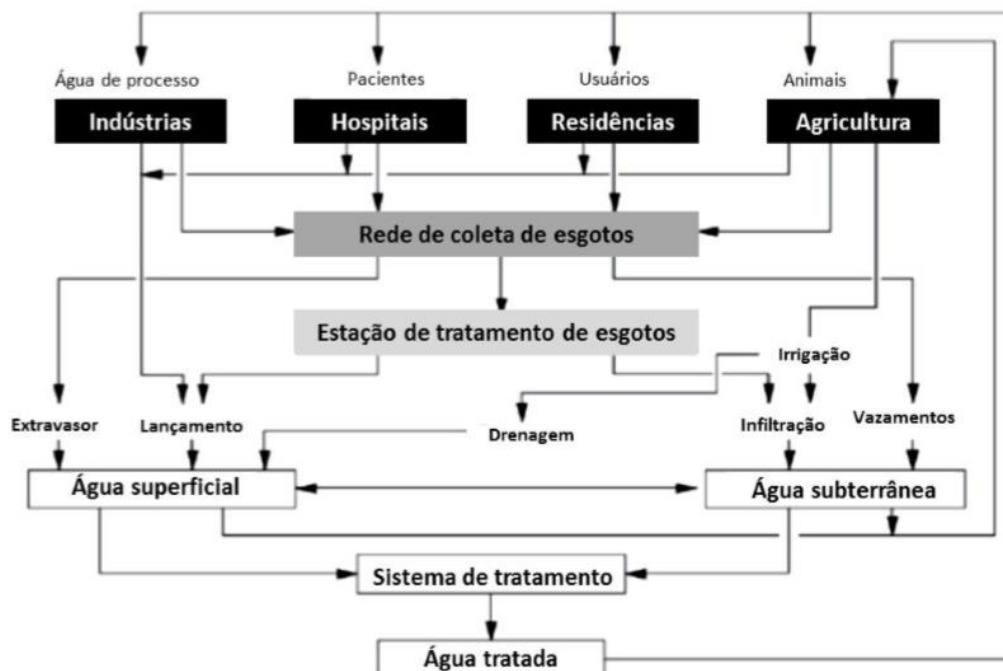


Figura 1 - Formas de transporte dos micropoluentes.

Fonte: Sodré, 2017.

2.2 SULFAMETOZAXOL (SMX)

O SMX, cuja estrutura química é representada na Figura 2, é um antibiótico sintético de efeito bacteriostático, da classe das sulfonamidas. Bastante consumido em todo mundo, com recorrentes relatos de ocorrência no meio ambiente, é encontrado no ambiente em dezenas e centenas de $\mu\text{g L}^{-1}$ e em águas superficiais em concentrações de ng L^{-1} (RICHARD *et al.*, 2014).

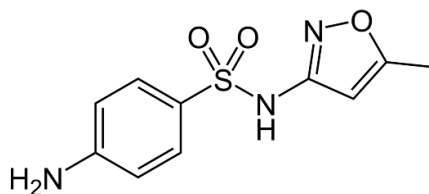


Figura 2 - Estrutura química do SMX.

Fonte: Software ACD/ChemSketch.

Na Tabela 1 estão apresentadas algumas propriedades físicas e químicas do SMX.

Tabela 1 - Propriedades químicas e físicas do SMX.

Propriedade	Especificação
Fórmula química	$C_{10}H_{11}N_3O_3S$
Nomenclatura IUPAC	(4-amino-N-(5-metil-3-isoxazolil) benzenosulfonamida)
Massa molar	253,30 g/mol
Log K_{ow}	0,89
PKa	1,7 e 5,6
Pressão de Vapor (mmHg)	$1,3 \times 10^{-7}$

Fonte: YAO *et al.*, 2013.

O SMX é utilizado em tratamento e prevenção de doenças humanas e animais, a saber: infecções urinárias, respiratórias e gastrointestinais, todavia, libertado em sistemas aquáticos, o SMX pode ter efeitos mutagênicos e genotóxicos em organismos aquáticos, como exemplo, câncer de fígado (RICHARD, 2014) e também pode induzir resistência a medicamentos em patógenos (YARGEAU, 2018).

As rotas de contaminação são variadas conforme apresentado na Figura 1. Para o fármaco em específico, tem-se maior recorrência pela excreção humana, tendo em vista que este micro contaminante não é totalmente metabolizado, além da ocorrência via atividades agrícolas e agropecuárias e conforme já apresentados por alguns autores, oriundos das indústrias farmacêuticas (YARGEAU, 2018).

Bendz *et al.* (2005) relata ocorrências de SMX em águas superficiais, Sacher *et al.* (2014) em águas subterrâneas, Xu *et al.* (2008) em água potável e Rosal (2010) e outros autores em efluentes de estações de tratamento de águas residuárias (ETARs).

2.3 TÉCNICAS DE REMOÇÃO DE SMX

Existem diversos trabalhos na literatura que apresentam diferentes estudos sobre processos de tratamento não convencionais para fármacos. Remoção física, biodegradação e processos químicos são os aspectos considerados na classificação dos estudos.

Zhang *et al.* (2011) estudou o desempenho de remoção de SMX com nanotubos de carbono, abordando como a adsorção de cátions e ânions influenciam na adsorção.

As propriedades adsorptivas do óxido de grafeno foram caracterizadas e as energias de ligação do diclofenaco (DCF) e do sulfametoxazol (SMX) na adsorção do óxido foram estimadas usando modelagem molecular por Seung-woo *et al.* (2015).

Yao *et al.* (2012) estudou o melhoramento de solos com biochar na adsorção de SMX em águas recuperadas. Apenas cerca de 2-14% do SMX foi transportado através de solos alterados por biochar, enquanto 60% foram encontrados no lixiviado dos solos não alterados. Entre outros, Reguyal *et al.* (2018) avaliou o uso de biochar magnético derivado da serragem de pinus, um dos principais resíduos de madeira da Nova Zelândia, para remover o SMX.

Sistemas híbridos com a utilização de biorreatores de membrana (MBR) e carvão ativado também foram estudados, a exemplo da revisão de Li *et al.* (2015) que apresentou estudos em que reatores em escala piloto demonstraram resultados consistentes com taxas de remoção de SMX variando de 52 a 70%, independentemente da concentração inicial de SMX. Estudos de MBR em escala laboratorial (9 e 14 L) demonstraram degradação do SMX como uma função do pH e da dose de carvão ativado em pó (CAP). Noventa por cento de remoção de SMX (2 a 20 $\mu\text{g L}^{-1}$ de SMX inicial) ocorreu em pH 5 a 7, e isso diminuiu para 70% à medida que o pH aumentou para 9. Sem adição de PAC, $64 \pm 7\%$ de SMX foram removidos, enquanto que com 1 mg L^{-1} de PAC, a remoção de SMX aumentou para $89 \pm 5\%$ (750 $\mu\text{g L}^{-1}$ de SMX inicial) (TADKAEW *et al.*, 2010).

Autores como Ogata *et al.* (2012) realizaram testes de adsorção para a remoção de sulfametoxazol (SMX) com diferentes carvões ativados, determinando a cinética e isoterma de adsorção. Os autores mostraram que o SMX em contato, por 48 horas, com os carvões testados foi removido com eficiência entre 30 e 50 %. Além disso, foi verificado que o modelo de Langmuir apresentou melhor ajuste para os dados.

Acero *et al.* (2012) realizaram um estudo de remoção de fármacos, incluindo o SMX, por duas combinações de tratamento: uso de CAP seguido de ultrafiltração; e ultrafiltração seguido de CAG. Foi relatado que a primeira combinação de unidades de tratamento de água foi a mais promissora, uma vez que houve uma remoção completa com 600 mg L^{-1} de CAP.

Porém, tal processo é inviável, uma vez que a concentração de CAP utilizada é muito elevada para ser aplicada em uma ETA. O uso da adsorção como técnica complementar para tratamento de água vem demonstrando bons resultados e, de certo modo, apresenta facilidade de implantação à ETAs antigas.

2.4 ADSORÇÃO UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO

Diferentes tecnologias, processos e materiais podem ser aplicadas ao tratamento de água para o consumo humano. No Brasil, o tratamento mais utilizado nas ETAs é o chamado tratamento convencional, que envolve as etapas de clarificação (coagulação, floculação, decantação e filtração) e desinfecção. Apesar de tal tecnologia de tratamento conseguir adequar a água ao padrão de potabilidade em vigência, não se pode afirmar que essa água esteja livre de microcontaminantes como os fármacos (LIMA, 2013).

Diferentes trabalhos da literatura mostram que o tratamento por clarificação não é eficiente na remoção desses contaminantes (LIMA, 2013). Nesse caso, é necessário que técnicas mais avançadas de tratamento de água, tal qual a adsorção utilizando o carvão ativado, sejam utilizadas de modo complementar ao tratamento convencional. Tanto o carvão ativado granular (CAG) como o carvão ativado em pó (CAP) podem ser aplicados em ETA. O CAG pode ser utilizado tanto em filtros convencionais, como em pós-tratamento, após o filtro de areia, atuando como um leito adsorvente fixo na forma de colunas de adsorção. Já o CAP é utilizado em suspensão, podendo ser aplicado na unidade de mistura rápida ou após a floculação (Di BERNARDO et al., 2011). Delgado et al. (2012) realizaram uma revisão bibliográfica acerca da remoção de diversos fármacos, DE e cianotoxinas no tratamento de água potável com carvão ativado.

A adsorção pode ser entendida como uma operação que consiste na transferência de massa entre fases. A fase que possui a capacidade de adsorver certa substância em sua superfície é geralmente um sólido denominado adsorvente e a substância adsorvida é o adsorbato, geralmente presente em uma fase fluida (líquido ou gás) (PEREIRA, 2010).

Diante da crescente detecção de compostos orgânicos na água, a técnica de adsorção tem despertado interesse, uma vez que o potencial de remoção desses compostos por carvão ativado, por exemplo, está acima de 90% na maioria dos casos, sendo mais eficiente que outras técnicas como coagulação ou até mesmo sistemas que utilizam nanofiltração em membranas. No entanto, atualmente, o principal emprego do carvão ativado em estações de tratamento de

água é na remoção de substâncias que causam gosto e odor, provocado por moléculas de MIB (metil isoborneol e geosmina (ANDREOZZI, 2003).

A adsorção pode ser realizada em diferentes configurações, no que se refere a sua operação, contudo, as mais usadas são o reator de mistura para líquidos ou a coluna com leito fixo para líquidos, gases e vapores.

A adsorção em banho finito ocorre quando é adicionada ao fluido a ser tratado uma determinada massa do adsorvente desejado e esse conjunto é agitado por um determinado tempo, até que a concentração do adsorvato no fluido atinja o valor desejado ou constante (SILVA *et. al.*, 2009).

A técnica da adsorção tem no adsorvente um dos seus principais componentes. Dentre os diversos tipos de adsorventes, naturais ou sintéticos, o carvão ativado vem sendo usados em diversos sistemas de adsorção. Este material é um adsorvente bastante versátil, podendo ser usado em sistemas líquidos ou gasosos, e apresenta a vantagem de possibilitar a recuperação do poluente retirado do efluente, através da dessorção, caso seja de interesse. Os carvões ativados fornecem retenção eficiente devido à sua estrutura microporosa, que confere a este adsorvente uma alta área superficial específica, com valores que podem chegar a $2000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. (SCHNEIDER, 2015)

2.5 LEGISLAÇÃO AMBIENTAL

2.5.1 RECURSOS HÍDRICOS

No Brasil, o CONAMA é o órgão que emite as principais referências legais que interferem na qualidade ambiental da água, que se dá por meio de resoluções que devem ser obedecidas em nível nacional. Essas resoluções normalmente são baseadas nos padrões ambientais estabelecidos pela *Environmental Protection Agency* (EPA). As resoluções CONAMA nº 357 de 2005, que em 2011 foi complementada com a Resolução CONAMA nº 430 dispõem sobre a classificação dos corpos de água superficiais e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. Tem-se ainda a Resolução CONAMA nº 396 de 2008, que define a qualidade da água subterrânea inclusive para uso humano direto ou indireto.

Passado mais de uma dezena de anos da publicação da resolução nº357, pouco tem sido avançado no enquadramento dos corpos hídricos e, conseqüentemente, poucos avanços na garantia nos padrões mínimos de qualidade.

Pelo Decreto Legislativo nº 204 de 2004, o Brasil adota parâmetros sobre os poluentes orgânicos persistentes baseado nos valores estabelecidos pela convenção de Estocolmo. A resolução apresenta limites para uma série de fármacos e desreguladores endócrinos, tais como: aldrin, DDT, heptacloro e bifenilas policloradas (PCBs), entretanto, não incluem o Sulfametoaxol (SMX).

De acordo com a legislação, cabe ao Ministério da Saúde estabelecer diretrizes referentes à água para consumo e dentre os parâmetros já levantados baseados em análise técnica, a exemplo da portaria nº 2.914, estão: os microrganismos, cianotoxinas, radionuclídeos, além de diversos compostos químicos orgânicos e inorgânicos, como pesticidas, desinfetantes e produtos secundários da desinfecção, no entanto, não estão inseridos ainda diversas substâncias.

Estudos diversos têm chamado atenção para os efeitos dos fármacos em organismos aquáticos e à saúde humana, a exemplo do Sulfametoxazol, sugerindo ser contemplado na legislação, a exemplo do que já ocorre em outros países. Soma-se a essa realidade, segundo o Instituto Trata Brasil, o fato do país possuir diversos desafios: levar água tratada à toda população (atende a 82,7% dos brasileiros) e, uma situação ainda mais alarmante, menos da metade da população (48,3%) tem seus esgotos coletados e apenas 38,7% de todo esgoto produzido é tratado antes de ser lançado nos corpos hídricos.

É nesse contexto que se pode perceber que a questão ambiental no Brasil não dá para ser resolvida somente a partir de soluções técnicas referentes à remoção de micropoluentes, mas a partir de uma abordagem contextualizada sobre quantidade e qualidade da água.

2.5.2 RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS

Define-se resíduos sólidos e semissólidos como aqueles que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição, lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água, ou exijam para isso soluções inviáveis economicamente (ABNT, 2004).

Por meio da Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), criada pela lei Nº 12.305 de agosto de 2010 tem-se estabelecido metas de redução, reutilização, reciclagem, tratamento e disposição final ambientalmente adequada, visando reduzir a quantidade de resíduos dos setores produtivos.

A agroindústria no Brasil tem se desenvolvido devido à extensa área territorial do país, condições dos solos e clima, interesses políticos e econômicos. As indústrias de polpa de frutas fazem parte deste setor, com consequente geração de diversos resíduos, entre eles: sementes de frutas.

As características dos resíduos somadas aos fatores ambientais (disposição e reaproveitamento) têm levado à produção de carvão ativado a partir das sementes de fruta.

2.6 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

A isoterma de adsorção é a relação de equilíbrio entre a concentração na fase do fluido e a concentração nas partículas do adsorvente a uma dada temperatura. Para gases, a concentração é usualmente dada em porcentagem de mol ou como uma pressão parcial. Para líquidos, a concentração é frequentemente expressa em unidades de massa ou volume.

Dentre os tipos de isotermas, as de Langmuir e de Freundlich são as mais utilizadas e geralmente representam bem o equilíbrio de adsorção de fármacos em carvões ativados.

2.6.1 ISOTERMA DE LANGMUIR

Irving Langmuir propôs em 1918 uma teoria sobre o processo de adsorção que utiliza o conceito dinâmico de equilíbrio baseado na igualdade das velocidades de adsorção e dessorção, propondo assim uma isoterma de gases adsorvidos em sólidos. São utilizadas as seguintes aproximações: a adsorção é monomolecular, a superfície é energeticamente homogênea e não existe interação entre as partículas adsorvidas (RADHIKA E PALANIVELU, 2006).

A equação 1 abaixo é a expressão que representa o modelo de Langmuir.

$$Q_{eq} = \frac{q_m C_{in}^{eq}}{K_d + C_{in}^{eq}} \quad (1)$$

em que Q_{eq} é a concentração de SMX na superfície do adsorbato no equilíbrio (mg mL^{-1}), q_m é a capacidade máxima de adsorção (mg mL^{-1}), C_{in}^{eq} é a concentração do componente na fase líquida intra partícula (mg mL^{-1}) no equilíbrio e K_d é a constante de equilíbrio de dessorção.

Ainda com os valores da constante K_d e da concentração inicial do adsorbato na fase líquida C_0 (mg L^{-1}), o fator de separação R_L , expresso pela Equação 2, pode ser determinado com o objetivo de se definir o tipo de natureza da adsorção da isoterma, sendo desfavorável para $R_L > 1$, linear para $R_L = 1$ e favorável para $0 < R_L < 1$.

$$R_L = \frac{1}{1 + \frac{C_0}{K_d}} \quad (2)$$

2.6.2 ISOTERMA DE FREUNDLICH

Este modelo é a isoterma de adsorção multicamada para superfícies heterogêneas, obtida empiricamente e que pode ser expressa por (FREUNDLICH, 1906):

$$Q_{eq} = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (3)$$

em que Q_{eq} é a concentração de SMX na superfície do adsorbato no equilíbrio (mg mL^{-1}), K_F é uma constante relacionada à energia de ligação (mL mg^{-1}); C_e é a concentração do adsorbato na fase fluida no equilíbrio (mg mL^{-1}); n é um parâmetro empírico que representa a intensidade do processo de adsorção. Valores de n no intervalo entre 1 e 10 indicam uma adsorção favorável.

2.6.3 ISOTERMA DE TEMKIN

A isoterma de Temkin assume que o calor de adsorção de todas as moléculas/íons contidas na camada adsorvida diminui linearmente com a cobertura devido à interação adsorvente – adsorbato; e que a adsorção é caracterizada por uma distribuição uniforme de sítios de energia de ligação, até uma energia máxima de ligação (MANE *et al.*, 2007).

A Equação 4 apresenta a equação de Temkin, sendo que a constante q_{mT} se relaciona ao calor de adsorção e K_T correspondente à energia máxima de ligação.

$$Q_{eq} = q_{mT} \ln(K_T C_e) \quad (4)$$

2.6.4 ISOTERMA DE SIPS

O modelo de Sips é a combinação dos modelos de Langmuir e Freundlich. Quando o adsorvato estudado se encontra em baixas concentrações este modelo se reduz eficazmente ao modelo de Freundlich, ao passo que em elevada concentração de adsorvato a adsorção ocorre em monocamada havendo a saturação do adsorvente, característica da isoterma de Langmuir (ROYER, 2008).

A isoterma de Sips é representada pela Equação 5.

$$Q_{eq} = \frac{q_{max} (bC_e)^{\frac{1}{n}}}{1 + (bC_e)^{\frac{1}{n}}} \quad (5)$$

em que b (mL mg^{-1}) é a constante de Sips relacionada com a constante de afinidade entre o adsorvente e o adsorvato; n a constante que representa o grau de heterogeneidade e $q_{m\acute{a}x}$ capacidade máxima de adsorção (mg mL^{-1}) (SHINZATO, 2009).

2.7 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

O fenômeno da cinética de adsorção poder ser apresentado a partir de quatro etapas:

- 1 - Transporte do adsorvato até a superfície do adsorvente;
- 2 - Transporte do adsorvato através da camada limite até a entrada dos poros do adsorvente;
- 3 - Difusão intra particular, isto é, transporte do adsorvato da superfície da partícula até os sítios ativos; e
- 4 - Adsorção, ou seja, ligação do adsorvato em um sítio disponível do adsorvente, envolvendo vários mecanismos, tais como adsorção física, adsorção química, troca iônica (WEBER e SMITH, 1987).

Na Figura 3 são ilustradas as quatro etapas do processo de adsorção.

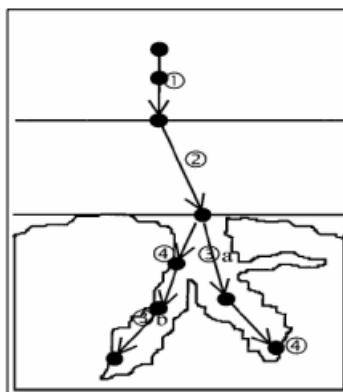


Figura 3 - Quatro etapas do processo de adsorção.
Fonte: Adaptado de Weber e Smith (1987).

O modelo cinético que pretende descrever a adsorção deve levar em conta os mecanismos apresentados. Na literatura, diferentes considerações são realizadas e diferentes modelos são propostos.

Prever a taxa na qual a adsorção ocorre para um dado sistema é um fator muito importante no projeto do sistema de adsorção. A fim de investigar os mecanismos de adsorção, vários modelos cinéticos têm sido sugeridos. Nos últimos anos, mecanismos de adsorção envolvendo modelos baseados em cinética foram relatados. Numerosos modelos cinéticos descreveram a ordem de reação dos sistemas de adsorção com base na concentração da solução. Estes incluem primeira ordem e segunda ordem reversíveis e de primeira ordem e de segunda ordem irreversíveis, pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem com base na concentração da solução.

Mesmo diante da simplicidade dos modelos frequentemente estudados (pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem) e que geralmente descrevem bem o processo, primasse nos novos artigos por abordagens ainda mais precisas, com redução de erros, integralidade na resolução e entendimento do equilíbrio e cinética da adsorção, pela possibilidade de estimar parâmetros e avaliar comportamentos. Assim, especialmente diante dos recursos da simulação computacional, tem-se estudado este processo a partir de diferentes equações cinéticas, inseridas em modelos que levam em consideração, por exemplo, o efeito da difusão nos poros e possibilitam o estudo de transferência de massa intra e extra partícula.

Verifica-se esta abordagem, por exemplo, no trabalho de González-Ortega *et al.* (2018), ao implementar um modelo possível de estudar os fenômenos de transferência de massa, em que a expressão cinética sugerida para a adsorção de proteínas por adsorção no equilíbrio se

transforma na própria isoterma de Langmuir, com resultados que comprovam bom ajuste à isoterma que representa o equilíbrio e dados cinéticos, possibilitando ainda estudos sobre o efeito dos parâmetros de transferência de massa.

2.8 TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO

Conforme apresentando por Hasani (2017) os parâmetros termodinâmicos: mudanças na entalpia padrão (ΔH^0), entropia padrão (ΔS^0) e energia livre Gibbs padrão (ΔG^0) são determinados para entender a natureza da adsorção.

A mudança de energia livre de Gibbs pode ser calculada a temperatura constante pela equação abaixo:

$$\Delta G^0 = -R_g T \ln k_d \quad (6)$$

O termo k_d representa a constante de distribuição no equilíbrio, que é equivalente a $q_e C_e^{-1}$; T é a temperatura (K) e R_g a constante do gases.

Posteriormente, considera-se a equação que relaciona os parâmetros termodinâmicos:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \quad (7)$$

Por fim, é possível relacionar as equações 4 e 5 pela equação de Van't Hoff e encontrar os demais termos.

$$\ln k_d = \frac{\Delta S^0}{R_g} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (8)$$

2.9 MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO EM BATELADA

Um processo de adsorção em batelada pode ser interpretado a partir de equações empíricas ou teóricas fornecidas pelo equilíbrio de adsorção entre as fases e balanços de massa na fase externa e interna das partículas. Este conjunto de equações fornece um modelo completo que dá visibilidade matemática à transferência de massa entre fases. Considerações diversas constituem os modelos particulares que representam as etapas do processo e esse caminho percorrido e desenvolvido constitui a modelagem matemática.

A importância de estudar os modelos é que, descrevendo bem o processo, é possível prever comportamentos, determinar e avaliar parâmetros. Todavia, resolver modelos pode significar resolver problemas não-triviais que envolvem sistemas de equações algébricas e diferenciais (EAD). Por esse motivo, a grande maioria dos trabalhos encontrados na literatura sobre adsorção em batelada se concentram no estudo do equilíbrio e cinética por meio de aproximações lineares das equações que representam o processo. Contudo, apesar de exigir aplicação de técnicas mais elaboradas, os resultados e avaliação dos parâmetros considerando a existência de todos os fenômenos que ocorrem simultaneamente fornecem resultados com uma maior precisão e isso é extremamente valioso, por exemplo, no *scaling up* (transferência da escala de bancada para escala piloto e industrial).

Entre os trabalhos encontrados na literatura que apresentaram um modelo de adsorção em batelada estão Bautista (2000), Maria (2016) e González-Ortega *et al.* (2018) que utilizaram a linguagem computacional do FORTRAN para resolução do modelo, com simplificações e considerações distintas.

2.9.1 MÉTODO DAS LINHAS (MDL) E SISTEMAS EADS

Conforme Schiesser *et al.* (2009) a solução das equações diferenciais parciais (EDPs) podem ser divididas em dois tipos:

- Solução Analítica: são as soluções exatas, que são geralmente difíceis, senão impossíveis, de obter matematicamente para todas as equações.
- Solução Numérica: idealmente, essa solução seria simplesmente uma avaliação numérica da solução analítica. Mas, se a solução analítica de determinada equação não está disponível, a solução numérica é uma aproximação para a solução analítica, e nossa expectativa é que ela represente a solução analítica com boa precisão.

Conforme Colnago (2012), o uso de computadores modernos e rápidos, disponíveis atualmente, tem facilitado a resolução de EDPs mais complexas, tornando possíveis as soluções anteriormente impossíveis de equações de grande complexidade, tanto da matemática quanto da física ou engenharia. Isto conduz à um maior desenvolvimento em softwares numéricos tais como pacotes para resolver EDOs. E então muitos progressos tem sido feitos no desenvolvimento de novos métodos numéricos, como, por exemplo, o Método das Linhas (MDL).

Segundo Wouwer (2001), o método das linhas é considerado um método de semi-discretização e tem se apresentado como uma alternativa importante na resolução de problemas

não lineares, seja em sua versão original seja na versão adaptativa. Vale salientar que a revista *Journal of Computational and Applied Mathematics* dedicou um volume, 183 (2) 2005, especialmente ao método das linhas.

A solução numérica consiste em aproximar um problema original, uma EDP em um domínio contínuo, por um sistema de EDOs num domínio discreto. Existem diversos métodos para a discretização ao longo das coordenadas. O método das linhas, em específico, consiste na sequência apresentada na Figura 3.

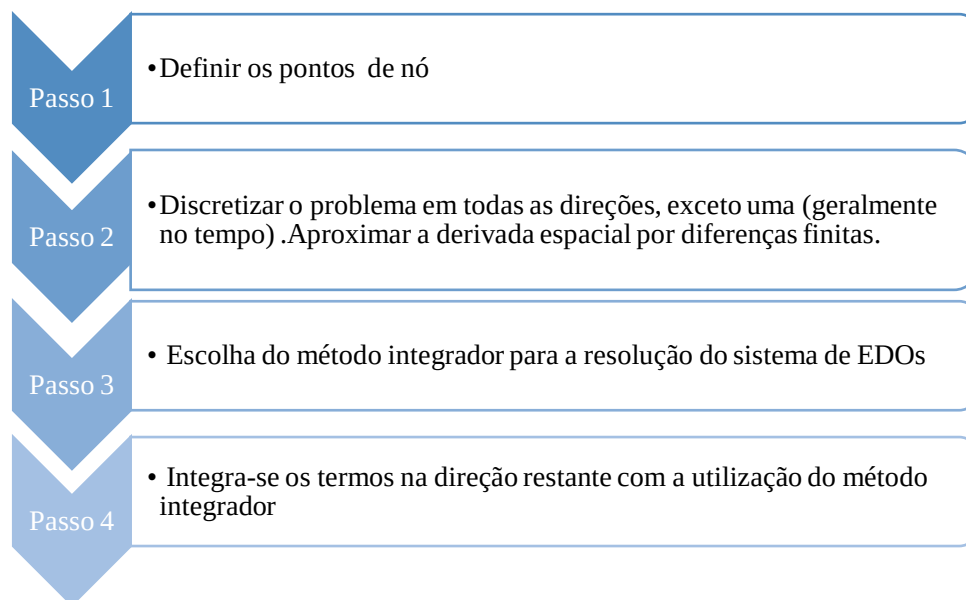


Figura 4 – Etapas na utilização do MDL.

Fonte: Autor (2018)

Segundo Campo (2012) a primeira aparição do método se deu na antiga União Soviética em 1930. O método das linhas com base padrão de diferenças finitas e malhas grossas mostrou-se um procedimento adequado para a análise da convecção mista em tubos verticais.

Oymak e Selçuk (2010) propuseram o método de solução de linhas no tempo para a equação de Navier-Stokes 2D juntamente com a equação da energia. Sadiku e Garcia (2012) utilizaram o método das linhas para resolver a equação de Laplace em coordenadas cilíndricas, e o método das linhas também foi usado para resolver o problema de calor inverso de condução (não-linear) e, segundo os autores, o método deu resultados muito precisos.

Em Ismail *et al.* (2007), os autores utilizaram o método das linhas para resolver problemas com equações de águas rasas e depois aplicar em problemas envolvendo tsunamis. O procedimento foi aplicado para calcular os efeitos do tsunami na Indonésia ao longo da costa

da península da Malásia e Tailândia. A principal conclusão que emergiu deste estudo é que o método das linhas é um procedimento adequado para a análise de fenômenos de onda longa que se originou em regiões de águas rasas. Além disso, as comparações com o padrão de soluções utilizando diferenças finitas revelam que o MDL proporciona um eficaz algoritmo para simulação de equações de águas rasas.

Felizmente, existe uma considerável oferta e disponibilidade de pacotes de integradores de EDOs eficientes. Essa disponibilidade de integradores de alta qualidade para resolver uma ampla gama de problemas incluindo EDOs e sistemas mistos de equações diferenciais ordinárias e algébricas é um dos aspectos de sucesso do MDL além da simplicidade de sua implementação.

Conforme Marilaine (2012), o método das linhas tem as seguintes propriedades que justificam seu uso:

1. É um método eficiente para a resolução de equações não lineares;
2. A eficiência computacional: o caráter semi-analítico da formulação leva a um algoritmo simples e compacto, que produz resultados precisos com menos esforço computacional do que outras técnicas;
3. A estabilidade numérica: separando a discretização do espaço e do tempo, é fácil estabelecer a estabilidade e convergência para uma ampla gama de problemas;
4. Redução do esforço de programação: fazendo um bom uso dos integradores para equações diferenciais ordinárias (EDOs), o esforço de programação pode ser substancialmente reduzido;
5. Redução do tempo computacional: uma vez que apenas uma pequena quantidade de discretização de linhas são necessárias no cálculo, não há necessidade de resolver um grande sistema de equações, daí o tempo computacional se torna pequeno.

Na ilustração do Método das Linhas (MDL) apresentado em Marilaine (2012), vamos considerar a equação de advecção linear dada por:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{\partial u}{\partial x}, \quad (9)$$

aproximada numa malha espacial em x com n pontos separados uniformemente por uma distância Δx . O primeiro passo é a discretização da variável x .

Para algum ponto x_i , usaremos a notação: $u_i(t) = u(x_i, t)$, daí teremos que:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{\partial u_i}{\partial t}, \quad (10)$$

Aproximando a derivada espacial utilizando diferenças finitas centradas em algum ponto x_i , temos:

$$\frac{\partial u}{\partial x} = \frac{u_{i+1} - u_{i-1}}{2\Delta x}, \quad i = 1, 2, \dots, n-1 \quad (11)$$

A substituição na equação 10 por essa aproximação nos dá um sistema de $n-1$ EDOs da forma:

$$\begin{aligned} \frac{du_1}{dt} &= -\frac{u_2 - u_0}{2\Delta x}, \\ \frac{du_2}{dt} &= -\frac{u_3 - u_1}{2\Delta x}, \\ \frac{du_3}{dt} &= -\frac{u_4 - u_2}{2\Delta x}, \\ &\vdots \\ \frac{du_{n-1}}{dt} &= -\frac{u_n - u_{n-2}}{2\Delta x}. \end{aligned}$$

E então, esse sistema de equações diferenciais ordinárias pode ser resolvido usando algum integrador já existente.

Na implementação, os valores característicos da matriz Jacobiana, a dimensão do sistema, a suavidade da solução e o intervalo de integração são importantes fatores para a escolha de métodos implícitos para uma resolução eficaz do problema numérico. O método integrador é um aspecto essencial na utilização do MDL.

A disponibilidade de integradores de alta qualidade para resolver uma ampla gama de problemas incluindo EDOs e sistemas mistos de equações diferenciais ordinárias e algébricas é um dos aspectos importantes do MDL (BRITO, 2012).

Ainda segundo Brito (2012), para o caso particular de índice diferencial 1, a DASSL é um código computacional bastante indicado e utilizado na resolução de problemas que envolvem equações algébricas e diferenciais. A rotina permite a possibilidade de variar o tamanho do passo na discretização das equações.

Para diversos casos de implementação nos códigos computacionais, a resolução de um sistema de EADs se dá pela utilização de diferentes métodos apresentados na literatura. Todavia, por vezes, é preciso superar as limitações presentes em diversos códigos computacionais utilizados somente para a resolução de uma subclasse de EADs: as EADs lineares de índice qualquer e as EADs não-lineares de índice inferior (≤ 1).

Segundo Lourenço e Secchi (2002)

O índice diferencial corresponde ao número mínimo de vezes que o sistema de EADs (ou um subconjunto deste) precisa ser diferenciado, em relação à variável independente, até ser transformado em um sistema de EDOs, cujo índice diferencial é zero.

Ainda segundo Lourenço e Secchi (2002), caso o sistema apresente índice superior, maior que 1, é recomendada a redução do seu índice diferencial para que este possa ser introduzido a um código de integração. A redução do índice diferencial se faz através da diferenciação de algumas de suas equações antes da integração do sistema. Entretanto, este processo pode ocasionar o surgimento de novas variáveis ou a perda de restrições existentes no sistema original e, caso este processo seja manual, torna-se trabalhoso, em especial para sistemas de ordem elevada.

O código DASSL de Petzold (1989) e o RADAU de Hairer e Wanner (1991) são exemplos de códigos computacionais utilizados para a resolução de EADs não-lineares de índice inferior (≤ 1). Enquanto que o DASSLC (SECHI E PERERI, 1997) leva em consideração restrições adicionais do sistema estendido, resultante do processo de redução de índice, na integração numérica de EADs de índice qualquer.

O código PSIDE (LIOEN et al., 1998) e o pacote MANPAK (RHEINBOLDT, 1996a e 1996b) são bons exemplos, porém destinam-se a sistemas específicos, que geralmente incluem índice menor ou igual a três e alguma restrição relativa à estrutura.

O fato é que tendo avaliado as equações que descrevem o modelo e as ferramentas a serem utilizadas, é preciso resolver o sistema de equações algébrico-diferenciais a partir de métodos numéricos adequados.

2.9.2 ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS

É sabido que na tentativa de representar a realidade por um modelo matemático, como nenhuma variável poder ser medida ou controlada precisamente durante o experimento, sempre haverá um erro associado nessa representação. É neste sentido que estimar parâmetros torna-se importante e pode ser entendida como a variação de parâmetros necessária para que o modelo represente da melhor forma a realidade, considerando as incertezas do experimento.

A função que se deseja maximizar ou minimizar afim de encontrar o ponto ótimo da solução é chamada de função objetivo.

No problema de estimação de parâmetros a função objetivo é minimizada para que a diferença entre os valores experimentais e o calculado pelo modelo sejam o menor possível. A otimização da função objetivo para ser realizada depende do modelo que é constituída, nos problemas de Engenharia Química em geral os modelos são não - lineares dificultando a obtenção da solução de forma analítica e recorrendo a métodos numéricos de resolução. A Equação 8 representa a minimização de uma função objetivo y .

$$f_{obj\ y} = \sum_{i=1}^n (y_{i\text{cal}} - y_{i\text{exp}})^2 \quad (12)$$

em que $y_{i\text{exp}}$ representa as concentrações experimentais do SMX no líquido externo às partículas adsorventes e $y_{i\text{cal}}$ as concentrações calculadas no líquido externo às partículas adsorventes na resolução do sistema de equações.

2.9.3 O ESTIMA

O ESTIMA é um programa que pode ser utilizado para realizar a estimação dos parâmetros por meio do método determinístico de Gauss-Newton e o heurístico Enxame de Partícula (PSO), relacionados à minimização da função objetivo.

As equações, condições e definições das constantes do modelo matemático que se pretende ser estimado são implementadas por meio deste pacote. A resolução e estimação de parâmetros são feitas pós adicionamento dos dados experimentais ao software, bem como, os valores dos parâmetros do PSO.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

A produção do carvão, adsorvente utilizado nesse trabalho, foi realizada no Laboratório de Química Industrial (LQI), enquanto que os estudos sobre a modelagem matemática e simulação numérica foram realizados no Laboratório de Modelagem e Simulação (LAMSIM), ambos localizados no Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Sergipe (UFS).

As caracterizações do adsorvente foram realizadas em diferentes laboratórios e departamentos da UFS.

3.1 SÍNTESE DO ADSORVENTE

Sementes de graviola (*Annona muricata*) foram fornecidas pela empresa Pomar Polpas de Fruta (Latitude: 10°57'23.7" Sul, Longitude: 37°04'41.3" Oeste). Após lavagem com água destilada e secagem em estufa (Sterilifer) a $80 \pm 10^\circ\text{C}$ por 24h as sementes passaram por um pré-tratamento também a $80 \pm 10^\circ\text{C}$ por 24h com solução do agente ativante H_3PO_4 (85% NEON). Foi utilizado 150 mL da solução para cada 15 g do material precursor. Nesta etapa, utilizou-se um béquer e o material permaneceu sob agitação constante para se garantir uniformidade na mistura e a plena ação do agente químico sobre a matéria-prima. Após isto, o resíduo sólido impregnado com o agente ativante, material úmido de cor preta, foi colocado em cadinhos e seco em estufa (Sterilifer) por um período de 24 horas a $85 \pm 10^\circ\text{C}$. Após a secagem foi realizada a pirólise do material em reator tubular acoplado a um forno elétrico (EDGCON 10P), conforme Figura 5, a temperatura máxima de 700°C , empregando-se razão de aquecimento de $15^\circ\text{C min}^{-1}$ por duas horas sob taxa de nitrogênio de 1 L min^{-1} para tornar o ambiente inerte. Após a ativação e pirólise, o carvão ativado obtido foi lavado a quente com água destilada até o pH da água de lavagem não apresentar variação significativa. A finalidade da lavagem foi a retirada do excesso do reagente utilizado no pré-tratamento, bem como a remoção das impurezas provenientes do processo de pirólise.

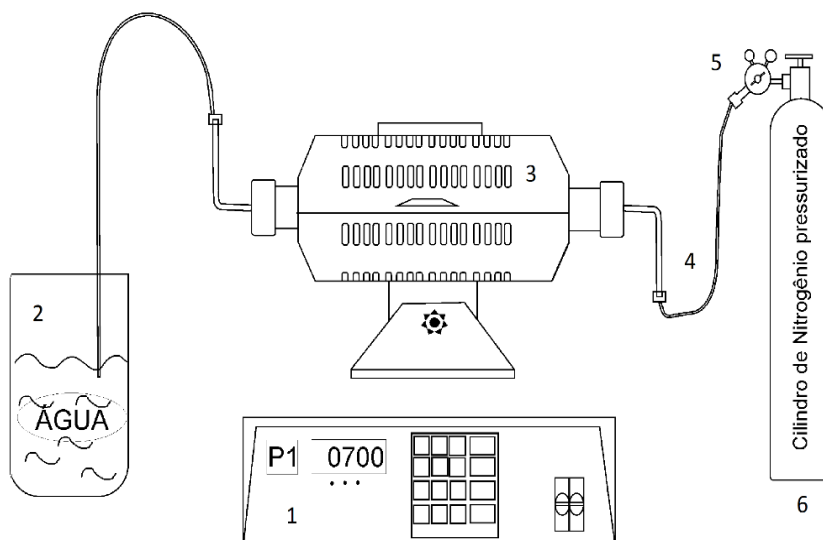


Figura 5 – Esquematização do processo de produção do carvão ativado: controlador do forno do elétrico (1); saída dos gases (2); forno elétrico (3); entrada de $N_{2(g)}$ (4); controlador da vazão de $N_{2(g)}$ (5); cilindro de $N_{2(g)}$ (6).
Fonte: Autor, 2018.

3.2 ADSORBATO E SOLUÇÕES

O adsorbato utilizado foi o SMX padrão analítico (Sigma Aldrich). A solução padrão foi preparada na concentração de 100 mg L^{-1} separadamente, dissolvendo inicialmente SMX em álcool metílico (grau HPLC da Honeywell), sendo armazenada no freezer em frasco âmbar. A concentração padrão e demais concentrações utilizadas foram preparadas a partir da diluição em água purificada Milli-Q.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

A finalidade de determinar as propriedades da amostra está relacionada ao fato de que as propriedades influenciam diretamente no desempenho do carvão como adsorvente e fornecem dados a serem utilizados no modelo.

3.3.1 DIÂMETRO DAS PARTÍCULAS E POROSIDADE

O diâmetro médio de Sauter foi calculado pela relação entre o diâmetro médio das peneiras granulométricas e a fração mássica retida em cada peneira, em conformidade com a

norma NBR 7181 (2016) e ASTM D422-63 (1998). A porosidade foi calculada pela fração entre o volume total de poros e o volume total de adsorvente.

3.3.2 ANÁLISE ELEMENTAR

A análise elementar da amostra foi realizada em um CHN628 da LECO e os resultados foram tratados no Software CHN628 versão 1.30. O equipamento operou com Hélio (99,995%) e Oxigênio (99,99%) com a temperatura do forno primário em 950°C e do Afterburner em 850°C. Outros parâmetros foram ajustados para uma melhor sensibilidade. O equipamento foi calibrado com um padrão de EDTA (41,0% C, 5,5% H e 9,5% N) usando um range de massa entre 10 – 200 mg. As amostras foram analisadas pesando-se aproximadamente 50 mg em uma folha de estanho. As razões atômicas foram determinadas pelas equações: $H/C = ((\%C/12)/(\%H/1))$; $O/C = ((\%O/16)/(\%C/12))$.

3.3.3 DETERMINAÇÃO DO pH DO PONTO DE CARGA ZERO (PHPCZ)

O pH do ponto de carga zero (pH_{pcz}) do carvão ativado foi determinado através de medidas do pH da água destilada antes e após o contato com o adsorvente. Foram adicionados 0,05 g do adsorvente em 50 mL de água com pH inicial da água destilada variando de 2 a 10. O pH inicial da água destilada foi ajustado com soluções de ácido clorídrico (0,1 mol L⁻¹) e hidróxido de sódio (0,1 mol L⁻¹). Estas soluções ficaram sob agitação de 150 rpm em agitador (Nova Ética 109) por 12 horas. O pH_{pcz} foi obtido pelo gráfico (pH_{final}–pH_{inicial}) em função do pH_{inicial}, na interseção da curva com o eixo pH_{inicial}.

3.3.4 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX)

Os percentuais dos óxidos constituintes das amostras de carvão foram determinados através de medidas semiquantitativas pela técnica de fluorescência de raios X (FRX). A energia de excitação utilizada foi de 50 e 20 keV. O equipamento utilizado foi o Bruker modelo S8-Tiger.

3.3.5 ANÁLISE DE ÁREA SUPERFICIAL E DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE POROS (BET)

Na determinação das características da estrutura porosa do carvão ativado foi utilizado um medidor de área superficial, volume e distribuição de poros Micromeritics modelo ASAP 2020 que caracteriza o adsorvente por adsorção de N₂ a 77 K, fundamentada nos trabalhos propostos por Brunauer, Emmett e Teller (BET) e Barrett, Joyner e Halenda (BJH). As amostras foram inicialmente submetidas ao processo de degaseificação, à vácuo, sob temperatura de 250°C, por aproximadamente 2 horas.

3.3.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As micrografias para realização de estudos morfológicos e microestruturais das amostras foram obtidas através de um microscópio eletrônico de varredura (Jeol JCM-5700). Amostras em forma de pó foram recobertas com uma fina camada de ouro e fixada em um porta-amostra metálico por uma fita de carbono.

3.4 QUANTIFICAÇÃO DE SMX POR CROMATOGRAFIA LÍQUIDA ULTRA RÁPIDA (UPLC)

Foi utilizada a técnica de Cromatografia Líquida Ultra Rápida (UPLC). Equipamento (Shimadzu 20A) com uma pré-coluna e detecção de diodo Array Detector (DAD). As características da coluna e as condições de operação utilizadas estão em conformidade com os estudos de Tavares *et al.* (2016) e estão apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 – Características do equipamento e condições utilizadas na análise cromatográfica.

Características	Especificações
Coluna	C18 (250 mm x 4,6mm), 5 µm
Fluxo da fase móvel	1,0 mL min ⁻¹
Volume de injeção	20 µl
Comprimento de onda para detecção	268 nm
Fase móvel	Acetonitrila ^a :Água Ultra Pura (50:50 v/v)
Tipo de eluição	Isocrática

Fonte: Tavares *et al.*, 2016. ^a grau HPLC da AppliChem

3.5 ESTUDOS DO EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

O procedimento foi realizado usando erlenmeyers com diferentes concentrações de adsorbato: 5; 10; 15; 20; 30; 35; 40; 50 mg L⁻¹. A massa de carvão ativado adicionada foi de 0,1 g. Em outro erlenmeyer, foram vertidos 100 mL da solução de adsorbato (10 mg L⁻¹), porém sem adsorvente, para representar o ‘branco’ da análise.

Os erlenmeyers foram então mantidos sob agitação em uma incubadora shaker orbital (M.S.Mistura 130/PGA/ESP) a 150 rpm por 24h. Após esse tempo, alíquotas de cada amostra foram filtradas sob pressão positiva utilizando filtro Millipore com membrana de 0,45 µm, posteriormente quantificadas por Cromatografia líquida Ultra Rápida (UPLC) conforme apresentado anteriormente. As análises foram realizadas em triplicada para as diferentes condições estudadas.

A remoção de SMX pelo carvão ativado no equilíbrio foi determinada pela Equação 13, em que Q_{eq} é a concentração de SMX na superfície do adsorbato no equilíbrio, V é o volume de líquido (mL), m é a massa de adsorvente utilizada (mg), ρ é a densidade real do adsorvente (mg mL⁻¹), C_i é a concentração inicial da solução (mg mL⁻¹) e C_e a concentração da solução no equilíbrio (mg mL⁻¹).

$$Q_{eq} = \frac{(C_i - C_e)\rho V}{m} \quad (13)$$

3.6 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

O procedimento experimental foi realizado utilizando um béquer contendo 100 mL de solução com 10 mg L⁻¹ de adsorbato que recebeu 0,1 g de adsorvente. O béquer foi então mantido sob agitação em uma incubadora shaker orbital (M.S.Mistura 130/PGA/ESP) a 150 rpm. Alíquotas com 1 mL de solução foram colhidas em diferentes tempos entre 0 e 24h e filtradas sob pressão positiva utilizando filtro Millipore com membrana de 0,45 µm, posteriormente quantificadas por Cromatografia Líquida Ultra Rápida (UPLC) conforme apresentado anteriormente. A análise foi realizada em triplicata.

3.7 MODELAGEM MATEMÁTICA

A abordagem matemática é baseada nos trabalhos de Bautista *et al.* (2000), Maria *et al.* (2016) e González-Ortega *et al.* (2018) que apresentaram modelos e considerações gerais para prever o comportamento dinâmico do processo de adsorção em meio aquoso, em batelada com agitação. Estes modelos levam em consideração a difusão dentro dos poros da partícula e a resistência à transferência de massa no filme de líquido na superfície da partícula. Ressalta-se que este trabalho apresenta considerações particulares referente ao modelo e a resolução do mesmo aplicadas ao estudo específico de remoção de SMX, ainda não abordado na literatura.

Na modelagem do processo foram formulados os seguintes pressupostos: a fase aquosa é um fluido isotérmico e incompressível contendo SMX a uma concentração inicial e pH conhecidos; as partículas de carvão ativado são esféricas, contendo sítios ativos distribuídos homogeneamente em seu interior; o sistema é perfeitamente misturado, de modo que o processo de transferência de massa externa ocorre unicamente em uma fina camada limite envolvendo as partículas; o transporte de massa no interior das partículas esféricas e porosas se dá pela difusão, expressa matematicamente pela Lei de Fick com coeficiente de difusão constante.

Os balanços de massa na região externa e interna à partícula podem ser expressos, respectivamente, por:

$$\frac{\partial C_{ex}}{\partial t} = -k_e \frac{3V_a}{R_p V_l} (C_{ex} - C_{in}|_{R=R_p}) \quad (14)$$

$$\varepsilon \frac{\partial C_{in}}{\partial t} = \varepsilon D_{ef} \left[\frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial C_{in}}{\partial R} \right) \right] - (1 - \varepsilon) \frac{\partial Q}{\partial t} \quad (15)$$

em que C_{ex} é a concentração do adsorbato na fase líquida extra partícula (mg mL^{-1}), C_{in} é a concentração do adsorbato na fase líquida intra partícula (mg mL^{-1}), Q é a concentração do adsorbato adsorvido na superfície do adsorvente (mg mL^{-1}), D_{ef} é o coeficiente de difusão efetiva do adsorbato ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$), k_e é o coeficiente de transferência de massa do adsorbato (m s^{-1}), V_a é o volume de adsorvente no tanque (mL), V_l é o volume total de líquido (mL), R é a coordenada radial para a partícula, R_p é o raio da partícula (m), t é o tempo (s) e ε é a porosidade da partícula.

O termo $\frac{\partial Q}{\partial t}$ requer uma equação constitutiva para descrever o processo de adsorção. Várias expressões foram propostas para esta equação (LIMOUSIN *et al.*, 2007). Para o caso estudado, uma reação direta de segunda ordem e uma reação reversa de primeira ordem foram utilizadas (CHASE, 1984; Arnold *et al.*, 1985; SKIDMORE *et al.*, 1990).

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = k_1 C_{in} (q_m - Q) - k_{-1} Q \quad (16)$$

Na Eq. 16, k_1 é a constante da taxa de adsorção ($\text{mL mg}^{-1} \text{s}^{-1}$) e k_{-1} é a constante da taxa de dessorção (s^{-1}). No equilíbrio, a Eq. 16 representa a isoterma de Langmuir (Eq. 5). Sendo K_d a constante de equilíbrio de dessorção que relaciona os termos k_1 e k_{-1} .

$$K_d = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad (17)$$

A condição inicial e de contorno para as equações apresentadas anteriormente são:

CI: $t = 0$

$$C_{ex} = C_{0i} \quad (18)$$

$$C_{in} = 0; \quad (19)$$

$$Q = 0; \quad (20)$$

CC1: $t > 0, R = 0$

$$\frac{\partial C_{in}}{\partial R} \Big|_{R=0} = 0 \quad (21)$$

CC2: $t > 0, R = R_p$

$$D_{ef} \varepsilon \frac{\partial C_{in}}{\partial R} \Big|_{R=R_p} = k_e (C_{ex} - C_{in} \Big|_{R=R_p}) \quad (22)$$

Introduzindo as variáveis adimensionais

$$c_{in} = \frac{C_{in}}{C_{0i}}; \quad c_{ex} = \frac{C_{ex}}{C_{0i}}; \quad r = \frac{R}{R_p}; \quad \tau = \frac{t D_{ref}}{R_p^2}; \quad q = \frac{Q}{q_m}$$

sendo D_{ref} a constante de difusão de referência.

Obtemos novas equações que descrevem o processo extra e intra partícula:

$$\frac{\partial c_{ex}}{\partial \tau} = -A(c_{ex} - c_{in}|_{r=1}) \quad (23)$$

$$\frac{\partial c_{in}}{\partial \tau} + B \frac{\partial q}{\partial \tau} = Di \left(\frac{2}{r} \frac{\partial c_{in}}{\partial r} + \frac{\partial^2(c_{in})}{\partial r^2} \right) \quad (24)$$

$$\frac{\partial q}{\partial \tau} = F c_{in}(1 - q) - Gq \quad (25)$$

Em que:

$$A = \frac{3V_a R_p k_e}{D_{ref} V_l} \quad (26)$$

$$B = \frac{(1 - \varepsilon) q_m}{\varepsilon C_{oi}} \quad (27)$$

$$Di = \frac{D_{ef}}{D_{ref}} \quad (28)$$

$$F = \frac{k_1 C_{oi} R_p^2}{D_{ref}} \quad (29)$$

$$G = \frac{k_1 k_d R_p^2}{D_{ref}} \quad (30)$$

Tendo assim novas condições iniciais e de contorno.

CI : $\tau = 0$

$$c_{ex} = 1 \quad (31)$$

$$c_{in} = 0; \quad (32)$$

$$q = 0; \quad (33)$$

CC1 : $\tau > 0, r = 0$

$$\frac{\partial c_{in}}{\partial r}|_{r=0} = 0 \quad (34)$$

CC2 : $\tau > 0, r = 1$

$$\frac{\partial c_{in}}{\partial r} = bi (c_{ex} - c_{in}|_{u=1}) \quad (35)$$

$$bi = \frac{K_e R_p}{\varepsilon D_{ef}} \quad (36)$$

sendo bi o número de Biot, número adimensional que relaciona as forças entre a transferência de massa na camada limite e o processo de difusão interna.

3.8 SOLUÇÃO E SIMULAÇÃO NUMÉRICA E ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS

As derivadas das equações na posição radial foram discretizadas pelo método de diferenças finitas utilizando uma aproximação de segunda ordem, sendo progressivas em $r = 0$, regressivas em $r = 1$ e centradas em $0 < r < 1$. O método das linhas foi usado na discretização da equação diferencial parcial, Eq. 24, fornecendo um sistema de 10 equações diferenciais ordinárias de primeira ordem. Considerando, portanto, a divisão da partícula em 10 partes equidistantes.

Assim, a partir das condições de contorno e das equações apresentadas, obtemos o seguinte sistema de equações.

Para $r = 0$

$$-3y_1 + 4y_2 - y_3 = 0 \quad (37)$$

Para $0 < r < 1$

$$\frac{\partial y_i}{\partial \tau} + B \frac{\partial q}{\partial \tau} = D_i \left[\frac{2}{h(i-1)} \frac{y_{i+1} - y_{i-1}}{2h} + \frac{y_{i+1} - 2y_i + y_{i-1}}{h^2} \right] \quad (38)$$

Para $r = 1$

$$\frac{3y_{neq-2} - 4y_{neq-3} + y_{neq-4}}{2h} = b_i (y_{neq-1} - y_{neq-2}) \quad (39)$$

Para a camada extra partícula

$$\frac{\partial y_{neq-1}}{\partial \tau} = -A(y_{neq-1} - y_{neq-2}) \quad (40)$$

Para a equação que defini a adsorção

$$\frac{\partial y_{neq}}{\partial \tau} = FC_{in}(1 - y_{neq}) - Gy_{neq} \quad (41)$$

Sendo assim, o modelo foi implementado no *intel® Fortran Compiler*, resolvido com a aplicação da sub-rotina DASSL, por se tratar de um sistema algébrico-diferencial de ordem 1.

Difusividade efetiva do componente (D_{ef}), coeficiente de transferência de massa (k_e), capacidade máxima de adsorção (q_m) e constante do equilíbrio de dessorção (K_d) foram os parâmetros estimados, sendo utilizado o programa ESTIMA e o método heurístico Enxame de Partículas (PSO) na minimização da função objetivo de mínimos quadrados, representada pela Equação 12.

Utilizou-se 15 pontos experimentais para o cálculo do valor mínimo da função objetivo. Referente a estimação, a partir de considerações e ponderações presentes na literatura, definiu-se uma faixa de busca para os parâmetros estimados e obteve-se os resultados com o máximo de 1000 iterações, sendo 20 o número de partículas do PSO.

4. RESULTADOS

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

Através dos métodos propostos foi possível apresentar a Tabela 3 com as características do adsorvente.

Tabela 3 - Características do adsorvente.

Características	Condições
Raio médio da Partícula (m)	$9,492 \cdot 10^{-5} \pm 1,03 \cdot 10^{-6}$
Densidade real (g cm^{-3})	$1,798 \pm 0,009$
Superfície específica ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	323,2
Volume de microporos ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	0,1055
Volume total de poros ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	0,1424
Diâmetro médio dos poros (ηm)	1,785

Fonte: o próprio autor

O valor da superfície específica $323,2 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ está dentro da média encontrada para carvões ativados produzidos a partir de sementes. Em Rodrigues (2011), por exemplo, a área superficial do carvão produzido a partir de sementes de abacate (*Persea Americana*) foi $206 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$.

A partir da análise MEV é possível perceber que não houve uma formação homogênea de poros em todo material precursor. A superfície específica depende do material e do procedimento de síntese.

Pela classificação da *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) o diâmetro médio dos poros indica que o CA é microporoso e que o volume dos microporos representam cerca de 75% do volume total de poros, favorecendo a adsorção.

4.1.1 PONTO DE CARGA ZERO (PHPZC)

A Figura 6 mostra a curva característica na obtenção do pH_{pzc} do CA. O pH_{pzc} pode ser interpretado como o pH da solução no qual a partícula apresenta um balanço de carga superficial igual a zero. Em valores de pH superiores ao pH_{pzc} tem-se seguramente um balanço

líquido de cargas negativas no material analisado, sendo que abaixo desse valor tem-se predominância de cargas positivas.

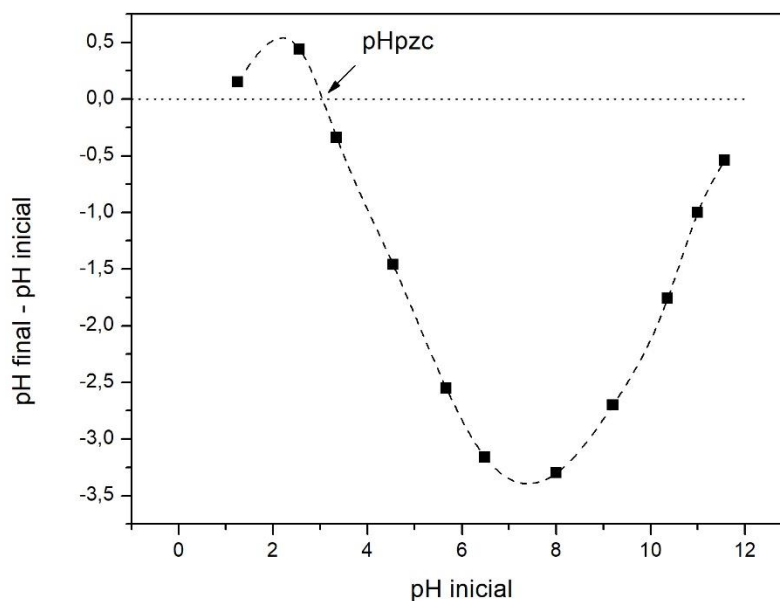


Figura 6 - Ponto de carga zero do CA produzido a partir de sementes de graviola (*Annona muricata*).

Os valores de pKa ($-\log K_a$) fornecem informações a respeito da ionização de grupos ácidos e básicos e, conseqüentemente, das respectivas cargas dos adsorvatos em determinados valores de pH. Os valores de pKa para o fármaco SMX é 1,7 e 5,6. Isso significa que possui equilíbrios de dissociação dependendo do pH. O primeiro equilíbrio de dissociação ocorre em pH igual a 1,7 com grupo amina (pKa1) e o segundo é referente a amida (pKa2) em pH igual a 5,6, ou seja, quando $\text{pH} < \text{pKa1}$ as sulfonamidas são carregadas positivamente (condição ácida), neutra quando $\text{pKa1} < \text{pH} < \text{pKa2}$ e carregadas negativamente (condição básica) em $\text{pH} > \text{pKa2}$.

No que se refere as interações eletrostáticas, tendo pHpzc aproximadamente 3, tornou-se inviável trabalhar com um valor de pH de solução inferior a 3 tendo em vista as finalidades de aplicação do carvão, a saber: estações de tratamento. Deste modo, foi escolhido trabalhar no pH natural da solução 5,5 no qual o fármaco é neutro e o balanço de cargas na superfície do carvão é negativa, evitando a repulsão eletrostática em valores de solução superiores a 5,6, onde as cargas do adsorvente e adsorbato são negativas.

4.1.2 MORFOLOGIA DO ADSORVENTE

Apesar de termos segmentos da amostra com estruturas de poros bem definidas, a Figura 7A e 7B confirma ser um material heterogêneo, provavelmente devido a diferentes estruturas

constituintes da própria semente. A partir da Figura 7C do carvão ativado pode-se observar uma estrutura porosa bem desenvolvida, formato de colmeia, o que corrobora com o valor elevado da área superficial apresentada através da análise BET da respectiva amostra.

Essa estrutura é possível ser formada por conta da presença do agente de ativação H_3PO_4 que é capaz de separar as fibras de celulose, assim como produzir uma polimerização parcial. Consequentemente, o produto químico pode facilmente invadir os espaços entre as microfibras e produzir um efeito de desidratação sobre os componentes hemicelulósicos, celulósicos e de lignina. Além disso, o agente permanece no interior criando microporos durante a ativação.

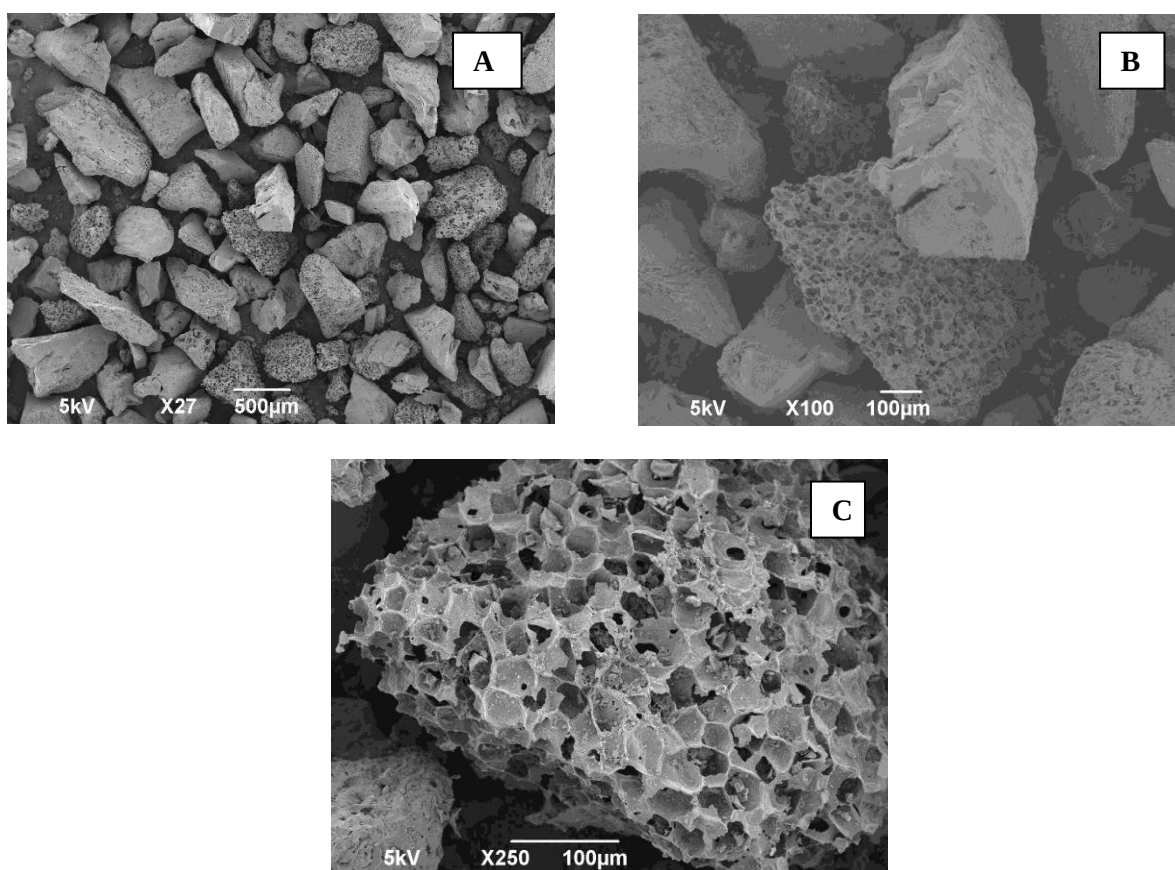


Figura 7 - Micrografias eletrônicas de varredura do carvão ativado produzido a partir de sementes de graviola (*Annona muricata*). (A) ampliação x27, (B) ampliação x100, (C) ampliação x250.

4.1.3 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX) E ANÁLISE ELEMENTAR

A Tabela 4 mostra a composição química do carvão ativado determinada pelas análises FRX e Elementar, respectivamente.

Tabela 4 - Percentuais de composição química pela análise FRX e Análise elementar do CA.

Análise FRX							Análise Elementar		
Elementos	Si	P	K	Na	Al	CH ₂	N	H	C
(%) em CA	0,09	3,26	0,06	0,05	0,04	95,30	1,38	3,04	67,23

As percentagens de silício, potássio e alumínio decorrem, provavelmente, da matéria bruta original que continuam a aparecer no CA mesmo após o processo de pirólise e lavagem. Observa-se que no carvão ativado há grande presença de fósforo, que pode ser explicada pela impregnação do material precursor com agente ativante H_3PO_4 . Altos valores de carbono em ambas análises confirmam a origem carbonácea do material.

4.2 ESTUDO DO EQUÍLIBRIO E ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS

No desenvolvimento deste estudo, afim de discutir o ajuste dos dados no equilíbrio, utilizou-se o software STATÍSTICA® para avaliar o ajuste “isolado” das isotermas de Langmuir e Freundlich. Assim, na Figura 8 a seguir constam as curvas na utilização dos parâmetros estimados da isoterma de Langmuir(1) via modelo resolvido no FORTRAN, visto que a equação constitutiva – no equilíbrio – é a própria equação de Langmuir, e Langmuir(2) e Freundlich via Software STATÍSTICA®.

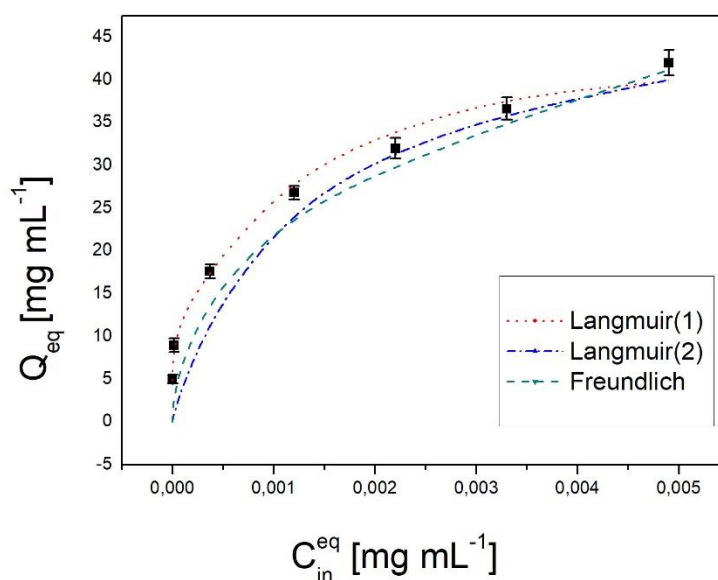


Figura 8 - Isotermas do processo de adsorção de SMX com carvão ativado produzido a partir de semente de graviola (*Annona muricata*).

Apresenta-se na tabela 5 os valores dos parâmetros estimados e valores de r^2 .

Tabela 5 – Parâmetros e R^2 estimados para a expressão que define o equilíbrio

	q_m (mg mL ⁻¹)	K_d (mg mL ⁻¹)	r^2
Langmuir (1)	47,7676	$9,98 \cdot 10^{-4}$	0,9831
Langmuir (2)	49,4185	$7,03 \cdot 10^{-4}$	0,9850
	K_F (mg mL ⁻¹)	n	
Freundlich			0,9993
	21,2611	0,4112	

Observa-se que comparativamente a equação de Freundlich se ajustou melhor aos dados, todavia, com valor de R^2 próximo aos obtidos em Langmuir(1) e Langmuir(2). O ajuste de Langmuir(1) pode ser considerado bom na representação do equilíbrio, cuja pequena diferença nos atenta a faixa de erros e as aproximações realizadas, ou ainda a quantidade superior de parâmetros que constituem o modelo na estimação.

Vale destacar que os resultados apontam para a possibilidade de testar outras expressões cinéticas, seja, se possível, utilizando uma expressão que no equilíbrio se transforme na isoterma de Freundlich, seja utilizando os valores estimados do STATÍSTICA®, afim de estimar somente os parâmetros: transferência de massa e difusividade do modelo geral apresentado neste trabalho.

Conforme McCabe *et al* (1993) podemos classificar as isotermas apresentadas entre favorável e fortemente favorável ao processo de adsorção, tendo em vista um perfil côncavo para baixo, quando mesmo em baixas concentrações de adsorvato em solução, há grande quantidade adsorvida.

Pode-se ainda utilizar o indicativo R_L (fator de separação) bastante utilizado no modelo de Langmuir, fornecido pela Equação 2. O valor de R_L obtido para a isoterma de Langmuir(1) foi $9,79 \cdot 10^{-5}$, configurando o processo como favorável.

4.3 ESTUDO CINÉTICO E ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS

Na descrição do comportamento transiente em um tanque de mistura agitada da adsorção de sulfametoaxol no adsorvente, o modelo matemático utilizou os dados experimentais referentes a cinética. Os valores dos parâmetros coeficiente de difusão (D_{ef}) e coeficiente de transferência de massa (K_e) são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Parâmetros estimados para a expressão que define a cinética.

$D_{ef} (m^2 s^{-1})$	$1,00 \cdot 10^{-11}$
$K_e (m s^{-1})$	$4,29 \cdot 10^{-4}$

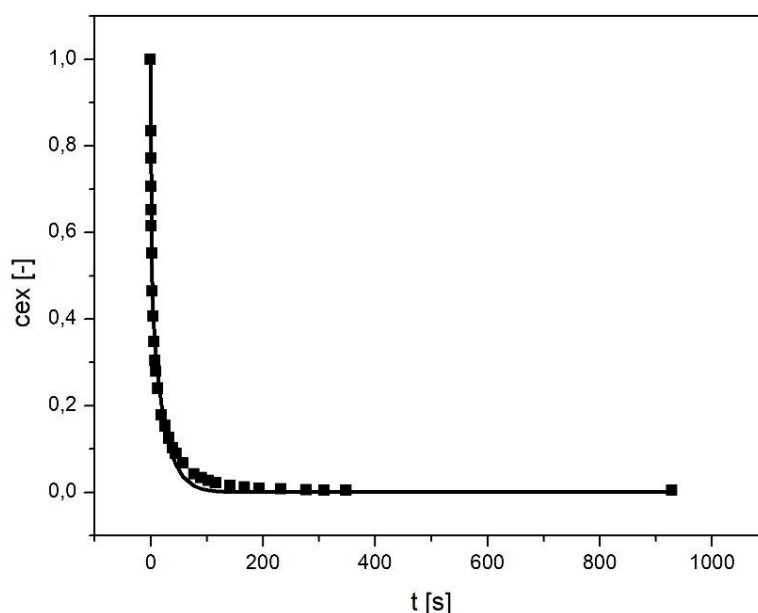


Figura 9 - Cinética do processo de adsorção de SMX com carvão ativado produzido a partir de sementes de graviola (*Annona muricata*). Concentração no líquido extra partícula em função do tempo.

O modelo também foi usado para simular e estudar os perfis de concentração no líquido em cada raio dentro das partículas adsorventes. Assim, a Figura 10 apresenta estes comportamentos cinéticos, sendo possível na Figura 10B realizar uma melhor observação sobre o mesmo fenômeno.

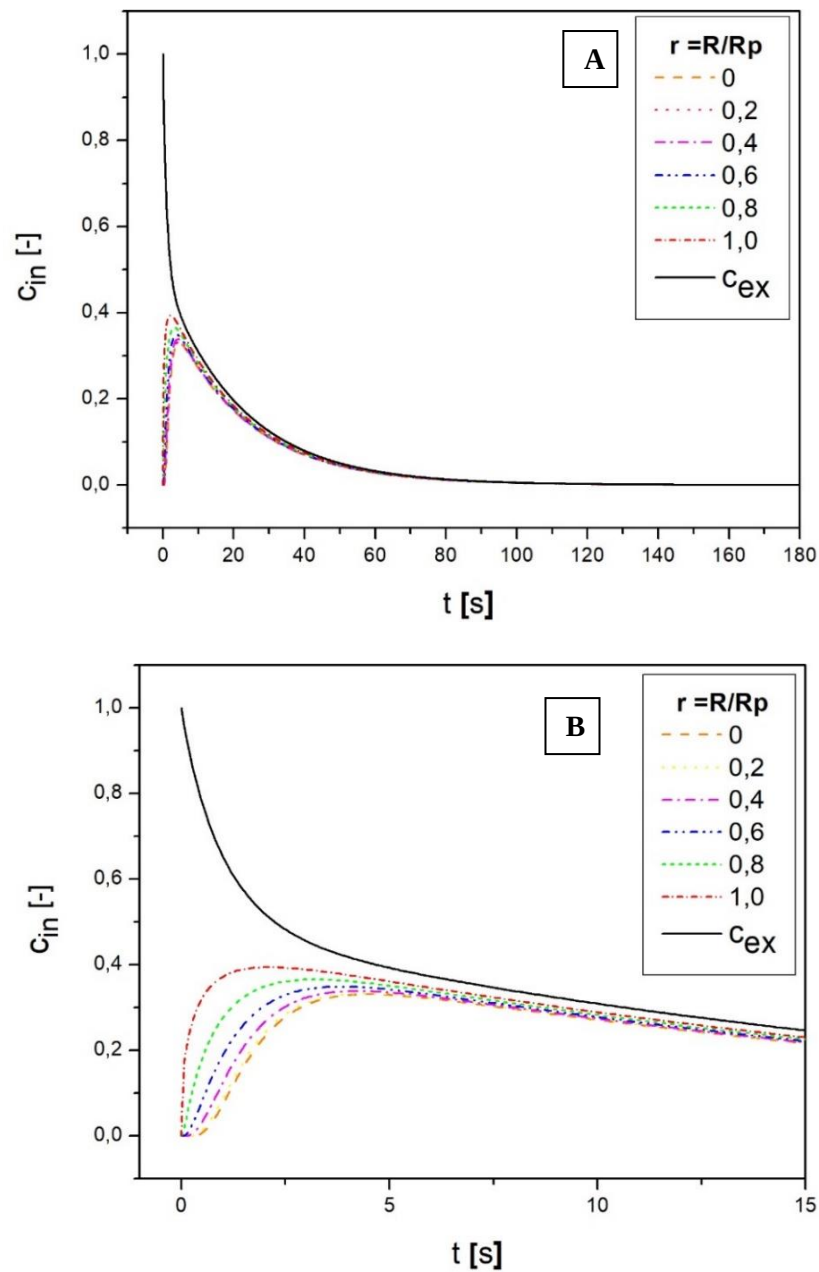


Figura 10 - Cinética do processo de adsorção de SMX com carvão ativado produzido a partir de sementes de graviola (*Annona muricata*). Concentração no líquido extra partícula em função do tempo. (A) 200 segundos (B) 15 segundos.

É possível constatar que em poucos segundos existe o acréscimo da concentração interna em virtude da difusão, do alto gradiente. Ao mesmo tempo ocorre a adsorção não permitindo que a concentração interna atinja a concentração inicial externa, assim, em um determinado momento, aproximadamente 4 segundos, as concentrações se aproximam consideravelmente e decrescem seguindo o mesmo padrão.

O perfil da concentração adsorvida também pode ser apresentado para os valores simulados conforme a Figura 11.

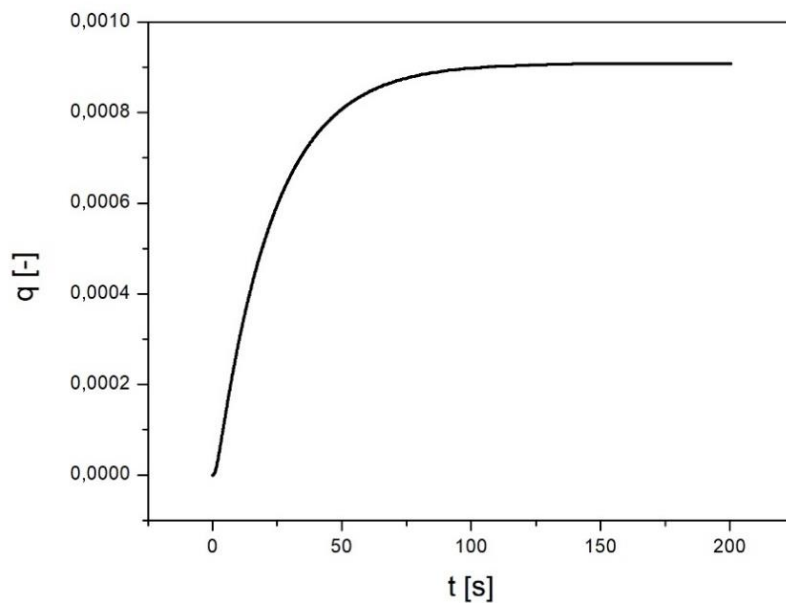


Figura 11 - Cinética do processo de adsorção de SFX com carvão ativado produzido a partir de semente de graviola (*Annona muricata*). Concentração adsorvida em função do tempo.

4.4 COEFICIENTE DE DIFUSÃO E COEFICIENTE DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA

Por meio do modelo matemático desenvolvido, observou-se o coeficiente de difusão, D_{ef} , e do coeficiente de transferência de massa, K_e , sobre o sistema em estudo conforme Figura 12 e 13, respectivamente.

Nas simulações foram realizadas variações nos parâmetros em estudo, mantendo-se fixos os demais parâmetros.

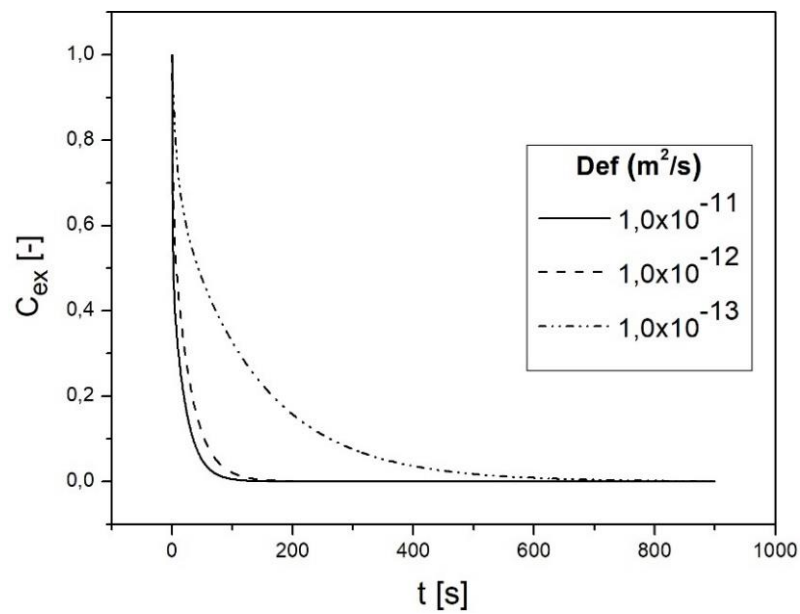


Figura 12 - Estudo da variação da D_{ef} sobre o sistema. $K_e = 4,29 \cdot 10^{-4}$.

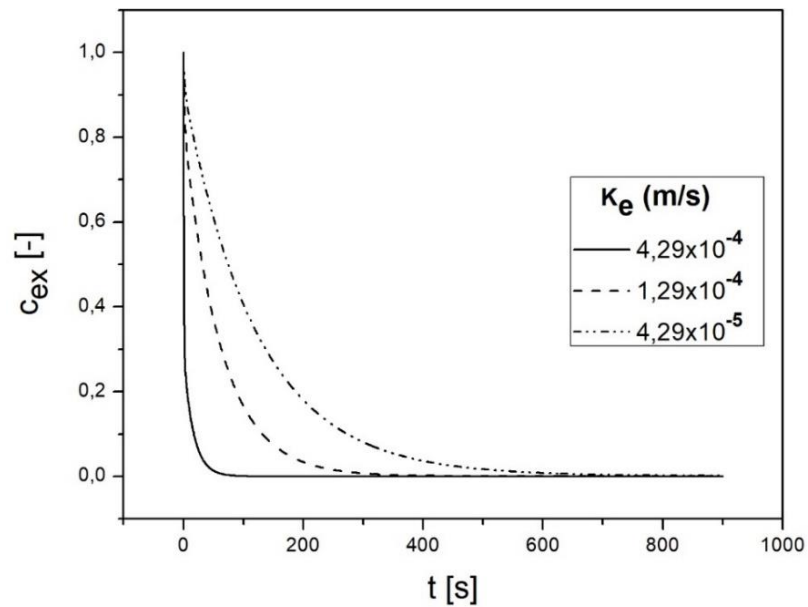


Figura 13 - Estudo da variação da K_e sobre o sistema. $D_{ef} = 1,0 \cdot 10^{-11}$.

É possível demonstrar com as Figuras 12 e 13 que mudanças nos parâmetros afetam consideravelmente a quantidade adsorvida, no caso específico, a representação da cinética do processo. Para valores inferiores de D_{ef} e K_e existe uma maior resistência à transferência de massa no interior da partícula e na película, respectivamente, promovendo assim um processo mais lento de transferência de massa. Ao passo que para valores superiores de D_{ef} e K_e ,

promove-se processos mais rápidos de transferência de massa. Ainda é possível concluir que a etapa difusiva é mais lenta e, portanto, controladora do processo, sendo Biot igual a 0,048, calculado pela equação 31.

5. CONCLUSÃO E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O modelo proposto representa bem o equilíbrio e a cinética de adsorção. O valor da superfície específica e a presença majoritária de microporos corroboram para o fenômeno de superfície. Os estudos permitiram verificar que a adsorção é favorável e que a difusão intra partícula é a etapa controladora do processo. No estudo do equilíbrio verificou-se comparativamente que a equação de Frenlich se ajustou melhor aos dados, todavia, com valor de R^2 próximo aos obtidos em Langmuir(1) e Langmuir(2), cuja pequena diferença nos atenta a faixa de erros e as aproximações realizadas, ou ainda a quantidade superior de parâmetros que constituem o modelo na estimação.

Vale destacar que os resultados apontam para a possibilidade de testar outras expressões cinéticas, seja, se possível, utilizando uma expressão que no equilíbrio se transforme na isoterma de Frenlich, seja utilizando os valores estimados do STATÍSTICA®, afim de estimar somente os parâmetros: transferência de massa e difusividade do modelo geral apresentado neste trabalho.

Verificou-se a interferência dos parâmetros: coeficiente de difusão, D_{ef} , e coeficiente de transferência de massa, K_e , sobre a quantidade adsorvida, sendo comprovado que quanto menor os valores dos parâmetros, maior a resistência sobre a transferência de massa no interior das partículas e na película, respectivamente. Vale ressaltar ainda que o uso do método das linhas na discretização da equação diferencial parcial, com derivadas aproximadas por diferenças finitas permitiu obter soluções altamente precisas. Além de ser útil para entender o processo de adsorção do SMX em CA produzido a partir de sementes de graviola (*Annona muricata*) em batelada, o modelo serve como base para o estudo de adsorção de outros fármacos e compostos orgânicos e fornece informações relevantes para o desenvolvimento de projetos também em outras configurações, tendo em vista, por exemplo, o uso de colunas de leito fixo em estações de tratamento de água.

6. REFERÊNCIAS

- ALLAIRE, M., W.U., H., AND LALL, U., National trends in drinking water quality violations. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, 115(9), 2078-2083 (2018).
- ANDREOZZI, R.; RAFFAELE, M.; NICKLAS, P., Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. **Chemosphere**, v. 50, p. 1319-1330, (2003).
- AVISAR, D., LESTER, Y., AND RONEN, D., Sulfamethoxazole contamination of a deep phreatic aquifer. **Science of the Total Environment**, 407(14), 4278-4282 (2009).
- ARMESTO, L., BAHILLO, A., YEIJONEN, K., CABANILLAS, A., OTERO, J., Combustion behaviour of rice husk in a bubbling fluidised bed. **Biomass and Bioenergy**, Oxford, v. 23, n. 3, p. 171-179, Sept. (2002).
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10004: Resíduos sólidos – Classificação. Rio de Janeiro, p. 07, (2004).
- BANDOSZ, T.J., Activated carbon surfaces in environmental remediation. New York: **Elsevier**. 7 v., p. 571 (2016).
- BAUTISTA, L., MARTINEZ, M., ARACIL, J., Modeling of the adsorption of alpha-amylase in batch stirred tank. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 39(11), 4320-4325, (2000).
- BENDZ, D., PAXÉUS, N.A., GINN, T.R., LOGE, F.J., Occurrence and fate of pharmaceutically active compounds in the environment, a case study: Höje River in Sweden. **Journal of Hazardous Materials**, 122(3), pp.195–204, (2005).
- BOFF, L., **Saber cuidar: ética do humano - compaixão pela terra**. Vozes. 20. Ed. Petrópolis, RJ, (2014).
- BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria MS nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Diário Oficial da União 2011; 14 dez.
- BRITO, P. **Métodos numéricos adaptativos para a resolução de modelos multidimensionais em engenharia química**. 2010. 334 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade de Coimbra, Coimbra, (2012).
- CAS - CHEMICAL ABSTRACT SERVICE, disponível em: <<https://www.cas.org/content/chemical-substances>>, consultado em 4/Jan/2019.
- CHASE, H.A., Prediction of the Performance of Preparative Affinity Chromatography, **Journal of Chromatography**, 297, 179 (1984).

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução CONAMA nº 396, de 3 de abril de 2008. Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências. Diário Oficial da União 2008; 7 abr. Legislação Federal e Marginália.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Diário Oficial da União 2005; 18 mar. Legislação Federal e Marginália.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. Diário Oficial da União 2011; 16 mai. Legislação Federal e Marginália.

DELGADO, L. F., CHARLES, P., GLUCINA K., MORLAY, C., The removal of endocrine disrupting compounds, pharmaceutically activated compounds and cyanobacterial toxins during drinking water preparation using activated carbon—A review. **Science of The Total Environment**, v. 435 – 436, p. 509 – 525, (2012).

DI BERNARDO. **Tratamento de água e dos resíduos gerados em estações de tratamento de água** p.454. Tese de doutorado, Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos, (2011).

FREUNDLICH, H.M.F. Über die adsorption in losungen. Z. **Phys. Chem. Frankf.** 57A, 385-470, (1906).

GASTALHO, G.J., SILVA, F.R., Antibiotics in aquaculture and bacterial resistance: health care impact. **Acta Farm. Port.**, 3, pp. 29-45 (2014).

GONZALEZ-ORTEGA, O., AND GUZMÁN, R., Mathematical Modeling of the Batch Adsorption of Proteins on New Restricted Access Media with Poly (Ethylene Glycol) as a Semi-Permeable Barrier Using Compact Finite Differences. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, 35 (1), 237–252 (2018).

GUO, Y., ROCKSTRAW, D. A., Physical and chemical properties of carbons synthesized from xylan, cellulose, and Kraft lignin by HPO activation³⁴. **Carbon**, Oxford, v. 44, n. 8, p. 1464-1475, July (2016).

HAIRER, E., LUBICH, C., LOUCHE, M., The Numerical COLution of Differential-Algebraic Systems by Runge-Kutta Methods, Springer-Verlag, Berlim, **Lectures Notes in Mathematics**, pag. 1409, (1989).

HASANI, S., ARDEJANI, F., OLYA, D., Equilibrium and kinetic studies of azo dye (Basic Red 18) adsorption onto montmorillonite: Numerical simulation and laboratory experiments. **Korean Journal of Chemical Engineering**, 34(8), 2265-2274, (2017).

INSTITUTO TRATA BRASIL, disponível em: < <http://www.tratabrasil.org.br/saneamento-no-brasil>>, consultado em 20/Jan/2018.

KÜMMERER, K., The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use – present knowledge and future challenges. **Journal of Environmental Management**, v. 90, N. 8, p. 2354–2366, (2009).

LE-MINH, N., KHAN, S.J., DREWES, J.E., AND STUETZ, R.M., Fate of Antibiotics during Municipal Water Recycling Treatment Processes. **Water Research**, 44 (15), 4295-323 (2010).

LI, X., HAI, F.I., AND NGHIEM, L.D., Simultaneous Activated Carbon Adsorption within a Membrane Bioreactor for an Enhanced Micropollutant Removal. **Bioresource Technology**, 102.9. 5319-324. (2015).

LIMA, R.S.L., **Remoção de Fármacos e Desreguladores Endócrinos de Águas Naturais por Clarificação Associada à Adsorção em Carvão Ativado em Pó**. 128 folhas. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental e Sanitária – PROAMB/ Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto (2013).

LIMOUSIN, G., GAUDET, J.P., CHARLET, L., SZENKNECT, S., BARTHES, V. AND KRIMISSA, M., Sorption Isotherms: A Review on Physical Bases, Modeling and Measurement, **Applied Geochemistry**, 22, 249 (2007).

LIOEN, W. M., DE SWART, J. J. B., VAN DER VEEN, W. A., PSIDE users guide, Report MAS-R9834, C W I, Amsterdam, Holanda. URL: <http://www.cwi.nl/cwi/projects/PSIDE>, 1998.

LOURENÇO, M.; SECCHI, A. R. **Soluções de equações algébrico-diferenciais ordinárias de índice superior**. 2002. 90 f. Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Matemática Aplicada, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre-RS, (2002).

MARIA, M. E., MANSUR, M.B., Mathematical Modeling Of Batch Adsorption Of Manganese Onto Bone Char. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, 33(2), 373-382, (2016).

MINISTÉRIO PÚBLICO DA BAHIA, **A Experiência da Fiscalização Preventiva na Bahia/ Equipe FPI**. 4.ed. Salvador, 23, (2014).

OGATA, F., TOMINAGA, H., KANGAWA, M., INOUE, K., KAWASAKI, N. Removal of Sulfa Drugs by Sewage Treatment in Aqueous Solution Systems: Activated Carbon Treatment and Ozone Oxidation. **Journal of Oleo Science**, v. 61, n. 4, p. 217 – 225, (2012).

PAL, A., HE, Y., JEKEL, M., REINHARD, M., GIN, K.Y.H., Emerging Contaminants of Public Health Significance as Water Quality Indicator Compounds in the Urban Water Cycle. **Environment International**, 46-62, (2014).

PEREIRA, E. I. **Produção de carvão ativado a partir de diferentes percussores utilizando FeCl₃ como agente ativante**. 20. 90 f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, (2010).

PETZOLD, L., A discription of DASSL: a Differential/Algebraic System Solve, **Proceedings of IMACS Word Congress**, Montreal, Canadá, (1982).

RADHIKA, M., PALANIVELU, K., Adsorptive removal of chlorophenols from aqueous solution by low cost adsorbent-Kinetics and isotherm analysis.**Journal of Hazardous Materials**, B138, p. 116 – 124, (2006).

RIVERA-UTRILLA, J., SÁNCHEZ-POLO, M., FERRO-GARCÍA, M. A., PRADOS-JOYA G., OCAMPO-PÉREZ R., Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. **Chemosphere**, v. 93, n. 7, p. 1268-1287, (2013).

RICHARD, J., BOERGERS, A., VOM EYSER, C., BESTER, K., AND TUERK, J., Toxicity of the micropollutants Bisphenol A, Ciprofloxacin, Metoprolol and Sulfamethoxazole in water samples before and after the oxidative treatment. **International Journal of Hygiene and Environmental Health**. 217(4-5), 506-514 (2014).

RODRIGUES, L., DA SILVA, M., ALVAREZ-MENDES, M., COUTINHO, A., AND THIM, G., Phenol removal from aqueous solution by activated carbon produced from avocado kernel seeds. **Chemical Engineering Journal**, 174(1), 49-57 (2011).

ROSAL, K., Occurrence of Emerging Pollutants in Urban Wastewater and Their Removal through Biological Treatment Followed by Ozonation. **Water Research**, 44.2, 578-88 (2010).

SACHER, V., FERTEL, D., SRIVASTAVA, K., PANOS, A., NGUYEN, T., BAXTER, S., DAO N. Effects of Prophylactic Use of Sirolimus on Bronchiolitis Obliterans Syndrome Development in Lung Transplant Recipients. **Annals Of Thoracic Surgery**, 97(1), 268-275, (2014).

SCHIESSER, W., AND GRIFFITHS, G. A, compendium of partial differential equation models: method of lines analysis with Matlab. Cambridge University Press, (2009).

SCHNEIDER, E. L., **Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado**. 2008. 93 f. Dissertação de Mestrado, Centro de Engenharia e Ciências Exatas, Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Toledo - Paraná, (2015).

SECCHI, A.R., **DASSLC User's Manual Version 1.0**, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, DEQUI, Porto Alegre, RS, Brasil, (1992).

SEUNG-WOO, N., CHANIL, J., HANG, L., MIAO, Y., JOSEPH, R.V.F., Adsorption Characteristics of Diclofenac and Sulfamethoxazole to Graphene Oxide in Aqueous Solution. **Chemosphere**, vol. 136, p. 20, (2015).

SILVA, M. L. P.; RODRIGUES, M. G. F.; SILVA, M. G. C., Remoção de cádmio a partir da argila de Toritama (estado de Pernambuco) ativada termicamente em sistema de banho finito. **Cerâmica**. 55, p. 11 – 17, (2015).

SKIDMORE, G.L., HORSTMANN, B.J. AND CHASE, H.A., Modeling Single-Component Protein Adsorption to the Cation Exchanger S Sepharose FF, **Journal of Chromatography**, 498, 113 (1990).

SODRÉ, F. F. **Origem e destino de interferentes endócrinos em águas naturais**. Caderno Temático, Campinas, v. 6, 27 p., (2017).

SOUSA, J., RIBEIRO, A., BARBOSA, M., PEREIRA, M., AND SILVA, A., review on environmental monitoring of water organic pollutants identified by EU guidelines. **Journal of Hazardous Materials**, 344, 146-162 (2018).

TADKAEW, N., SIVAKUMAR, K., MCDONALD, AND NGHIEM, H., Effect of Mixed Liquor PH on the Removal of Trace Organic Contaminants in a Membrane Bioreactor. **Bioresource Technology** 101.5: 1494-500, (2010).

TAMBOSI, J. L., **Remoção de fármacos e avaliação de seus produtos de degradação através de tecnologias avançadas de tratamento**. Tese de doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina (2008).

TAVARES, L.Q., SOUSA, P.A.R., SILVA, L.A., AND COELHO, L.M., **Contaminantes emergente – um problema a ser discutido**. Estudos Interdisciplinares em Ciências Ambientais, Território e Movimentos Sociais. 1ed. São Paulo: Edgard Blucher Ltda 01,31, (2016).

TURCO, A.P., MAZZOTTA, E., MALITESTA, C., CORVAGLIA, S., AND POMPA, P., Preparation and characterization of molecularly imprinted mussel inspired film as antifouling and selective layer for electrochemical detection of sulfamethoxazole. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, 255, 3374-3383 (2018).

WANG, F.; WEILING, S.; WEIYI, P.; NAN, X. Adsorption of Sulfamethoxazole and 17 Beta-estradiol by Carbon Nanotubes/CoFe₂O₄ Composites. **Chemical Engineering Journal**. 274: 17-29, 2015.

WEBER, W.J. and SMITH, J.M., Simulation and Design Models for Adsorption Processes, **Environ Sci Technol**, v. 21, n.11, pp. 1040-1050, (1987).

WOUWER, A., SAUCEZ, P., AND SCHIESSER, W., **Adaptive method of lines**. Chapman and Hall/CRC, 432 p., (2001).

YAO, Y., GAO, B., CHEN, H., JIANG, L., INYANG, M., ZIMMERMAN, A.R., CAO, X., YANG, L., XUE, Y., LI, H., Adsorption of Sulfamethoxazole on Biochar and Its Impact on Reclaimed Water Irrigation. **Journal of Hazardous Materials**, vol. 209-210, pp. 408–413 (2012).

YARGEAU V., HUOT J.C., RODAYAN, A., ROULEAU, L., ROY, R., LEASK, R.L., Impact of degradation products of sulfamethoxazole on mammalian cultured cells. **Environ Toxicol**. v. 23, n. 4, p. 492 - 498. (2018).

XU, B., MAO, D., LUO, Y., AND XU, L., Sulfamethoxazole biodegradation and biotransformation in the water-sediment system of a natural river.(Report). **Bioresource Technology**, 102(14), 7069, (2008).

ZHANG, D., PAN, B., WU, M., WAN, B., ZHANG, H., PENG, H.B., WU, D. AND NING, P., Adsorption of Sulfamethoxazole on Functionalized Carbon Nanotubes as Affected by Cations and Anions. **Environmental Pollution** 159.10, 2616-621, (2011).

APÊNDICES

APÊNDICE A – Código em FORTRAN utilizado para simular e estimar parâmetros

```

SUBROUTINE Modelo01(NVent,NVsai,NPar,VarEnt,VarSai,Param)
use globais

IMPLICIT NONE

!      Variáveis fixas
INTEGER, INTENT(IN) :: NVent, NVsai, NPar
REAL(8), INTENT(IN) :: VarEnt(NVent), Param(NPar)
REAL(8), INTENT(OUT) :: VarSai(NVsai)

      neq = 13      !Número de equações
      lrw = 40+9*neq+neq**2
      liw = 20+neq

      call Dassl(NVent,NVsai,NPar,VarEnt,VarSai,Param)

RETURN
END SUBROUTINE Modelo01

SUBROUTINE Dassl(NVent,NVsai,NPar,VarEnt,VarSai,Param)
!real*8 function fun_dassl(par,xin,yin,m)
!      minização dos mínimos quadrados
use globais

implicit none

INTEGER, INTENT(IN) :: NVent, NVsai, NPar
REAL(8), INTENT(IN) :: VarEnt(NVent), Param(NPar)
REAL(8), INTENT(OUT) :: VarSai(NVsai)

!      integer, parameter :: neq = 3
!      integer          :: lrw = 40+9*neq+neq**2, liw = 20+neq

real*8 :: y(neq),yprime(neq),delt(neq),rwork(lrw)
real*8 :: rtol(npar),atol(neq),rpar(npar)
integer :: iwork(liw),ipar(neq),info(15)
integer :: ires, idid

real*8 :: t, tfim, dt
real*8 :: fat, integra, tempe, cinetica01

integer :: i, j, k, m, n, mm
integer :: ni, cont
external:: res01, jac

rpar = param

!      integração para gerar o perfil do modelo

!      condições iniciais

```

```

t= 0.d0
y = 0.0d0
Y(neq-1) = CI(1)

yprime = 0.0d0
delt = 0.0d0

!   parametros da Dassl
atol = 1.0d-6
rtol = 1.0d-8

rwork = 0.0d0
iwork = 0
info = 0

t = 0.0d0

call res01(t,y,yprime,delt,ires,rpar,ipar)

yprime = delt

!armazena as condições iniciais
VarSai(1) = Y(neq-1);

call res01(t,y,yprime,delt,ires,rpar,ipar)

do j = 1, NVent

    tfim = VarEnt(j)

    if (tfim.eq.0.0d0) go to 9

    !chamar a função para integra o perfil!!!!!!!

    call ddassl(res01,neq,t,y,yprime,tfim,info,rtol,atol,idid,&
                rwork,lrw,iwork,liw,rpar,ipar,jac)

    if (idid.lt.0) then
        write(*,*)'IDID=',idid
        VarSai(j) = 1.0d10
        go to 10
    end if

    !armazena os valores no tempo j
    VarSai(j) = Y(neq-1);

    !   write(*,*)t,Y(neq-1)
    !   pause

9   continue

end do

10  continue

close(13)

return
end subroutine

```

```

subroutine res01(t,y,yprime,delt,ires,rpar,ipar)
use globais
use variaveis, only : npar, PARAM, NMODELO

    implicit none

!   integer, parameter :: neq = 3
    real*8 :: rpar(npar), t
    real*8 :: delt(neq),yprime(neq),y(neq),val
    integer:: ires, m, ipar(npar), i, n, v

    !colocar valores dos parâmetros
    !colocar valores dos parâmetros
    real*8 :: Rp,h,b,Bi,Va,VL,qm,KF,g,dens,Ke,Dref,Coi,bn,kd,J,mas,Def,A,D, F,K1, Di,
S
    real, dimension(10) :: u =
(/0.1d0,0.2d0,0.3d0,0.4d0,0.5d0,0.6d0,0.7d0,0.8d0,0.9d0,1.0d0/)

    Rp= 9.491696d-5           !em (m)
    h= 0.1d0 ! é o Delta (r) admesional de 0 a 1, usei 1/10 já q dividi o raio em 10
partes
    !h= (Rp/9.0d0)
    J= 0.9d0 ! J=e (prososidade). Valor exato com BET, estimar por enquanto
    !Def= 9.68d-7 !em (cm^2/s) trabalho - estimar
    VL= 100.d0 !em ml
    mas=0.1d0 !g
    dens= 1.7983d0 ! (g/cm3) - picnômetro
    Va=(mas/dens) !em ml
    Ke= 1.098d-5
    Coi=0.01d0 !mg/ml
    qm= 78.74015748d0 !(mg/ml) - valor da linearização
    b= 3175d0 !(ml/mg) - valor da linearização
    kd= 1d0/b ! (mg/ml)
    K1=1d-3
    Dref= 9.68d-11 ! (m²/s) Valor que usei para calcular o "tau"
    Def= 9.68d-10! (m²/s) A ser estimado, esse valor achei na literatura para o
sulfaetazol em um estudo

    !A=3*ke*Va*Rp/Dref/VL
    !D=(1-J)*qm/J/Coi
    !F= k1*Coi*(Rp**2)/Dref
    !G=K1*Kd*(Rp**2)/Dref
    !Bi=Ke*Rp/Def/J !Biolt
    !Di=Def/Dref

    A= rpar (1)
    D=rpar (2)
    F = rpar (3)
    G= rpar (4)
    Bi =rpar (5)
    Di= rpar(6)
    !v=12

    delt(1) = -3.0d0*y(1) + 4.0d0*y(2) - y(3) !R=0
do i=2,(neq-3)
    !v = v+1
    delt(i) = Di*(2.0d0/h/(i-1)*((y(i+1) - y(i-1))/(2.0d0*h)) + (y(i+1) -
2.0d0*y(i) + y(i-1))/(h**2.0d0)) - D*yprime(neq) - yprime(i) !r interno
    !delt(v) = F*(1-y(v))*y(i)-G*y(v) -yprime(v)
end do

```



```

      delt(neq-2) = (Bi*(y(neq-1) - y(neq-2)) - ((3.0d0*y(neq-2) - 4.0d0*y(neq-3) +
y(neq-4))/2.0d0/h)) * (1.0d0-dexp(-t*1e3))
      !delt(neq-2) = Bi*(y(neq-1) - y(neq-2)) - (y(neq-1)-y(neq-3))/2.0d0/h * (1.0d0-
dexp(-t*1e3))
      delt(neq-1) = -A*(y(neq-1) - y(neq-2)) - yprime(neq-1)
!r externo
      !delt(neq) = F*sum(y(1:11))/((5.64d-4)+G*sum(y(1:10))) - y(neq)
      !delt(neq) = F*(1-y(neq))*(1-y(neq-1)-D/0.39049214*y(neq))-G*y(neq) - yprime(neq)
      !delt(neq) = F*(1-y(neq))*sum(y(1:11))-G*y(neq) - yprime(neq)
      !delt(neq) = F*(1-y(neq))*(sum(y(1:11))/11) -G*y(neq) - yprime(neq)
      !delt(neq) = F*(h/2*(y(2)+2.0d0*sum(y(3:(neq-4)))+y(neq-3)))/kd +
(h/2*(y(2)+2.0d0*sum(y(3:(neq-4)))+y(neq-3))) - y(neq)
      !delt(neq)=F*(1-y(neq))*y(2)-G*y(neq) - yprime(neq)
      !delt(neq+1)=F*(1-y(neq+1))*y(2)-G*y(neq+1) - yprime(neq+1)
      delt(neq) = F*(1-y(neq))*(h/2*(y(2)+2.0d0*sum(y(3:(neq-4)))+y(neq-3))) -G*y(neq) -
yprime(neq) !Utilizando a regra do trapézio

return
end subroutine res01

subroutine jac(t,y,yprime,pd,cj,rpar,ipar)
implicit double precision (a-h,o-z)
!subrotine fantasma
return
end

```