
Mathematical modeling of the equilibrium and kinetics of sulfamethoxazole adsorption from aqueous solution

Modelagem matemática do equilíbrio e cinética da adsorção de sulfametoxazol de solução aquosa

Received: 2023-01-11 | Accepted: 2023-02-12 | Published: 2023-03-04

Ítalo Fernando dos Santos Araujo

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8521-0848>

Universidade Federal de Sergipe, Brasil

E-mail: itinho9@academico.ufs.br

Edilson de Jesus Santos

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4239-6050>

Universidade Federal de Sergipe, Brasil

E-mail: edilsonjs@academico.ufs.br

Rogério Luz Pagano

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0406-404X>

Universidade Federal de Sergipe, Brasil

E-mail: rpagano@academico.ufs.br

Antônio Santos Silva

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6563-7641>

Universidade Federal de Sergipe, Brasil

E-mail: ass@academico.ufs.br

ABSTRACT

The determination of kinetic and equilibrium constants of the adsorption process is an important step to evaluate the efficiency of the industrial process. In this work, the analysis was carried out innovatively, by proposing analytical solutions for the partial differential equations that describe the adsorption of sulfamethoxazole on Pirangi clay. The equations proposed here provide a global description of the process and a software with a simplified visual environment was created to facilitate the determination of kinetic constants.

Keywords: adsorption; kinetics; software; analytical solution; sulfamethoxazole;

RESUMO

A determinação das constantes cinéticas e de equilíbrio do processo de adsorção é uma etapa importante para avaliar a eficiência do processo industrial. Neste trabalho, a análise se deu de forma inovadora, ao propor soluções analíticas para as equações diferenciais parciais que descrevem a adsorção do sulfametoxazol em argila Pirangi. As equações aqui propostas fornecem uma descrição global do processo e um software com ambiente visual simplificado foi criado para facilitar a determinação das constantes cinéticas.

Palavras-chave: adsorção; cinética; software; solução analítica; sulfametoxazol;

INTRODUÇÃO

A poluição ambiental causada por compostos farmacêuticos ativos (Pharmaceutically Active Compounds, PACs) tornou-se uma temática de destaque no meio social, já que causa ônus para o bem estar da sociedade uma vez que eles são a razão de diversos efeitos prejudiciais à saúde e a natureza, como intoxicação, perturbações no equilíbrio de ecossistemas e desenvolvimento de resistência de patógenos aos medicamentos (Aljeboree et al., 2017). Além de que, essas substâncias químicas contaminam o solo e corpos aquáticos (principalmente rios, lagos e lençóis freáticos). Sendo este último um dos mais afetados pela contaminação, razão pela qual chama atenção de uma parte considerável do meio acadêmico. Portanto, um dos agravantes é a dificuldade na remoção dos PACs através de métodos comuns usados nas estações de tratamento de efluentes (ETE), pois essas substâncias apresentam alta solubilidade e estabilidade (Mazarji et al., 2017). Dentre estas drogas, os principais grupos de fármacos encontrados são antibióticos, analgésicos, drogas hormonais e relaxantes musculares (Rakić et al., 2015). Em decorrência disso, vários cientistas investigam técnicas para remoção dos poluentes como osmose reversa e troca iônica.

Dentre os variados compostos analisados, o sulfametoxazol, pertencente a classe das sulfonamidas, terá um maior destaque neste estudo. Dentre os métodos utilizados para remoção, o que está ganhando mais ênfase e amplo uso, quando se trata dessa problemática é a adsorção. Esta é baseada na transferência de uma molécula de um fluido para a superfície de uma fase sólida. A substância que fica retida na superfície do sólido, sendo ela em fase gasosa ou líquida, denomina-se adsorvato, enquanto o adsorvente é o composto em fase sólida. A adsorção é principalmente caracterizada pela sua alta eficácia, baixo custo inicial e possui um manejo simples (Cheng et al., 2016).

A análise da adsorção requer o uso de modelos matemáticos que visem a avaliação da cinética e das suas características como um processo de transferência de massa (Cunha, 2019). Dentre os modelos matemáticos que fornecem uma descrição deste fenômeno, os modelos propostos por Langmuir, e por Freundlich possuem amplo uso. No entanto, este trabalho propõe uma nova forma de avaliar esse fenômeno.

Normalmente, são empregados métodos numéricos para solucionar as equações diferenciais parciais (EDPs) provenientes dos balanços de massa e energia oriundos da adsorção do sulfametoxazol em solução aquosa, porém esta abordagem apresentam erros associados (arredondamento e truncamento). Por isso, neste trabalho utilizou-se soluções analíticas propostas baseadas no modelo de difusão. Assim, foi possível interpretar o fenômeno da adsorção envolvido nesse processo (Cunha, 2019). Este modo de resolução faz com que este trabalho possua um caráter inovador ao propor soluções analíticas ao invés das soluções numéricas, comumente utilizadas para a resolução desse tipo de problema.

A partir dessa modelagem matemática, foi desenvolvido um software visando a resolução das equações provenientes desse fenômeno. Além da economia de tempo, pois a partir dele a análise dos dados foi facilitada, também dispensa um conhecimento aprofundado em programação e dos conceitos para solução de EDPs. O software visa simplificar a investigação do fenômeno da adsorção estudado. Os principais objetivos desse trabalho são: (i) estimar os parâmetros de transferência de massa e difusão do processo de adsorção do sulfametoxazol em carvão ativado; (ii) propor uma forma de solução para as funções incógnitas concentração no líquido e quantidade adsorvida e (iii) desenvolver um software que, a partir do balanço de massa, e das condições de equilíbrio e das formas de soluções, auxilie na análise da adsorção de fármacos de sistemas aquosos.

MATERIAL E MÉTODOS

Inicialmente, Cunha (2019) propôs um modelo para a adsorção do sulfametoxazol baseado na difusão dentro dos poros da partícula e que considera a resistência à transferência de massa na camada limite. Sendo que, isto está de acordo com os trabalhos de Saraiva et al. (2013), Moral-Rodríguez et al. (2016), de Franco et al. (2017), o qual tem as seguintes suposições:

1. As partículas do adsorvente são esféricas e com raio R ;
2. O adsorvente é poroso;
3. A difusão é radial;
4. Ausência de reações químicas.

Deste modo, com essas suposições e o auxílio de um balanço de massa, pode-se chegar a algumas equações que descrevem o fenômeno da adsorção de sulfametoxazol. Sendo que essas equações são oriundas do trabalho de Cunha (2019).

As Equações 1 e 2 descrevem o perfil transiente da concentração no líquido e na superfície da partícula, respectivamente. Estão apresentadas abaixo:

$$C_L = \frac{C_0 - C_e}{E \cdot t + 1} + C_e \quad (1)$$

$$C_S = \frac{C_0 - C_e}{E \cdot t + 1} + C_e - \frac{C_0}{(E \cdot t + 1)^2} \quad (2)$$

em que, C_0 é a concentração inicial ($\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$), C_e é a concentração no equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$), E é um parâmetro (min^{-1}) e t é tempo (min).

As Equações 3 e 4 realizam a descrição matemática do tempo de saturação (t_{sat}) e da concentração de saturação (C_{sat}). Seguem apresentadas abaixo.

$$t_{\text{sat}} = \frac{C_0 + C_e}{E \cdot (C_0 - C_e)} \quad (3)$$

$$C_{\text{sat}} = \frac{(C_0 + C_e)^2}{4C_0} \quad (4)$$

sendo que, C_{sat} é mensurado em $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ e t_{sat} é medido em minutos. As Equações 3 e 4, fornecem uma descrição da eficiência do adsorvente. A qual, a partir de um certo momento o adsorvente passa a perder a capacidade de remover o adsorvato do meio.

Utilizando-se das equações oriundas de Cunha (2019) em conjunto com os dados experimentais fornecidos por Rezende et al. (2019). Houve a estimativa dos parâmetros λ (adimensional) e E (min^{-1}) com auxílio do software Origin® 8.0. Os parâmetros foram encontrados mediante a estimativa via ajuste não linear em conjunto com os dados experimentais. Sendo que o λ foi ajustado utilizando a Equação 5, que é apresentada abaixo.

$$q_e = \frac{\lambda \cdot C_0 - \varepsilon \cdot C_e}{\rho} \quad (5)$$

considerando que, q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), ϵ é a porosidade da partícula e ρ é a densidade da partícula ($\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$).

Posteriormente, com as equações e os parâmetros estimados elaborou-se um ambiente visual em linguagem FORTRAN utilizando como referência os tutoriais desenvolvidos por Soares et al. (2006). Portanto, construiu-se um software adaptando os tutoriais as necessidades do trabalho em questão. O qual possui a capacidade de avaliar alguns dados referentes ao fenômeno estudado e gerar arquivos contendo os dados do processo escolhido. Além de que, o programa gera um esboço que permite uma visualização gráfica do sistema.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com a posse dos dados experimentais de adsorção de sulfametoxazol em argila pirangi organofílica, fornecidos por Rezende (2019a) e Rezende et al. (2019b) foram construídas as Tabelas 1, 2 e 3 que estão apresentadas abaixo.

Tabela 1 - Condições operacionais do experimento.

Parâmetro	Valor
Densidade da partícula (ρ)	$2,55 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$
Massa do adsorvente (m)	0,1 g
Porosidade da partícula (ϵ)	0,1
Raio da partícula (R)	0,0032 m
Volume do adsorvente (V_a)	0,03 mL
Volume do tanque (V_l)	50 mL

Fonte: Elaborado pelos autores com base em Rezende (2019a) e Rezende et al. (2019b)

Tabela 2 - Dados experimentais da concentração inicial e adsorção do equilíbrio de sulfametoxazol.

C_0 ($\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$)	C_e ($\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$)	q_e ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)
		2,3767
0,005	0,00025	4,4606
0,01	0,00072	9,3052
0,02	0,00139	13,7651
0,03	0,00247	17,1926
0,04	0,00561	20,3710
0,05	0,00926	23,3311
0,06	0,01334	

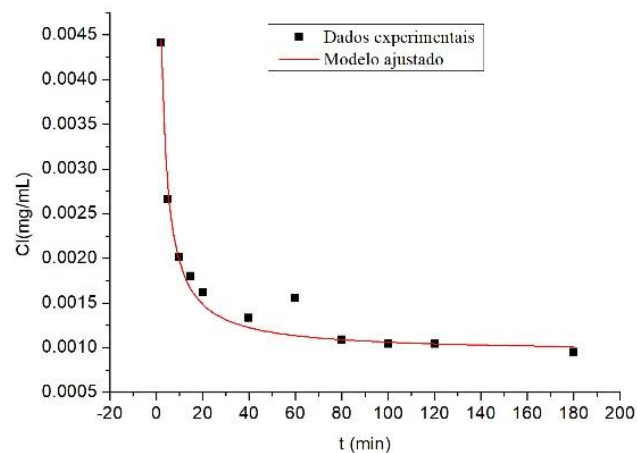
Fonte: Elaborado pelos autores com base em Rezende (2019a) e Rezende et al. (2019b).

Tabela 3 - Dados experimentais da cinética de adsorção do sulfametoxazol.

Tempo (min)	$C_L(\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1})$
2	0,00441
5	0,00266
10	0,00201
15	0,00180
20	0,00162
40	0,00133
60	0,00155
80	0,00109
100	0,00104
120	0,00104
180	0,00095

Fonte: Elaborado pelos autores com base em Rezende (2019a) e Rezende et al. (2019b).

A partir dos dados experimentais da Tabela 3 e da Equação 1 foi realizado um ajuste não linear, que está apresentado na Figura 1 abaixo.

Figura 1 - Ajuste não linear da concentração no líquido.

Fonte: Elaborado pelos autores.

O comportamento da concentração no líquido apresentado na Figura 1, decresce com o tempo, até um ponto que atinge o equilíbrio. Nos 20 minutos iniciais, o decrescimento é abrupto e vem seguido de uma estabilização até atingir o equilíbrio. Este comportamento está de acordo com o esperado para a adsorção de antibióticos.

Wu et al. (2019) obtiveram um resultado similar ao estudar a adsorção de tetraciclina e ciprofloxacina com o uso de argila montmorilloníticas. A rápida adsorção nos minutos iniciais se deve aos poros livre da argila. E atingiu um aparente equilíbrio a partir dos 30 minutos.

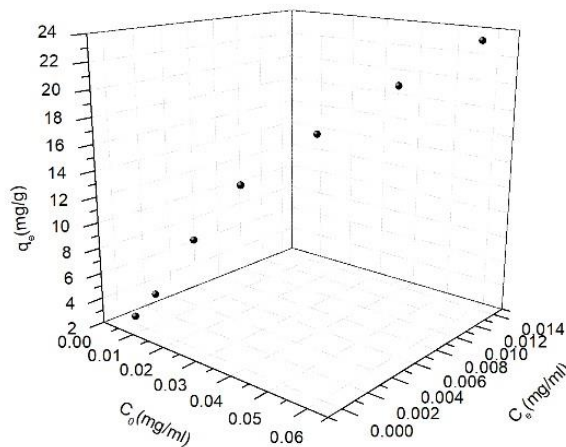
Aljeboree et al. (2017) conseguiram um resultado semelhante ao analisar a adsorção de corantes têxteis em carvão ativado de casca de coco. Houve uma rápida adsorção nos 20 minutos iniciais e isto é explicado através da área de superfície livre no adsorvente. E após isso, atingiu um equilíbrio a partir de 30 minutos.

Koçer e Acemioğlu (2016) ao estudarem a adsorção de corantes em bagaço de oliva e carvão ativado comercial, chegou a uma conclusão semelhante. Nos primeiros minutos a adsorção foi rápida e ocorreu isso devido a disponibilidade de sítios ativos no adsorvente.

Desse modo, a partir do ajuste não linear encontrou-se o valor do parâmetro $E(\text{min}^{-1})$ e sua respectiva incerteza, que foi de $E = 0,788 \pm 0,042 \text{ min}^{-1}$. Sendo que o coeficiente de correlação (R^2) encontrado foi de 0,976.

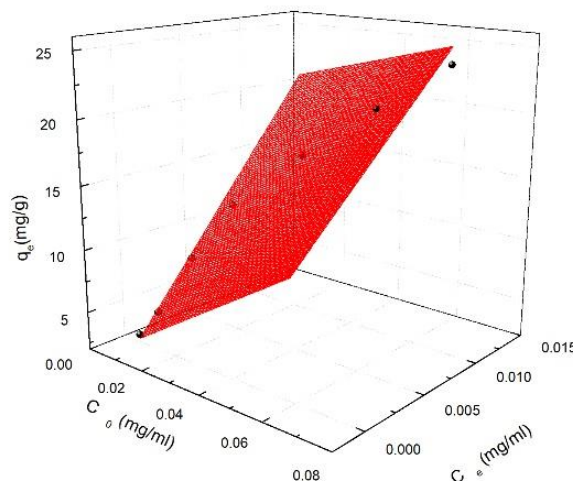
Em seguida, foi estimado o λ (adimensional), utilizando os dados das Tabelas 1 e 2 e a Equação 5, que é mostrado na Figura 2 e seu ajuste na Figura 3, que estão abaixo.

Figura 2 - Perfil tridimensional de valores da quantidade adsorvida no equilíbrio.



Fonte: Elaborado pelos autores.

Figura 3 - Ajuste não linear de perfil tridimensional de valores da quantidade adsorvida no equilíbrio.



Fonte: Elaborado pelos autores.

A partir desse ajuste linear, localizou-se o valor de λ com sua incerteza que foi de $\lambda = 1051,2 \pm 26,3$ e seu R^2 sendo igual a 0,985. Com esses parâmetros calculados, tornou-se possível a construção do software que utiliza as equações desenvolvidas e os dados experimentais para estimar algumas variáveis que descrevem o processo de adsorção de sulfametoxazol.

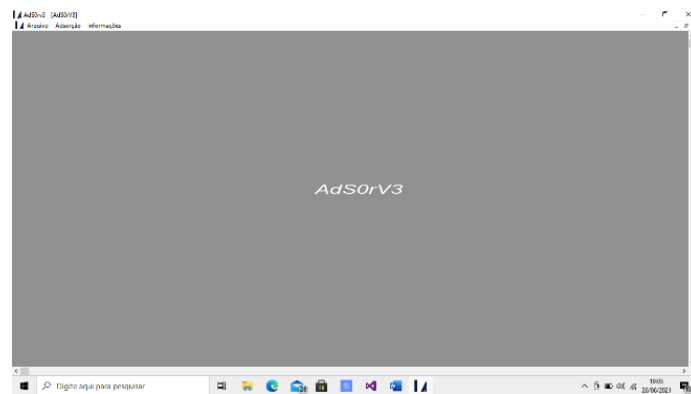
O conjunto de equações que descreve o fenômeno de adsorção de sulfametoxazol compreende mais uma equação que é oriunda dos trabalhos de Mazarji et al. (2017) e Beltrame et al. (2018). Esta equação descreve a quantidade adsorvida no tempo t (q_t) e está descrita pela Equação 6, apresentada abaixo.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_L) \cdot V}{m} \quad (6)$$

sendo que, C_0 é a concentração inicial, C_L é a concentração no líquido, m é a massa do adsorvente e V é o volume da solução. O volume da solução pode ser compreendido como o volume do tanque acrescido do volume do adsorvente.

Com os parâmetros calculados e as Equações 1, 2, 3, 4 e 6 pode-se iniciar a programação do software em linguagem FORTRAN. Usando os tutoriais de Soares et al. (2006) como referência, foi construído um ambiente visual para apresentar uma interface amigável ao usuário, além de dispensar um conhecimento prévio e aprofundado em programação de quem o utiliza. Além de, usar dados experimentais que caracterizem o processo. O software criado possui a tela inicial apresentada na Figura 4.

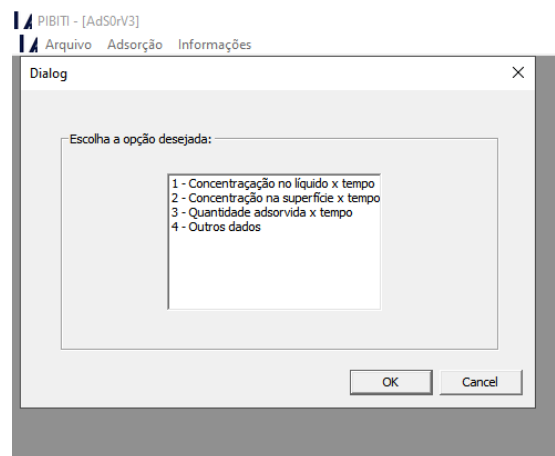
Figura 4 - Tela inicial do software.



Fonte: Elaborado pelos autores.

Na parte superior do software tem um menu, o qual ao clicar em “Adsorção” surge a opção “Executar”. Ao clicar neste último abre uma caixa de diálogo, a qual permite selecionar qual será o processo escolhido. Sendo que esta tela está contida na Figura 5, abaixo.

Figura 5 - Caixa de diálogo do software.



Fonte: Elaborado pelos autores.

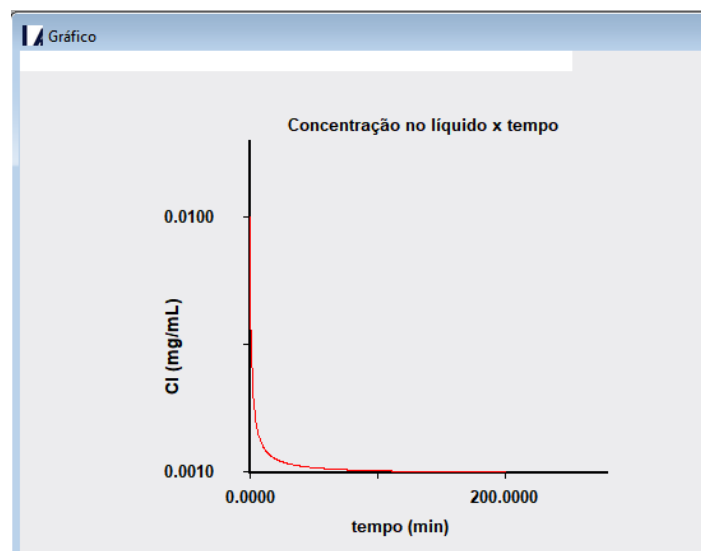
Ao clicar em “concentração no líquido x tempo” e em “ok”, após escolher este método irá surgir uma tela de leitura de dados. A qual, a depender do processo selecionado irá solicitar dados condizentes com o processo. A equação que descreve esse processo é a Equação 1. Na Figura 6, está apresentada a tela de leitura de dados da “concentração no líquido x tempo”.

Figura 6 - Tela de leitura de dados.

Fonte: Elaborado pelos autores.

Ao preencher com os dados solicitados e clicar em ok, o programa gera 200 pontos que serão guardados em um arquivo que está na pasta em que o programa foi alocado. Devido a isso irá surgir uma tela informando que o processo foi executado e um esboço do gráfico do processo irá ser apresentado como mostra a Figura 7, abaixo.

Figura 7 - Esboço do gráfico de “concentração no líquido x tempo”.

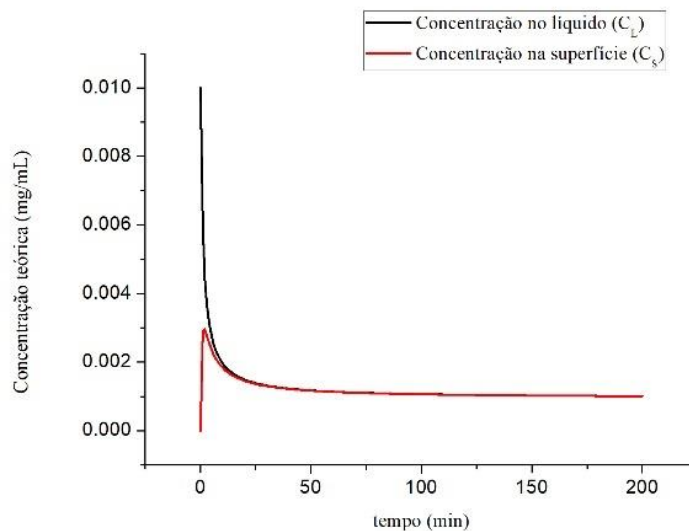


Fonte: Elaborado pelos autores.

Os outros processos são similares a esse, no que tange ao uso e escolha do método. Ao escolher “concentração na superfície x tempo” a Equação 2 será a utilizada. Ao selecionar “quantidade adsorvida x tempo” a equação usada será a Equação 6. Ao clicar em “Dados extras” as equações utilizadas serão as Equações 3 e 4.

Com as condições operacionais de $C_0 = 0,01 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$, $C_e = 0,00095 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$, $E = 0,788 \text{ min}^{-1}$ gerou-se os pontos com o auxílio do programa. Assim, pode ser plotado os perfis teóricos da concentração no líquido e na superfície versus tempo, este está apresentado na Figura 8, abaixo.

Figura 8 - Gráfico dos perfis teóricos da concentração no líquido e na superfície da partícula.



Fonte: Elaborado pelos autores.

Na Figura 8, nos minutos iniciais ocorre o processo de difusão do adsorvato até a superfície do adsorvente até atingir a saturação da superfície. Após atingir o pico, a taxa de remoção de sulfametoxazol da solução decresce até atingir o equilíbrio.

Liu et al. (2019) ao estudarem a remoção de sulfametoxazol e sulfametazina via adsorção, encontrou resultados similares aos descritos pelos perfis teóricos da Figura 8. Em que, nos instantes iniciais ocorre a difusão do adsorvato até a superfície. Sendo que a saturação foi atingida em 60 min.

O pico de saturação corrobora com as Equações 3 e 4, e indica o momento em que o a superfície do adsorvente está saturada. Os seus valores foram estimados a partir do software aqui apresentado. Estes se encontram na Tabela 4, que está logo abaixo.

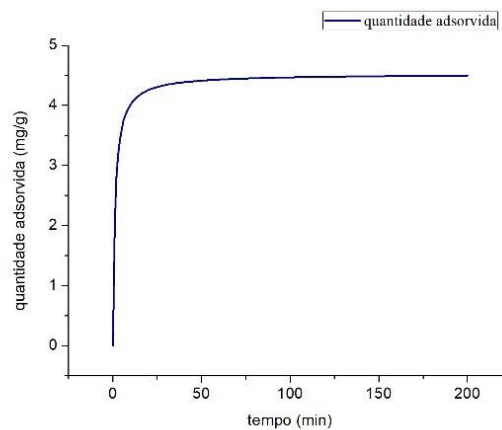
Tabela 4: Tempo de saturação (t_{sat}) e concentração de saturação (C_{sat}).

t_{sat}	1,54 min
C_{sat}	0,00299 $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$

Fonte: Elaborado pelos autores.

A quantidade adsorvida em função do tempo que é descrita matematicamente pela Equação 6, está apresentada na Figura 9 abaixo.

Figura 9 - Gráfico da quantidade adsorvida em função do tempo.



Fonte: Elaborado pelos autores.

CONCLUSÃO

O modelo proposto por Cunha (2019) para a descrição do fenômeno da adsorção de sulfametoxazol é condizente e descreve bem este processo, como apresentado nesse trabalho. As equações que aqui foram descritas, têm como vantagem uma descrição global desse fenômeno em contraposição as típicas isotermas utilizadas para analisar a cinética e o equilíbrio da adsorção.

As soluções analíticas aqui propostas possuem boa confiabilidade e se adequam ao fenômeno estudado. Desse modo, é dispensado o uso de soluções numéricas, que são normalmente utilizadas para solucionar esse processo.

O software criado a partir da linguagem FORTRAN apresenta uso simples e amigável ao usuário. Além de dispensar conhecimento aprofundado em programação. O programa gera valores, os quais são armazenados em arquivos e podem ser utilizados posteriormente para gerar gráficos ou avaliar dados. Além disso, o próprio software produz um esboço gráfico, o que permite uma visualização rápida do processo.

Em suma, o modelo proposto e as equações apresentam uma boa descrição do fenômeno da adsorção de sulfametoxazol e aliado aos dados experimentais da adsorção de sulfametoxazol em argila Pirangi organofílica geraram bons resultados.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Universidade Federal de Sergipe e ao Programa Institucional de Bolsas de Iniciação em Desenvolvimento Tecnológico e Inovação (PIBITI) pelo incentivo e pela concessão da bolsa.

REFERÊNCIAS

- Aljeboree, A. M.; alshirifi, A. N.; Alkaim, A. F. Kinetics and equilibrium study for the adsorption of textile dyes on coconut shell activated carbon. *Arabian journal of chemistry*, v. 10, p. S3381-S3393, 2017.
- Beltrame, K. K. et al. Adsorption of caffeine on mesoporous activated carbon fibers prepared from pineapple plant leaves. *Ecotoxicology and environmental safety*, v. 147, p. 64-71, 2018.
- Cunha, P. V. V. Formas de solução de equação diferencial parcial aplicada em adsorção de sulfametoxazol de solução aquosa, 2019. 43 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2019.
- Cheng, W. P. et al. Phenol adsorption equilibrium and kinetics on zeolite X/activated carbon composite. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 62, p. 192-198, 2016.
- De Franco, M. A. E. et al. Removal of amoxicillin from water by adsorption onto activated carbon in batch process and fixed bed column: Kinetics, isotherms, experimental design and breakthrough curves modelling. *Journal of cleaner production*, v. 161, p. 947- 956, 2017.
- Koçer, O.; Acemioğlu, B. Adsorption of Basic green 4 from aqueous solution by olive pomace and commercial activated carbon: process design, isotherm, kinetic and thermodynamic studies, *Desalination and Water Treatment*. v. 57, n. 35, p. 16653-16669, 2016.
- Liu, Y. et al. Adsorptive removal of sulfamethazine and sulfamethoxazole from aqueous solution by hexadecyl trimethyl ammonium bromide modified activated carbon. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 564, p. 131-141, 2019.
- Mazarji, M. et al. Removal of nitrate from aqueous solution using modified granular activated carbon. *Journal of Molecular Liquids*, v. 233, p. 139-148, 2017.
- Moral-Rodríguez, A. et al. Removal of ronidazole and sulfamethoxazole from water solutions by adsorption on granular activated carbon: equilibrium and intraparticle diffusion mechanisms. *Adsorption*, v. 22, n. 1, p. 89-103, 2016.
- Rakić, V. et al. The adsorption of pharmaceutically active compounds from aqueous solutions onto activated carbons. *Journal of hazardous materials*, v. 282, p. 141-149, 2015.
- Rezende, J. C. T., Avaliação da capacidade de adsorção de sulfametoxazol em argila pirangi do estado de Sergipe, 2019. 80 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2019a.
- Rezende, J. et al. Assessment of sulfamethoxazole adsorption capacity on Pirangi clay from the State of Sergipe, Brazil, modified by heating and addition of organic cation. *Cerâmica*, v. 65, n. 376, p. 626-634, 2019b.

Saraiva, S. H.; Minim, L. A.; Ramos, M. D. P. P. Modelagem do processo de adsorção das proteínas do soro em tanques agitados. Revista do Instituto de Laticínios Cândido Tostes, v. 68, n. 395, p. 40-48, 2013.

Soares, I. B. et al. Um tutorial para programação em visual FORTRAN. COBENGE, 2006.

Wu, M. et al. Competitive adsorption of antibiotic tetracycline and ciprofloxacin on montmorillonite. Applied Clay Science, v. 180, p. 105175, 2019.