

Ronaldo Ferreira do Nascimento
Ari Clecius Alves de Lima
Carla Bastos Vidal
Diego de Quadros Melo
Giselle Santiago Cabral Raulino

Adsorção

aspectos teóricos e aplicações ambientais



ADSORÇÃO:
ASPECTOS TEÓRICOS E
APLICAÇÕES AMBIENTAIS

Presidente da República

Dilma Vana Rousseff

Ministro da Educação

Henrique Paim

Universidade Federal do Ceará - UFC

Reitor

Prof. Jesualdo Pereira Farias

Vice-Reitor

Prof. Henry de Holanda Campos

Pró-Reitor de Pesquisa e Pós-Graduação

Prof. Gil de Aquino Farias

Pró-Reitora de Administração

Prof^ª. Denise Maria Moreira Chagas Corrêa

Imprensa Universitária

Diretor: Joaquim Melo de Albuquerque

Editora UFC

Diretor e Editor

Prof. Antonio Cláudio Lima Guimarães

Conselho Editorial

Presidente

Prof. Antonio Cláudio Lima Guimarães

Conselheiros

Prof^ª. Adelaide Maria Gonçalves Pereira

Prof^ª. Angela Maria R. Mota Gutiérrez

Prof. Gil de Aquino Farias

Prof. Ítalo Gurgel

Prof. José Edmar da Silva Ribeiro

ADSORÇÃO:

ASPECTOS TEÓRICOS E APLICAÇÕES AMBIENTAIS

Ronaldo Ferreira do Nascimento

Ari Clecius Alves de Lima

Carla Bastos Vidal

Diego de Quadros Melo

Giselle Santiago Cabral Raulino



Fortaleza
2014

Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais

Copyright © 2014 by Ronaldo Ferreira do Nascimento, Ari Clecius Alves de Lima, Carla Bastos Vidal, Diego de Quadros Melo, Giselle Santiago Cabral Raulino.
Todos os direitos reservados.

IMPRESSO NO BRASIL / PRINTED IN BRAZIL

Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará (UFC)
Av. da Universidade, 2932, fundos – Benfica – Fortaleza-Ceará

Coordenação Editorial

Ivanaldo Maciel de Lima

Revisão de Texto

Adriano Santiago

Normalização Bibliográfica

Luciane Silva das Selvas

Programação Visual

Sandro Vasconcellos

Thiago Nogueira

Diagramação

Sandro Vasconcellos

Capa

Heron Cruz

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Bibliotecária Luciane Silva das Selvas CRB 3/1022

A244

Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais / Ronaldo Ferreira do Nascimento ... [et al.]. - Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.
256 p. : il. ; 21 cm. (Estudos da Pós - Graduação)

ISBN: 978-85-7485-186-0

1. Adsorção. 2. Gases - Absorção e adsorção. 3. Engenharia Química.
I. Nascimento, Ronaldo Ferreira do. II. Lima, Ari Clecius Alves de Lima. III. Vidal, Carla Bastos. IV. Melo, Diego de Quadros Melo. V. Raulino, Giselle Santiago Cabral. VI. Título.

CDD 660.284

AGRADECIMENTOS

Este projeto não seria possível sem a colaboração de vários parceiros ao longo desses treze anos de trabalho. Foram muitas parcerias e contribuições de professores, alunos e profissionais da área que agregaram conhecimento ao grupo do Laboratório de Análise de Traços, a Família LAT.

Agradecimentos especiais aos professores Elisane Longhnotti, André Bezerra dos Santos, Ronaldo Stefanutti, Danilo Caldas de Queiroz, Rivelino Martins Cavalcante, Alcinéia, Helena Becker, Francisco Belmino Romero, Odair Pastor Ferreira, Antonio Gomes de Souza Filho, Maria das Graças Gomes e Cícero Wellington Brito Bezerra.

Não podemos deixar de citar os alunos pioneiros nos trabalhos de adsorção no nosso grupo de pesquisa: Rivelino, Wagner, André Gadelha, Marcelo (*in memoriam*) e Cláudio.

Agradecemos também aos nossos colegas de grupo que, direta ou indiretamente, contribuíram para que este livro saísse: Allen, André Henrique, Cícero, Clérton, Fátima Itana, Fernando Pedro, Jefferson, Jhonyson, Juliene, Aparecida, Pablo, Nonato, Renata, Rouse, Sarah, Thiago, Vicente, Vitor, Edmilson, Kátia, Thalles,

Leila e todos aqueles que um dia já foram da Família LAT, o nosso muito obrigado!

A turma dos laboratórios parceiros: LANÁGUA, LABOSAN, LRX.

Por fim, queremos agradecer aos nossos familiares pela paciência, amor, dedicação e cuidados: Tecia, Maria Tecia, Antônio Lucas, Camila, Werther, Edisangela, Daniel e Yan.

PREFÁCIO

O livro *ADSORÇÃO: aspectos teóricos e aplicações ambientais* pretende apresentar, de modo didático e compreensível, aspectos importantes no estudo de processos de separação por adsorção, desde os fundamentos do equilíbrio e da cinética nas partículas do adsorvente, passando pelos parâmetros importantes na dinâmica da adsorção em leito fixo. Dados experimentais obtidos em projetos do grupo de pesquisa do Laboratório de Análises de Traços (LAT), vinculado ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil – Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental da Universidade Federal do Ceará, são utilizados para ilustração e exemplificação dos itens abordados quando pertinente. Estes projetos de pesquisas vêm sendo desenvolvidos ao longo dos últimos quatorze anos (2000-2014), contando com a colaboração de inúmeros colegas pesquisadores, docentes, alunos de pós-graduação e alunos de iniciação científica.

Após uma breve introdução (capítulo 1), feita de modo a familiarizar o leitor com alguns aspectos importantes da adsorção, os capítulos 2 e 3 abordarão os pontos fundamentais do processo de adsorção, quais sejam os fenômenos relacionados com o equilíbrio e a cinética de adsorção em nível de partícula de adsorvente. Nestes capítulos, pretende-se abordar os diversos aspectos do equilíbrio mono e multi-componente. O capítulo 4 aborda os aspectos termo-

dinâmicos no processo adsorptivo. O capítulo 5 aborda a resistência à transferência de massa a partículas de adsorventes em leito fixo, seguindo-se de apresentação, no capítulo 6, dos métodos mais comumente utilizados em investigações experimentais, relacionando-os com parâmetros fundamentais e com análises estatísticas aplicadas aos cálculos dos parâmetros investigados no processo adsorptivo (capítulo 7). Finalmente, o capítulo 8 aborda as principais técnicas de caracterização dos materiais adsorventes. Espera-se que o leitor obtenha um conhecimento introdutório sobre os diversos aspectos da adsorção como fenômeno de separação.

Uma vez que investigações de teorias e aplicações ambientais de processos adsorptivos constituem área de estudos ampla e atual, consideramos que o conteúdo apresentado constitui obra de relevante interesse para o Departamento de Engenharia Hidráulica e Saneamento Ambiental, como para estudantes, pesquisadores e demais profissionais de áreas correlatas.

SUMÁRIO

PRINCÍPIOS BÁSICOS	13
Quimissorção e fississorção	14
Fatores que influenciam o processo de adsorção	16
Área Superficial	16
Propriedades do Adsorvente	17
Propriedades do adsorvato	17
Temperatura	17
pH e o potencial de carga zero (PZC)	18
Efeito do pH nas cargas de superfície dos adsorventes.....	19
Equilíbrio das espécies	20
Efeito do pH na distribuição de espécies e na superfície do adsorvente	21
EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO	23
Modelos de isotermas de adsorção	27
Isoterma de Langmuir	27
Isoterma de Freundlich	35
Isotermas de Temkin	39
Isotermas de Dubinin–Radushkevich (DR)	40
Isotermas de Redlich-Peterson.....	42
Método Scatchard no estudo de adsorção	45
Equilíbrio para sistemas multiadsorvatos	48

CINÉTICA DE ADSORÇÃO	51
Difusão externa	56
Difusão nos poros e difusão no filme	57
Tempo de contato	58
Modelos cinéticos lineares	59
Modelo de pseudo-primeira ordem	60
Modelo de pseudo-segunda ordem	60
Modelo de Weber e Morris	61
Modelo de difusão de Boyd	62
Equação de Elovich	64
Aplicação dos modelos cinéticos	65
 TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO	 73
Parâmetros termodinâmicos	75
Isoterma de Langmuir	78
Isoterma de Freundlich	79
Modelagem dos dados experimentais	80
Obtenção dos parâmetros termodinâmicos de adsorção a partir das curvas de isotermas	80
Estudo termodinâmico aplicado à adsorção de Cu^{2+} na superfície do bagaço de coco	82
Equação de Arrhenius aplicada à adsorção	85
Estudo de remoção do corante têxtil turquesa remazol por guapé (<i>Eichornia crassipes</i>)	86
 ADSORÇÃO EM LEITO FIXO	 91
Zona de transferência de massa	95
Densidade aparente (ρ_{ap}) e de empacotamento (ρ_E)	97
Tempo para o estabelecimento da ZTM (t_x)	98
Tempo necessário para mover a ZAP na coluna (t_g)	98
Razão de profundidade do leito do adsorvente	99
Tempo necessário para formação inicial da ZTM (t_f)	99
Percentual de saturação da coluna	100

Capacidade de remoção da coluna	100
Modelagem para o design de colunas de leito fixo	103
Equação de balanço de massa para colunas de leito fixo	104
Modelos empíricos	106
<i>Tempo de contato do leito vazio (Empty Bed Contact Time – EBCT) ...</i>	<i>106</i>
<i>Modelo de Thomas</i>	<i>108</i>
<i>Tempo de Serviço versus Profundidade do leito</i>	<i>111</i>
<i>(Bed Depth-Service Time – BDST)</i>	<i>111</i>
 METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	 115
Ensaio de adsorção em batelada	116
Experimentos de cinética de adsorção	119
Experimento de isotermas de adsorção	121
Adsorção em leito fixo	122
 FERRAMENTAS ESTATÍSTICAS PARA EXPERIMENTOS	
DE ADSORÇÃO	135
Análise de regressão (linear e não linear) aplicada à adsorção	136
Análise de regressão linear	137
Estimação dos parâmetros de regressão linear simples de	
um modelo de isoterma de adsorção de Langmuir	137
Análise de variância (ANOVA)	142
Análise de regressão não linear do modelo de isoterma de	
adsorção de Langmuir	145
Planejamento de experimentos	152
Seleção de variáveis (Delineamento experimental tipo	
Plackett-Burman)	164
Seleção de variáveis (fatorial fracionário)	166
Experimento fatorial completo com ponto central	168
Delineamento composto central rotacional (DCCR)	177
Experimento tipo Box-Behnken.....	180
Matrix Doehlert	181
Experimento de mistura	181

“Simplex Lattice Designs”	183
“Simplex-Centroid Design”	185
“Extreme Vertices Designs”	185
Experimento fatorial com mistura	190
 CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS ADSORVENTES	191
Adsorção de gases	192
Classificação das isotermas	193
Determinação da área superficial pelo método BET	196
Determinação da carga superficial (Pzc E Potencial Zeta)	199
Análises térmicas	200
Análise por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)	202
Análise de Difração de Raios-X	208
Microscopia Eletrônica de Varredura	215
BIBLIOGRAFIA	221

PRINCÍPIOS BÁSICOS

Carla Bastos Vidal

Ari Clecius Alves de Lima

Giselle Santiago Cabral Raulino

Diego de Quadros Melo

Ronaldo Ferreira do Nascimento

A contaminação química da água a partir de uma ampla gama de poluentes orgânicos e inorgânicos, tais como metais tóxicos, BTEX, HPA's, ânions, entre outros, desencadeou a necessidade de desenvolver tecnologias no intuito de remover esses poluentes encontrados em resíduos líquidos e gasosos. Essas substâncias, encontradas em quantidades traço, geralmente oferecem resistência a métodos de degradação biológica ou não são removidos efetivamente por métodos de tratamento físico-químicos.

A adsorção tornou-se, então, um dos métodos mais populares para este fim, ganhando importância como um processo de separação e purificação, nas últimas décadas. A adsorção tem sido objeto de interesse dos cientistas desde o início do século, apresentando importância tecnológica, biológica, além de aplicações práticas na indústria e na proteção ambiental, tornando-se uma ferramenta útil em vários setores (COONEY, 1999; CRINI, 2005; DABROWSKI, 2001; GURGEL, 2007; MCKAY, 1996). Adsorção é um dos processos mais

eficientes de tratamento de águas e águas residuárias, sendo empregadas nas indústrias a fim de reduzir dos seus efluentes os níveis de compostos tóxicos ao meio ambiente (MOREIRA, 2008).

A adsorção é uma operação de transferência de massa, a qual estuda a habilidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em fluidos líquidos ou gasosos, possibilitando a separação dos componentes desses fluidos. Uma vez que os componentes adsorvidos, concentram-se sobre a superfície externa, quanto maior for esta superfície externa por unidade de massa sólida, tanto mais favorável será a adsorção. Por isso, geralmente os adsorventes são sólidos com partículas porosas (RUTHVEN, 1984). A espécie que se acumula na interface do material é normalmente denominada de *adsorvato* ou *adsorbato*; e a superfície sólida na qual o adsorvato se acumula, de *adsorvente* ou *adsorbente* (RUTHVEN, 1984).

Os processos de separação por adsorção estão baseados em três mecanismos distintos: o mecanismo estérico, os mecanismos de equilíbrio e os mecanismos cinéticos. Para o mecanismo estérico, os poros do material adsorvente possuem dimensões características, as quais permitem que determinadas moléculas possam entrar, excluindo as demais. Para os mecanismos de equilíbrio, têm-se as habilidades dos diferentes sólidos para acomodar diferentes espécies de adsorvatos, que são adsorvidos, preferencialmente, a outros compostos. O mecanismo cinético está baseado nas diferentes difusividades das diversas espécies nos poros adsorventes, as quais serão abordadas com mais profundidade no capítulo 3 (DO, 1998).

Quimissorção e fisissorção

Dependendo da natureza das forças envolvidas, a adsorção pode ser classificada quanto a sua intensidade em dois tipos: adsorção física e adsorção química. No caso de adsorção física, a ligação do adsorvato à superfície do adsorvente envolve uma interação relati-

vamente fraca que pode ser atribuída às forças de Van der Waalls, que são similares às forças de coesão molecular. Diferentemente, a quimissorção, a qual envolve a troca ou partilha de elétrons entre as moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente, resultando em uma reação química. Isso resulta essencialmente numa nova ligação química e, portanto, bem mais forte que no caso da fisissorção.

Os conceitos de quimissorção e fisissorção são distintos, entretanto os dois mecanismos de adsorção não são completamente independentes. A distinção quanto à espécie ser física ou quimicamente adsorvida não é muito clara (ADAMSON; GAST, 1997), pois, muitas vezes, ambos os processos podem ser descritos em termos dos princípios da adsorção física. De uma maneira geral, as diferenças entre adsorção física e adsorção química podem ser sumarizadas como abaixo:

A adsorção química é altamente específica e nem todas as superfícies sólidas possuem sítios ativos capazes de adsorver quimicamente o adsorvato. Deve-se ressaltar que nem todas as moléculas presentes no fluido podem ser adsorvidas quimicamente, somente aquelas capazes de se ligar ao sítio ativo. A adsorção física, diferentemente da adsorção química, é inespecífica.

Do ponto de vista termodinâmico, o calor envolvido na fisissorção está situado, em geral, abaixo de 10 kcal/mol, ou seja, da ordem de uma condensação/vaporização. Já na adsorção química, o calor de adsorção é da ordem do calor de reação, portanto acima de 20 kcal/mol.

Outra característica da adsorção física é que ela ocorre em toda a superfície adsorvente, por isso é dita ser não localizada, ao passo que a adsorção química só pode ocorrer nos sítios ativos, sendo assim, é dita localizada.

Outra maneira de se interpretar a adsorção física sugere que ela ocorre quando forças intermoleculares de atração das moléculas na fase fluida e da superfície sólida são maiores que as forças atrativas entre as moléculas do próprio fluido (CLAUDINO, 2003). Este tipo de adsorção é rápido e reversível, decorrendo da ação de forças de atração

intermoleculares fracas entre o adsorvente e as moléculas adsorvidas (FOUST et al., 1982). Deve-se acrescentar que, como não ocorre formação ou quebra de ligações, a natureza química do adsorvato não é alterada. Outra peculiaridade da fisissorção é a possibilidade de haver várias camadas de moléculas adsorvidas (GOMIDE et al., 1980).

As velocidades de adsorção não são bons critérios para distinguir os tipos de adsorção (químicas e físicas). A adsorção química pode ser rápida se a energia de ativação for nula ou pequena, e pode ser lenta se a energia de ativação for elevada. A adsorção física é, em geral, rápida, mas pode ser lenta se estiver envolvida com a ocupação de um meio poroso.

Fatores que influenciam o processo de adsorção

Os fenômenos de adsorção são resultados de uma combinação entre os tipos de forças envolvidas na adsorção física e química. Desta forma, são vários os fatores que influenciam o processo de adsorção como a área superficial, as propriedades do adsorvente e do adsorvato, a temperatura do sistema, natureza do solvente e o pH do meio.

É um processo que depende de vários fatores tais como: natureza do adsorvente, do adsorvato e das condições operacionais. As características do adsorvente incluem: área superficial, tamanho do poro, densidade, grupos funcionais presentes na superfície e hidrofobicidade do material. Por outro lado, a natureza do adsorvato depende da polaridade, do tamanho da molécula, da solubilidade e da acidez ou basicidade. As condições operacionais incluem, principalmente, temperatura, pH e natureza do solvente (COONEY, 1999). Aqui serão descritos apenas alguns desses fatores.

Área Superficial

A intensidade da adsorção é proporcional à área superficial específica, visto que a adsorção é um fenômeno de superfície. Para parti-

culas maiores, a resistência à difusão é menor e grande parte da superfície interna da partícula não é disponibilizada para adsorção (SEKAR et al., 2004).

Propriedades do Adsorvente

A natureza físico-química do adsorvente é fator determinante, pois a capacidade e a taxa de adsorção dependem da área superficial específica, porosidade, volume específico de poros, distribuição do tamanho de poros, dos grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente e da natureza do material precursor (DOMINGUES, 2005).

Propriedades do adsorvato

O tamanho da espécie é sempre importante quando a taxa de adsorção é dependente do transporte intraparticular. Outra característica de forte influência é a polaridade do adsorvato, uma vez que uma espécie polar terá mais afinidade para o solvente ou para o adsorvente, conforme a polaridade (DOMINGUES, 2005). Os grupos polares (hidroxilas, carboxílicos, aminas etc) são bastante comuns em materiais lignocelulósicos. Tais grupos têm uma afinidade por metais bastante conhecida, promovendo uma melhor interação entre o íon metálico e a superfície do adsorvente (NGAH; HANAFIAH, 2008).

Temperatura

Em processos de adsorção, o efeito da temperatura sobre o sistema afeta, principalmente, a constante de velocidade de adsorção. Um aumento na temperatura pode ocasionar aumento de energia cinética e na mobilidade das espécies do adsorvato, e ainda provocar um aumento na taxa de difusão intrapartícula do adsorvato (JIMENEZ; BOSCO; CARVALHO, 2004). Segundo Khattri e Singh (1999), o aumento na temperatura pode afetar a solubilidade e o potencial quí-

mico do adsorvato. Desta forma, a alteração na temperatura de um processo conduz a uma mudança na capacidade de adsorção.

A temperatura possui dois efeitos importantes sobre o processo de adsorção. Um aumento da temperatura aumenta a taxa de difusão das moléculas do adsorvato em toda camada limite externa e interna nos poros da partícula do adsorvente, devido à diminuição na viscosidade da solução. Além disso, a variação da temperatura altera o estado de equilíbrio da adsorção para um determinado adsorvato (DOGAN; ALKAN; DEMIRBAS, 2006).

Um aumento da temperatura pode produzir uma desobstrução de poros no interior da estrutura do adsorvente, permitindo a penetração de moléculas maiores do adsorvato (DOGAN; ALKAN; DEMIRBAS, 2006).

A velocidade de vários processos físico-químicos aumenta consideravelmente com a temperatura, cuja dependência é verificada na constante de velocidade de adsorção (ALMEIDA, 2005). Através do acompanhamento da adsorção com o tempo, em diferentes temperaturas, são obtidas as constantes de velocidade de adsorção.

pH e o potencial de carga zero (PZC)

O pH afeta a adsorção na medida em que determina o grau de distribuição das espécies químicas. A intensidade desse efeito pode ser maior ou menor conforme o adsorvente, uma vez que as cargas da superfície do adsorvente dependem da sua composição e das características da superfície. Um índice conveniente da tendência de uma superfície se tornar positiva ou negativamente carregada em função do pH, é o valor do mesmo requerido para que a carga líquida do adsorvente seja nula, o chamado ponto de carga zero (pH_{PZC}). Para valores de pH inferiores ao pH_{PZC} , a carga superficial é positiva e a adsorção de ânions é favorecida; e para valores de pH superiores ao pH_{PZC} , a carga superficial é negativa e a adsorção de cátions é favorecida (APEEL; MA; RHUEL, 2003).

A teoria que sustenta a técnica de determinação do ponto de carga zero assume que os prótons H^+ e os grupamentos hidroxílicos OH^- constituem íons determinantes em potencial. O adsorvente em solução aquosa pode adsorver íons OH^- ou H^+ . A carga superficial de cada partícula dependerá do pH da solução. Assim, os grupamentos superficiais de cada sítio ativo do adsorvente podem dissociar ou associar prótons da solução, dependendo das propriedades do adsorvente e do pH da solução. Consequentemente, a superfície dos sítios ativos torna-se positivamente carregada quando se associa com os prótons provenientes da solução, sob condições ácidas, ou negativamente carregadas quando ocorre a perda de prótons para a solução, sob condições alcalinas (ČEROVIĆ et al., 2007).

Efeito do pH nas cargas de superfície dos adsorventes

Como discutido no item anterior, o pH é um parâmetro fundamental no processo de adsorção em solução, pois determina a carga da superfície do adsorvente e governa as interações eletrostáticas entre o adsorvente e o adsorvato (TOLEDO et al., 2005).

O pH do ponto de carga zero (pH_{PZC}) é o pH abaixo do qual a superfície do adsorvente é positiva, enquanto que acima deste valor é negativa (AYRANCI; HODA; BAYRAM, 2005). A importância desta variável na adsorção é que as cargas do adsorvato e do adsorvente devem ser opostas para que haja uma maior interação eletrostática entre ambos, pois, se as cargas forem iguais, o processo de adsorção será prejudicado, pois haverá repulsão eletrostática (TOLEDO et al., 2005). Analisemos agora como uma modificação química pode afetar a PZC.

Na Figura 1.1, pode ser observado o efeito no deslocamento do pH_{PZC} em três adsorventes naturais, sendo dois modificados quimicamente: bagaço de coco (BC); bagaço de coco modificado com ácido tartárico (BCATAlc) e bagaço de coco modificado com formaldeído polimerizado (BCFP). É possível verificar que as modi-

ficações químicas no adsorvente trouxeram grandes mudanças no valor do pH_{PZC} . Na amostra não modificada BC o pH_{PZC} é de 4,5, e esse valor foi reduzido a 2,5 e 2,7 para as amostras de BCATAlc e BCFP, respectivamente.

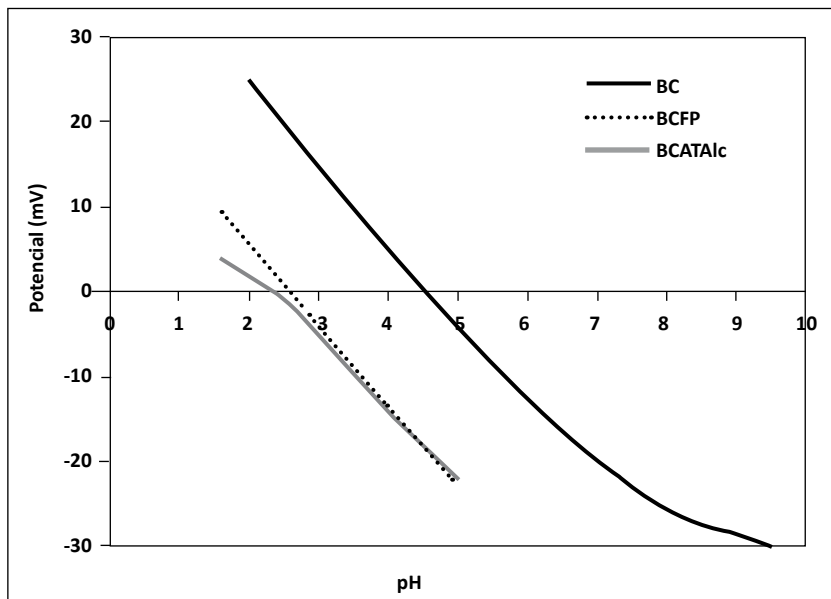


Figura 1.1 - Potencial de carga na superfície dos adsorventes em função do pH.

Fonte: (SOUSA NETO et al., 2012).

Equilíbrio das espécies

Quando os poluentes que se deseja remover do fluido são metais, é de fundamental importância saber que tipos de espécies do metal estão presentes no meio. É importante lembrar que a distribuição da espécie é dependente do pH e que a variação do pH vai favorecer a formação de uma espécie em relação a outras e esse dado deve ser analisado com o já discutido anteriormente pelo ponto de carga zero (PZC). Materiais com carga superficial negativa terão

maior afinidade por espécies positivas. O mesmo princípio se aplica aos materiais com carga superficial positiva.

Efeito do pH na distribuição de espécies e na superfície do adsorvente

Na Figura 1.2, pode-se observar a distribuição das espécies químicas dos metais Cu^{2+} , Zn^{2+} e Cd^{2+} , variando o pH do meio. Observa-se que para o íon Cu^{2+} em pH 5,5 há predominância de 57% da espécie na forma de $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, e de 38,85% $[\text{CuR}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ e de 4,15% $[\text{CuR}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$. É possível verificar também que os complexos de carga +2 são predominantes para os íons Cd^{2+} e Zn^{2+} .

A distribuição das espécies para Cd^{2+} e Zn^{2+} foram de 77,10% de $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, 21,70% $[\text{CdR}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$, 92,63% $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ e 7,16% $[\text{ZnR}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$.

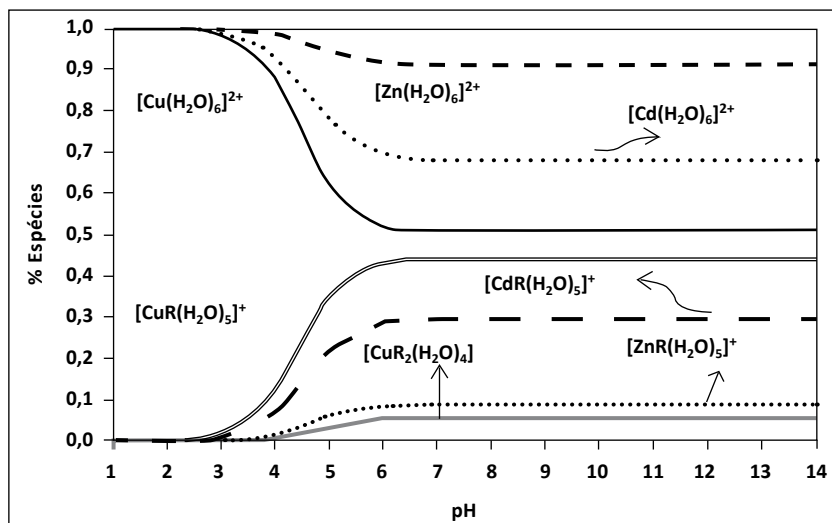


Figura 1.2 - Distribuição das espécies em solução em função do pH onde R = grupo acetato CH_3COO^- . Concentração do ácido acético ($5 \times 10^{-3} \text{M}$). As constantes de complexos foram obtidas de Harris (2005).

Fonte: Elaborada pelos autores.

Isso indica que, em média, 95,85% do cobre, 98,80% do Cd^{2+} e 99,79% do Zn^{2+} estão carregados positivamente, favorecendo o acesso dos complexos metálicos na superfície negativa (pH do meio $> \text{pH}_{(\text{PZC})}$) do adsorvente.

Na Figura 1.3 é possível observar um gráfico com a concentração das espécies químicas para o Cu^{2+} e que em pH 5,5 a concentração das espécies carregadas positivamente é até 100 vezes maior que a espécie neutra.

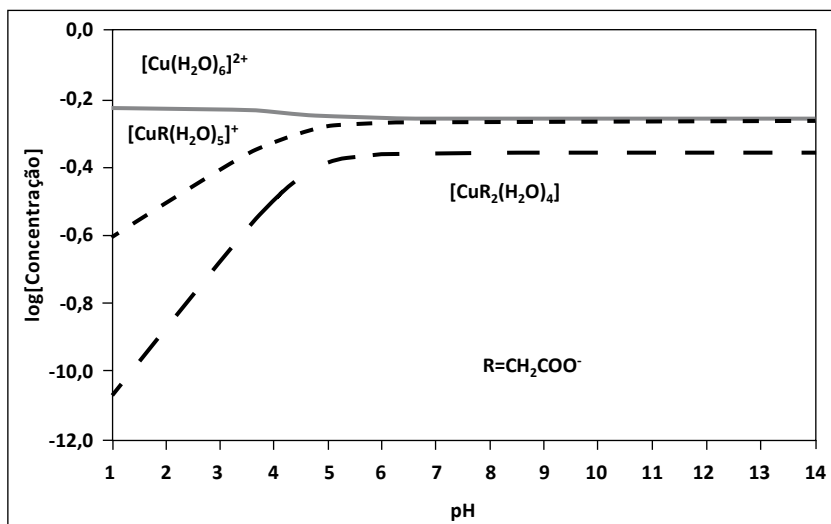


Figura 1.3 - Variação da concentração das espécies em solução em função do pH onde R = grupo acetato CH_3COO^- . Concentração do ácido acético ($5 \times 10^{-3} \text{M}$). As constantes dos complexos foram obtidas de Harris (2005).

Fonte: Elaborada pelos autores.

EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

Diego de Quadros Melo

Ari Clecius Alves de Lima

Allen Lopes de Barros

Carla Bastos Vidal

Giselle Santiago Cabral Raulino

Ronaldo Ferreira do Nascimento

O equilíbrio de adsorção é geralmente um requisito essencial para obtenção de informações relevantes sobre projeto e análise de um processo de separação por adsorção. Quando uma determinada quantidade de um sólido, este comumente chamado de adsorvente ou adsorbente, entra em contato com um dado volume de um líquido contendo um soluto adsorvível, este chamado adsorvato ou adsorbato, a adsorção ocorre até que o equilíbrio seja alcançado. Isto é, quando o adsorvato é colocado em contato com o adsorvente, as moléculas ou íons tendem a fluir do meio aquoso para a superfície do adsorvente até que a concentração de soluto na fase líquida (C_e) permaneça constante. Nesse estágio é dito que o sistema atingiu o estado de equilíbrio e a capacidade de adsorção do adsorvente (q_e) é determinada. Note que utilizamos uma massa de adsorvente e várias concentrações iniciais de adsorvato. Gráficos envolvendo a capacidade de adsorção (q) *versus* C_e podem ser obtidos a partir de dados

experimentais (Figura 2.1). Aplicando modelagem com equações de isotermas, então a relação q *versus* C_e pode ser expressa na forma matemática, e a capacidade máxima de adsorção de um adsorvente pode ser calculada experimentalmente (COONEY, 1999).

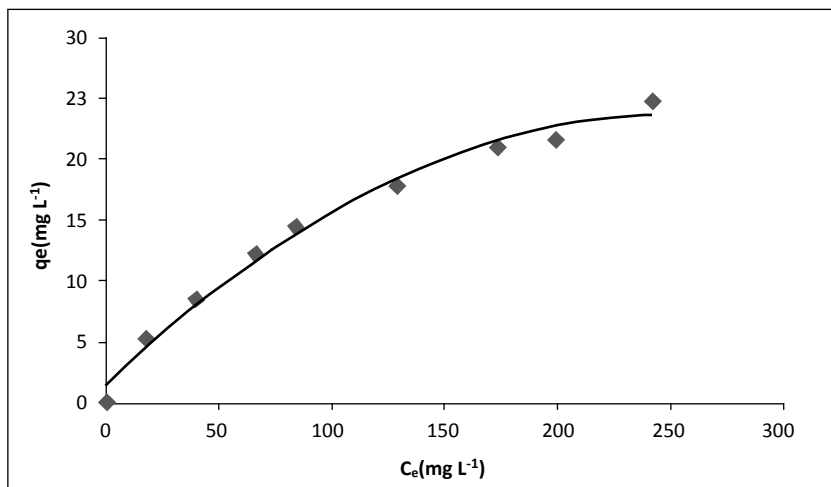


Figura 2.1 - Exemplo de isoterma de adsorção.

Fonte: Elaborada pelos autores.

A obtenção de uma isoterma de adsorção é um processo simples em que uma massa de adsorvente é adicionada em um determinado volume (V) de uma série de soluções com concentrações iniciais (C_o) diferentes e conhecidas. Quando o equilíbrio de adsorção é atingido, temos a concentração final de soluto na solução em equilíbrio (C_e , em gramas ou mols por litro de solução) e a capacidade de adsorção do adsorvente (q , em massa ou mols de adsorvato, por unidade de massa de adsorvente). Assim, podemos obter um gráfico de q *versus* C_e . Contudo, precisamos saber como obter o valor das variáveis C_e e q . Para obter os valores de C_e , após o equilíbrio ser atingido, separa-se o adsorvente da solução utilizando um filtro de membrana, papel de filtro ou por centrifugação, e analisa-se a solução sobreadante para determinar a concentração

residual de adsorvato (C_e). Esta pode ser determinada por técnicas analíticas (dependendo do adsorvato utilizado) tais como cromatografia gasosa ou líquida, espectrometria no ultravioleta ou visível, espectrometria de absorção ou emissão ou outros meios adequados. Já para obter valores de q , devemos fazer um balanço de massa, em que a quantidade de adsorvato no adsorvente deve ser igual à quantidade de adsorvato removido da solução, ou, em termos matemáticos (equação 2.1):

$$q = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad (\text{Eq.2.1})$$

Onde:

q : capacidade de adsorção;

C_o : concentração inicial do adsorvato;

C_e : concentração do adsorvato no equilíbrio;

V : volume da solução;

m : massa do adsorvente.

É importante mencionar que as unidades para cada variável (q , C_o , C_e e m) ficam a critério do pesquisador, tomando somente o cuidado para a padronização das mesmas.

Após as determinações de q e C_e , pode-se construir um gráfico dos valores de q *versus* C_e (q na ordenada, ou eixo vertical, e C_e na abscissa, ou eixo horizontal) o qual tem como resultado um gráfico de uma isoterma de adsorção. A palavra isoterma está relacionada com o fato de que os ensaios são realizados em temperatura constante (isto é, sob condições isotérmicas). Pode-se, naturalmente, repetir os testes de batelada, em diferentes temperaturas constantes e, desse modo, gerar um outro conjunto de dados q *versus* C_e para cada temperatura (KINNIBURGH, 1986). Dessa forma, este estudo verifica a influência da temperatura na processo de adsorção. Resumindo, as isotermas são diagramas que mostram a variação

da concentração de equilíbrio no sólido adsorvente com a pressão parcial ou concentração da fase líquida, em uma determinada temperatura. Os gráficos assim obtidos podem apresentar-se de várias formas, fornecendo informações importantes sobre o mecanismo de adsorção como demonstrado na Figura 2.2.

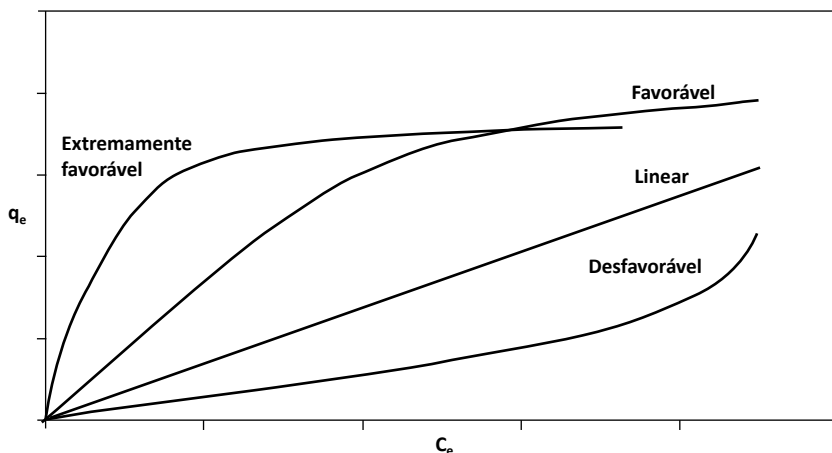


Figura 2.2 - Formas possíveis de isotermas de adsorção.

Fonte: Adaptado de Moreira (2008).

Ao analisarmos as diversas formas de isotermas, podemos obter informações extremamente relevantes sobre o processo de adsorção. Começemos pela isoterma linear. Esta nos diz que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é proporcional à concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida. Já a isoterma favorável nos informa que a massa do adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida e a isoterma irreversível e a desfavorável nos revelam que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente independe da concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida e que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é baixa, mesmo para uma alta

concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida, respectivamente (MOREIRA, 2008).

Muitas equações de isotermas foram propostas com dois ou mais parâmetros para ajustar os dados experimentais sobre os valores de q versus C_e . Dentre essas, podemos citar as equações de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Temkin e Dubinin–Radushkevich (ALI; HULYA, 2010; MCKAY, 1996; OLIVEIRA, et al., 2011; SOUSA NETO, 2011). Dentre as mais comumente utilizadas, encontram-se as equações de Langmuir e Freundlich. Suas maiores utilizações são devido ao fato de se prever a capacidade máxima de adsorção do material (modelo de Langmuir) e capacidade de descrever o comportamento dos dados experimentais. Além disso, o fato de elas apresentarem dois parâmetros torna mais fácil a sua utilização. Equações de isotermas envolvendo três ou mais parâmetros dificilmente são utilizadas por requererem o desenvolvimento de métodos não lineares, contudo alguns autores o fizeram em seus trabalhos (LIMA et al., 2012; MELO, 2013; NASCIMENTO et al., 2012; SOUSA NETO et al., 2013; RAULINO, 2011; VIDAL et al., 2012).

Modelos de isotermas de adsorção

Isoterma de Langmuir

A equação modelo de Langmuir é uma das equações mais utilizadas para representação de processos de adsorção. Essa, por sua vez, apresenta os seguintes pressupostos:

- Existe um número definido de sítios.
- Os sítios têm energia equivalente e as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras.
- A adsorção ocorre em uma monocamada.
- Cada sítio pode comportar apenas uma molécula adsorvida.

A equação 2.2, representa a isoterma de Langmuir (LANGMUIR I, 1916):

$$q = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{Eq.2.2})$$

Em que:

q: quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1});

q_{\max} : capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1});

K_L : constante de interação adsorvato/adsorvente (L mg^{-1});

C_e : concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1}).

As unidades aqui apresentadas serão as utilizadas nos exemplos no decorrer do capítulo.

De acordo com Cooney (1999), as suposições decorrentes da equação de Langmuir podem ser explicadas a partir das considerações feitas para o desenvolvimento da mesma.

Quando uma solução é posta em contato com o adsorvente e o sistema atinge o equilíbrio, este estado de equilíbrio nada mais é do que a igualdade da velocidade em que as moléculas ou íons são adsorvidos/dessorvidos na superfície do adsorvente. É isso que o conceito de “equilíbrio” implica. Isto é, no equilíbrio, a adsorção e dessorção não deixam de ocorrer, mas sim que as suas velocidades (taxas) são iguais. Assim, se a velocidade de adsorção é proporcional à concentração do adsorvato no líquido (C_e), e para a fração da área de superfície do adsorvente que está vazia ($1 - \theta$), onde θ é a fração da superfície coberta (SOHN; KIM, 2005), podemos escrever a equação 2.3:

$$\text{Taxa de adsorção} = k_1 C_e (1 - \theta) \quad (\text{Eq. 2.3})$$

Onde:

k_1 : constante para adsorção.

Admitindo-se que todos os sítios da superfície do adsorvente possuem a mesma energia, ou seja, são de tal forma homogêneos, k_1

assume o mesmo valor para todos os sítios. Além disso, podemos admitir o fato de que a cobertura da superfície se dá de maneira mono (molecular ou elementar), isto é, somente é possível a formação de uma monocamada, então a taxa de adsorção é proporcional a $(1 - \theta)$, isto é, a total cobertura (adsorção) estará completa quando $\theta = 1$.

Da mesma forma como considerado com a taxa de adsorção, faremos para a taxa de dessorção, considerando que o sistema encontra-se em equilíbrio, portanto:

$$\text{Taxa de dessorção} = k_2\theta \quad (\text{Eq. 2.4})$$

Onde:

k_2 : constante para a dessorção.

Como o sistema encontra-se em estado de equilíbrio, podemos igualar as duas taxas:

$$k_1C_e(1 - \theta) = k_2\theta \quad (\text{Eq. 2.5})$$

ou, resolvendo para θ e adotando $K_L = \frac{k_1}{k_2}$, temos:

$$\theta = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{Eq.2.6})$$

Em geral, é preferível trabalhar em termos da quantidade q , a quantidade de soluto adsorvido por massa de adsorvente, em vez de θ . Desde que q e θ sejam proporcionais, encontraremos a equação 2.7:

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{Eq.2.7})$$

Onde:

q_{\max} : outra constante.

Este é o valor máximo que q pode atingir com o aumento de C_e , o que nos leva à conclusão de que a cobertura da superfície θ é igual à relação de q / q_{\max} , e, portanto, $\theta = 1$ quando $q = q_{\max}$. De todo

modo, q_{\max} representa a concentração das espécies adsorvidas sobre a superfície, ou seja, todos os sítios disponíveis foram preenchidos, uma cobertura completa é atingida.

A equação 2.7 é frequentemente rearranjada para outras formas lineares para determinar os valores de K_L e q_{\max} (ITODO; ITODO; GAFAR, 2010), como mostrado nas equações 2.8 - 2.11:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}} + \frac{1}{K_L q_{\max} C_e} \quad (\text{Eq.2.8})$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}} C_e + \frac{1}{K_L q_{\max}} \quad (\text{Eq.2.9})$$

$$q_e = q_{\max} - \left(\frac{1}{K_L} \right) \frac{q_e}{C_e} \quad (\text{Eq.2.10})$$

$$\frac{q_e}{C_e} = K_L q_{\max} - K_L q_e \quad (\text{Eq.2.11})$$

Geralmente, as duas primeiras formas são mais utilizadas. Portanto, tomando como base a equação 2.8, a construção do gráfico $1/q$ versus $1/C_e$ irá produzir uma linha reta (a qual é geralmente obtida por um procedimento de ajuste linear por mínimos quadrados) com inclinação $1/(K_L q_{\max})$ e interceptação $1/q_{\max}$. Conhecendo os valores da inclinação e a interceptação, podemos facilmente calcular valores para os dois parâmetros K_L e q_{\max} .

A Figura 2.3 mostra os dados obtidos por Melo e colaboradores (MELO, 2013; SOUSA NETO et al., 2013) em estudo da adsorção de íons metálicos Cu^{2+} em esferas de sílica-EDTA, onde um gráfico é construído a partir da equação 2.9. Os dados foram coletados utilizando uma massa de 25 mg de esferas de sílica-EDTA em 25 ml de solução numa faixa de concentração de 10 a 400 mg L^{-1} , pH tamponado em 5,5 e sob agitação de 250 rpm.

Assim, utilizando os coeficientes angular (inclinação) e linear (intercepto), os valores de q_{\max} e K_L calculados são 37,03 e $7,60 \times 10^{-3}$, respectivamente.

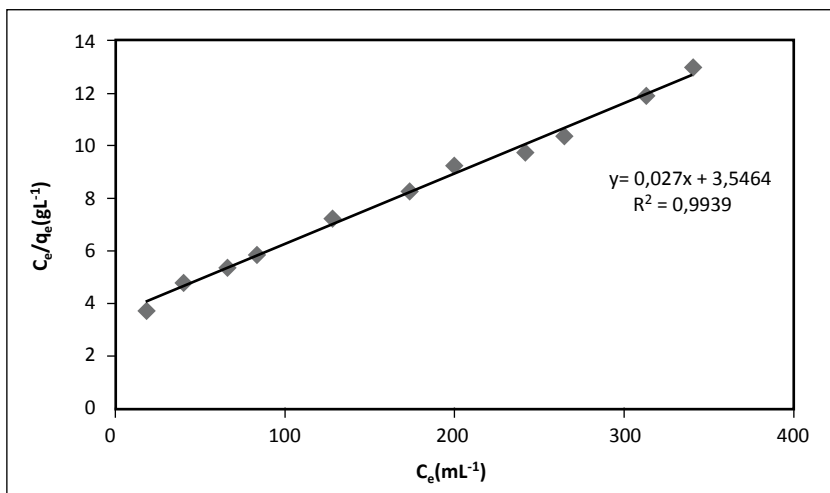


Figura 2.3 - Gráfico de C_e/q_e versus C_e para determinação dos parâmetros de Langmuir.
 Fonte: Elaborada pelos autores.

É importante mencionar que alguns autores preferem a utilização do método não linear em vez do linear. De acordo com Ho (2006), o uso das quatro equações de Langmuir linearizadas, mostradas acima, provoca uma discordância entre os parâmetros obtidos quando utilizados os mesmos conjuntos de dados experimentais e, desta forma, recomenda o uso do método não linear.

Entretanto, algumas considerações são fundamentais para a utilização correta do método não linear. Como visto anteriormente, o método mais comum de determinação de parâmetros de isotermas é o da regressão linear usando variáveis transformadas; a qualidade do modelo dos dados experimentais é dada pela magnitude do coeficiente de correlação para a regressão. Quanto mais próximo da unidade melhor é a qualidade do modelo. Por definição, um modelo de regressão é não linear se pelo menos um de seus parâmetros aparece na forma não linear. Um modelo de regressão não linear é considerado “intrinsecamente linear” se este pode ser reduzido a um modelo linear por meio de uma reparametrização apropriada.

O inconveniente de transformar uma equação não linear em linear é que, além do parâmetro perder sua interpretação intrínseca, pode-se alterar a estrutura e distribuição do erro, ou seja, se os erros do modelo original satisfazem as suposições usuais de normalidade, independência e homogeneidade da variância, os erros do novo modelo, em geral, não satisfazem tais suposições. Linearização de dados transformados implica alteração de erros estruturais e podem violar as suposições de variância e normalidade do método dos mínimos quadrados (LIMA, 2009). Como alternativa, otimizações não lineares podem ser usadas para estimação de parâmetros. Os algoritmos mais usados são baseados no método de Gauss-Newton e Levenberg-Marquadt (MAZUCHELLI; ACHCAR, 2002).

A determinação dos parâmetros das isotermas por regressão não linear pode ser realizada utilizando vários programas, contudo muitos deles necessitam de conhecimento prévio de programação, tornando-se difícil seu uso. Por outro lado, alguns programas como Origin® e Excel® carregam, em suas bibliotecas, pacotes computacionais que possibilitam análises de regressão não linear. No Excel®, esta análise é realizada através da ferramenta Solver®. O uso desse programa torna-se fácil devido ao manuseio de planilhas eletrônicas ser bastante difundido.

Melo e colaboradores (MELO, 2013; SOUSA NETO et al., 2013) utilizaram os métodos linear e não linear para fins de comparação. Para o procedimento de otimização, uma função erro necessita ser definida para evolução do modelo. Nesse estudo foi utilizada a soma do quadrado dos erros (SSE) que é a função erro mais utilizada na literatura, expressa pela equação 2.12. SSE fornece o melhor modelo para dados de altas concentrações e o quadrado do erro aumenta com o aumento da concentração (FOO; HAMEED, 2010).

$$SSE = \sum_{i=1}^P (q_{exp} - q_{cal}) \quad (\text{Eq.2.12})$$

Onde q_{exp} é a capacidade experimental e q_{cal} é a capacidade calculada.

Como o método não linear se baseia em tentativas de estimação de valores para, em seguida, o programa calcular os melhores valores dos parâmetros dentro de um menor erro, a fim de não se tornar cansativo, uma estratégia importante é a estimação dos parâmetros pela forma linear e depois, com os valores definidos, submetê-los ao programa e, assim, este deverá ajustar os valores obtidos de maneira a obter um menor erro possível. No Capítulo 7, podem-se obter mais informações de como fazer as análises de regressão linear e não linear. A Tabela 2.1 mostra os parâmetros calculados para a isoterma de Langmuir, utilizando os dois métodos.

Tabela 2.1 - Parâmetros calculados para a isoterma de Langmuir, utilizando os métodos linear e não linear.

Íon metálico	Modelo	Parâmetros			
		q_{\max}	K_L	R^2	SSE
Cu^{2+}	Linear	37,03	$7,6 \times 10^{-2}$	0,99	0,65
	Não linear	37,64	$7,2 \times 10^{-2}$	0,99	$1,5 \times 10^{-2}$
Cd^{2+}	Linear	22,83	$3,4 \times 10^{-2}$	0,99	1,06
	Não linear	23,67	$2,9 \times 10^{-2}$	0,99	0,53
Zn^{2+}	Linear	39,52	$1,0 \times 10^{-2}$	0,99	0,61
	Não linear	36,38	$1,2 \times 10^{-2}$	0,99	0,28

Fonte: (MELO, 2012).

Os modelos linear e não linear foram comparados utilizando-se o valor de R^2 como referência. Os resultados da tabela 2.1 mostram que, tanto os modelos lineares como os não lineares representam bem os dados experimentais para os três íons metálicos estudados. Contudo, com a avaliação do erro estimado, verifica-se que os modelos não lineares apresentam um menor valor da função erro, indicando que a análise de regressão não linear é mais eficiente (SONG, 2009).

Observa-se também, na Tabela 2.1, que a capacidade máxima de adsorção em sistema monoelementar usando o modelo não linear seguiu a ordem $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$. Em geral, adsorventes eficientes

apresentam altos valores de q_{\max} e K_L . A constante K_L está relacionada com a energia livre de adsorção, que corresponde à afinidade entre a superfície do adsorvente e o adsorvato.

No entanto, em sistema monoelementar, observa-se que o maior valor de K_L foi encontrado para o cádmio, embora o valor de q_{\max} tenha sido baixo em relação aos íons cobre e zinco. Isso pode ser explicado pelo raio iônico dos elementos que seguem a ordem $\text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$ (CHENG-CHUNG, et al., 2009). O maior raio do cádmio pode impedir o acesso deste aos poros do adsorvente, embora tenha uma maior afinidade pela superfície do mesmo.

Outra propriedade que deve ser considerada é a constante de hidrólise dos metais que segue a ordem $\text{Cu} > \text{Zn} > \text{Cd}$. Como a grandeza da constante de hidrólise do cádmio é a menor, esse íon tem mais estabilidade em solução, impedindo que o equilíbrio de adsorção prevaleça.

Um indicativo muito usado no modelo de Langmuir, correspondente ao grau de desenvolvimento do processo de adsorção, é o valor de R_L (fator de separação), o qual é calculado utilizando-se os resultados obtidos de q_{\max} e K_L . O valor de R_L é obtido através da equação 2.13, mostrada abaixo.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (\text{Eq.2.13})$$

Na maioria das situações de adsorção (Figura 2.1), o adsorvato prefere a fase sólida à líquida e a adsorção é dita favorável, $0 < R_L < 1$. Quando $R_L > 1$, há o indicativo de que o soluto prefere a fase líquida à sólida. $R_L = 1$ corresponde a uma isoterma linear (ERDOGAN et al., 2005). A Tabela 2.2 mostra os limites de valores para R_L no processo de adsorção.

Tabela 2.2 - Faixa de valores do fator de separação (R_L) calculados para os íons metálicos em estudo.

Íon metálico	Faixa de R_L
Cu^{2+}	0,99 - 0,29
Cd^{2+}	0,41 - 0,12
Zn^{2+}	0,85 - 0,17

Fonte: (MELO, 2012).

Isoterma de Freundlich

O modelo proposto por Freundlich foi um dos primeiros a equacionar a relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução em um modelo com características empíricas. Este modelo empírico pode ser aplicado a sistemas não ideais, em superfícies heterogêneas e adsorção em multicamada (CIOLA, 1981; MCKAY, 1996).

O modelo considera o sólido heterogêneo, ao passo que aplica uma distribuição exponencial para caracterizar os vários tipos de sítios de adsorção, os quais possuem diferentes energias adsorptivas (FREUNDLICH, 1906 apud FEBRIANTO, 2009).

A equação da isoterma de Freundlich assume a forma:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{Eq.2.14})$$

A equação acima pode ser expressa na forma linearizada, tomando o logaritmo de cada lado, tornando-a:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (\text{Eq.2.15})$$

Em que:

q_e : quantidade de soluto adsorvido (mg g^{-1});

C_e : concentração de equilíbrio em solução (mg L^{-1});

$1/n$: constante relacionada à heterogeneidade da superfície;

K_F : constante de capacidade de adsorção de Freundlich ($\text{mg}^{1-(1/n)} (\text{g}^{-1}) \text{L}^{1/n}$).

Assim, para a determinação dos parâmetros K_F e $1/n$, a partir de regressão linear, um gráfico de q *versus* $\log C_e$ fornecerá uma inclinação de $1/n$ e um intercepto $\log K_F$ (FEBRIANTO, et al., 2009).

Analizando os pressupostos sugeridos pelo presente modelo e sua equação, é interessante comentar duas coisas a respeito. Primeiro, o modelo de Freundlich não impõe qualquer exigência de que a cobertura deve se aproximar de um valor constante, correspondente à formação de uma monocamada completa, à medida que C_e aumenta. Além disso, a forma da equação mostra que o valor de q pode continuar a aumentar, à medida que C_e aumenta. Contudo, analisando o processo de adsorção, vemos que isso é fisicamente impossível, o que podemos concluir que dados experimentais que possuem elevados valores de C_e não são bem ajustados à equação de Freundlich (COONEY, 1999).

Foi também mencionado que a equação de Freundlich implica que a distribuição de energia para os sítios de adsorção é essencialmente do tipo exponencial, ao invés do tipo uniforme como considerada no desenvolvimento da equação de Langmuir. De acordo com Cooney (1999), há evidências experimentais de que as distribuições de energia talvez não sejam estritamente do tipo exponencial. Assim, considera-se que alguns sítios são altamente energéticos e a ligação do soluto adsorvido se dá fortemente, enquanto alguns são muito menos energéticos e, conseqüentemente, a ligação se dá mais fracamente.

Em geral, uma adsorção favorável tende a ter um valor de n (constante de Freundlich) entre 1 e 10. Quanto maior o valor de n (menor valor de $1/n$), mais forte a interação entre o adsorvato e o adsorvente. Por outro lado, quando o valor $1/n$ for igual a 1, isso indica que a adsorção é linear, ou seja, as energias são idênticas para todos os sítios de adsorção. Quando o valor de $1/n$ for maior do que a unidade, o adsorvente tem maior afinidade pelo solvente, sugerindo que há uma forte atração intermolecular entre os dois (DELLE-SITE, 2001). É importante ter em mente que a equação de Freundlich é incapaz de prever dados de equilíbrio de adsorção

quando são utilizadas faixas de concentrações extremamente elevadas. Além disso, esta equação não é reduzida à expressão de adsorção linear, quando se tem uma concentração muito baixa. No entanto, geralmente, os trabalhos encontram-se dentro de uma faixa de concentração considerada moderada, podendo assim ser utilizada para ajuste de dados (COONEY, 1999).

Os parâmetros de Freundlich, calculados por análise de regressão linear e não linear, obtidos juntamente com a função erro, são listados na Tabela 2.3. Os modelos lineares e não lineares foram comparados tanto pelo valor de R^2 como pelo valor de função erro. Para todos os íons estudados, os valores de R^2 , tanto para modelos lineares como para modelos não lineares, estão bem próximos. Entretanto, o valor da função erro é menor para os modelos não lineares, tornando-os satisfatórios na representação dos dados experimentais.

Tabela 2.3 - Parâmetros para a isoterma linear e não linear de Freundlich.

Íon metálico	Modelo	Parâmetros				
		n	1/n	K_F	R^2	SSE
Cu^{2+}	Linear	1,73	0,58	1,03	0,99	1,43
	Não linear	1,97	0,51	1,47	0,99	0,24
Cd^{2+}	Linear	3,06	0,33	3,72	0,93	4,30
	Não linear	3,05	0,33	3,73	0,95	0,54
Zn^{2+}	Linear	1,55	0,64	0,92	0,97	1,98
	Não linear	1,85	0,54	1,51	0,99	0,09

Fonte: (MELO, 2012).

O valor de n, mostrado na Tabela 2.3 acima para todos os íons, foi maior do que 1, indicando que a adsorção é favorável. Esses dados coincidem com os valores de R_L na Tabela 2.2, confirmando a adsorção favorável. Na Figura 2.4, temos a comparação gráfica dos modelos de Langmuir e Freundlich por análise de regressão não linear para os íons Cu^{2+} , Zn^{2+} e Cd^{2+} .

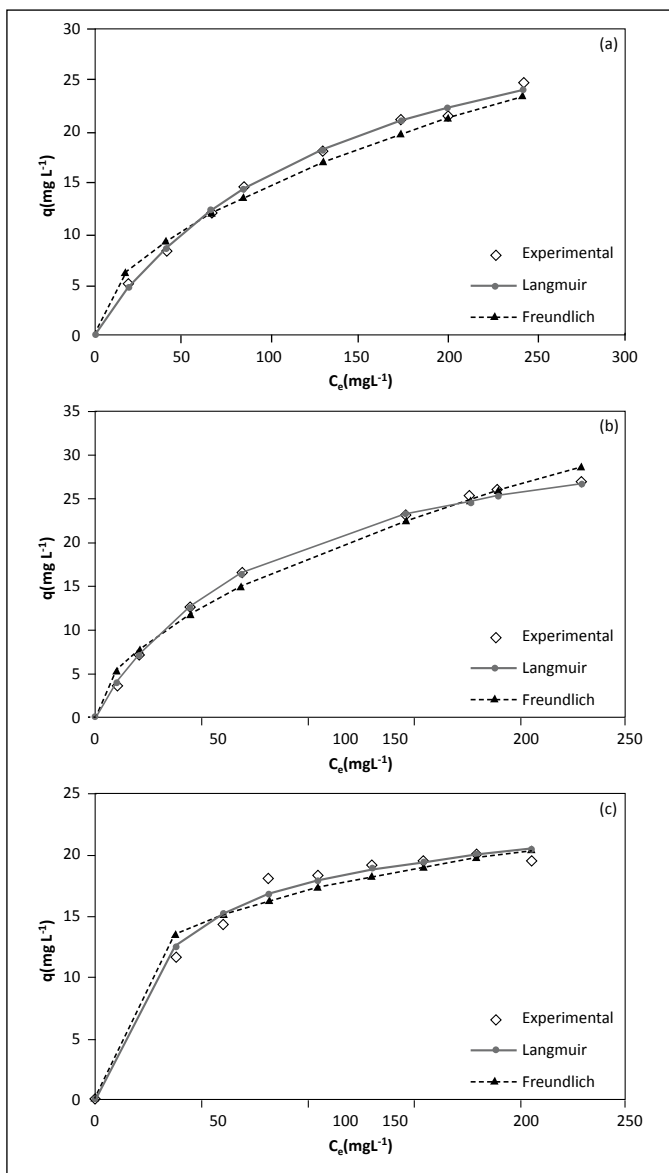


Figura 2.4 - Comparação das isotermas de adsorção não linear com a isoterma experimental para os íons (a) Cu^{2+} , (b) Zn^{2+} e (c) Cd^{2+} ; massa de adsorvente = 25 mg; volume utilizado = 25 mL; pH 5,5; temperatura ambiente ($28 \pm 2^\circ\text{C}$). Fonte: (MELO, 2012).

De acordo com a Figura 2.4, o comportamento de adsorção observado é similar para os íons metálicos estudados em baixas concentrações, provavelmente devido à grande disponibilidade de sítios de adsorção. Com o aumento da concentração dos íons em solução, os sítios de adsorção se tornam menos disponíveis. Neste estudo (MELO, 2013; SOUSA NETO et al., 2013), a capacidade de adsorção experimental segue a ordem $\text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$. Quando comparados os dois modelos (Figura 2.4 e Tabelas 2.1 e 2.3), observa-se que os dados experimentais ajustaram-se melhor ao modelo de Langmuir.

Isotermas de Temkin

Esta equação de dois parâmetros leva em consideração interações adsorvente-adsorvato e a distribuição uniforme de energias de ligação (FOO; HAMEED, 2010). Desconsiderando concentrações extremamente baixas ou extremamente elevadas, o modelo assume que o calor de adsorção das moléculas na camada tende a decrescer de forma linear – e não logarítmica – com o aumento da cobertura do adsorvente (AHARONI, 1977; AHARONI; UNGARISH, 1977).

Sua equação foi proposta inicialmente para descrever a adsorção de hidrogênio sobre eletrodos de platina em meio ácido e possui a seguinte forma:

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(a_T C_e) \quad (\text{Eq.2.16})$$

Onde:

q_e : quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio;

R: constante universal dos gases;

T: temperatura;

B: constante de Temkin em relação ao calor de sorção;

a_T : constante da isoterma de Temkin;

C_e : concentração do adsorvato em solução, no equilíbrio.

Parece ser evidente que a isoterma de Temkin é muito mais adequada à descrição de processos de adsorção em meio gasoso (KIM, 2004), uma vez que muitos fatores que participam da complexidade dos sistemas em meio líquido não são considerados no desenvolvimento do modelo como, por exemplo, o pH, a organização das moléculas na superfície do adsorvente e até mesmo a solubilidade do soluto no meio líquido em questão.

Em geral, o modelo não descreve bem equilíbrios de adsorção de íons metálicos por bioissorventes (FEBRIANTO, et al., 2009), entre os quais se incluem fibras vegetais de resíduos da agroindústria. Por exemplo, o uso de fibras de *Carica papaya*, UMC, *Populus tremula*, *Lyngbya putealis* não se mostrou adequado a experimentos de bioissorção de Hg^{2+} (BASHA; MURTHY; JHA, 2008), Ni^{2+} (ISIK, 2008), Cu^{2+} (DUNDAR; NUHOGLU; NUHOGLU, 2008) e Cr^{6+} (KIRAN; KAUSHIK, 2008) em fase líquida, respectivamente.

Por outro lado, dados experimentais de adsorção de tolueno por organossílica modificada se mostraram melhores ajustados à equação de Temkin do que às de Freundlich e Redlich-Peterson, como observado por Moura e colaboradores (MOURA, et al., 2011; VIDAL et al., 2011).

Isotermas de Dubinin–Radushkevich (DR)

Esta equação descreve de maneira bastante satisfatória equilíbrios de adsorção de compostos orgânicos em fase gasosa sobre adsorventes sólidos. Da mesma forma que a equação de Temkin, a equação de Dubinin-Radushkevich é pouco aplicada a sistemas em fase líquida em razão de não considerar aspectos que compõem a complexidade dos equilíbrios neste meio, como pH, equilíbrios iônicos e interações soluto-solvente (FEBRIANTO, et al., 2009).

A equação de Dubinin-Radushkevich foi originalmente desenvolvida para processos de adsorção baseados no preenchimento de poros de adsorventes com superfície não homogênea por vapores

subcríticos e, em geral, é utilizada na descrição de mecanismos de adsorção, considerando-se distribuição gaussiana da energia e superfícies heterogêneas (DABROWSKI, 2001).

A equação na sua forma não linear é dada pela equação 2.17,

$$q_e = q_m \exp(-k\varepsilon^2) \quad (\text{Eq.2.17})$$

a qual, na forma linearizada, torna-se:

$$\ln q_e = \ln q_m - k\varepsilon^2 \quad (\text{Eq.2.18})$$

Onde:

ε : potencial de Polianyi;

q_e : capacidade de adsorção no equilíbrio (mol g^{-1});

q_m : capacidade máxima de adsorção teórica para a formação de uma monocamada (mol g^{-1});

k : constante associada à energia de adsorção.

O potencial ε é representado pela equação 19:

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (\text{Eq.2.19})$$

Onde:

R: constante dos gases reais ($8,314 \text{ J mol}^{-1}$);

T: temperatura na escala termodinâmica (K);

C_e : concentração da espécie química (mol L^{-1}).

O k presente na equação 2.17 representa uma constante que está associada à energia média de adsorção E (kJ mol^{-1}) através da equação 2.20:

$$E = \frac{1}{\sqrt{k}} \quad (\text{Eq.2.20})$$

O valor da energia média de adsorção que o modelo de Dubinin-Radushkevich fornece permite a obtenção de valiosas informações sobre a natureza da adsorção, sendo utilizado para a diferenciação da adsorção de metais como física ou química (DUBININ, 1960; KAUSHIK; KIRAN, 2008).

O modelo de DR tem sido aplicado com sucesso em meios de concentrações de soluto de média a elevada, mas falha na previsão da Lei de Henry em condição de baixa pressão (ALTIN; OZBELGE; DOGU, 1998).

Isotermas de Redlich-Peterson

A equação empírica de Redlich-Peterson pode ser aplicada para processos adsorptivos em amplas faixas de concentração. Em relação a esta variável, o modelo apresenta uma função exponencial no denominador e dependência linear no numerador, podendo ser aplicado a sistemas homogêneos e heterogêneos.

A equação da isoterma possui três parâmetros e é apresentada a seguir:

$$q_e = \frac{K_{RP}C_e}{1 + a_{RP}C_e^\beta} \quad (\text{Eq.2.21})$$

Onde

K_{RP} , a_{RP} e β : são parâmetros da isoterma de Redlich-Peterson.

A equação empírica de Redlich-Peterson reúne características dos modelos de Langmuir e de Freundlich, aproximando-se do primeiro em baixas concentrações, quando β tende a 1, e assumindo a forma do segundo em sistemas sob concentrações elevadas, quando β tende a zero (FOO; HAMEED, 2010; FEBRIANTO, et al., 2009). O modelo de Redlich-Peterson é comumente utilizado para prever os equilíbrios envolvidos na biossorção de metais pesados e, na maioria destes casos, o valor de β é próximo de 1, indicando que

os dados experimentais tendem a ajustar-se bem ao modelo de isoterma de Langmuir.

Em alguns estudos de bioadsorção de metais, os dados experimentais são muito bem descritos pelo modelo. Como exemplo, podem ser citados a bioadsorção dos metais Cr (PREETHA; VIRUTHAGIRI, 2007), Cd (HO; OFOMAJA, 2006), Pb (HO, 2006) e Ni (PADMAVATHY, 2008) em diferentes tipos de adsorventes.

Em estudo da adsorção de hidrocarbonetos poliaromáticos por organossílica mesoporosa, os dados obtidos com o composto acenafeno foram mais bem descritos pelo modelo de Redlich-Peterson em comparação com os modelos de isotermas de Freundlich, Langmuir e Temkin (RAULINO, 2011; VIDAL, et al., 2011).

A aplicação de diferentes modelos apresentados será agora exemplificada. A Tabela 2.4 mostra resultados de um estudo de isotermas de adsorção experimental do íon Cu^{2+} , usando a casca do coco tratada com ácido tânico (BCTânico), empregando regressão linear. No entanto, no texto também são apresentados os valores obtidos utilizando-se regressão não linear. As condições experimentais foram: tampão acetato pH=5,5, T= 28 °C (SOUSA NETO et al., 2012).

Tabela 2.4 - Efeito da modificação no estudo de equilíbrio da adsorção de Cu^{2+} sobre o adsorvente BCTânico.

Modelos	Parâmetros	
Langmuir	$q_{\text{max}}(\text{mg g}^{-1})$	99
	$K_L(\text{L mg}^{-1})$	0,056
	R^2	0,995
Freundlich	$K_F(\text{mg}^{1-(1/n)} \text{L}^{-1/n} \text{g}^{-1})$	16
	n	2,9
	R^2	0,939
Dubinin–Radushkevich	$q(\text{mg g}^{-1})$	123
	$E(\text{kJ mol}^{-1})$	18,3
	R^2	0,995
Temkin	B	17,30
	$K_T(\text{L mg}^{-1})$	1,04
	R^2	0,996

Fonte: (Melo D. Q., 2012).

Observa-se que a capacidade máxima de adsorção q_{max} (mg g^{-1}) do adsorvente BCTânico, obtida a partir da equação de Langmuir, foi de 99,0 mg g^{-1} empregando o modelo linear, e o resultado utilizando o modelo não linear foi de 92,0 mg g^{-1} para o íon Cu^{2+} . O modelo de Freundlich indicou, através do parâmetro n , uma boa afinidade do adsorvato pela superfície do adsorvente. O valor da constante de Freundlich foi 16 e 21 ($\text{mg}^{1-(1/n)} \text{L}^{-1/n} \text{g}^{-1}$), já o parâmetro n assumiu valor de 2,9 e 3,5 no método linear e não linear, respectivamente. O modelo de Dubinin – Radushkevich sugere que o processo ocorreu através de uma quimissorção, sendo o valor da energia média de ligação igual a 15,8 e 16,7 (kJ mol^{-1}) para o método linear e não linear, respectivamente. A análise linear do modelo de Temkin mostrou que o valor da constante de Temkin para BCTânico foi de 1,04 L mg^{-1} .

Método Scatchard no estudo de adsorção

A análise de Scatchard (1949) é uma técnica amplamente utilizada para avaliar a afinidade da espécie adsorvente pelos sítios de ligação disponíveis. É um método eficaz e bastante simples que permite caracterizar se o processo de adsorção envolve mais de um sítio de ligação. Tais informações são de considerável importância quando se deseja entender o possível mecanismo envolvido.

O método de Scatchard consiste na linearização da isoterma de adsorção de Langmuir, em que o grau de ocupação média dos sítios de complexação (θ) de uma dada classe (i) de adsorvente (com um ligante na superfície) com afinidade por uma espécie química a ser adsorvida é definido como (BUFFLE, 1988):

$$\theta^i = \frac{[ML^i]}{[L^i]_t}, \quad (\text{Eq.2.22})$$

Onde:

$[ML^i]$: concentração de íon metálico complexado na superfície do adsorvente (de uma determinada classe i) em mol L^{-1} ;

$[L^i]$: concentração total dos sítios de complexação para uma determinada classe (i) de adsorvente em mol L^{-1} .

Para ligantes de ocorrência natural em que a massa molar não é definida por um único valor, assim como a concentração total dos sítios de complexação não é conhecida *a priori*, expressa-se o grau de ocupação médio como (BUFFLE, 1988):

$$\delta^i = \frac{[ML^i]}{\{P\}} = C_e^i \theta \quad (\text{Eq.2.23})$$

Onde:

$\{P\}$: concentração do ligante em g L^{-1} ;

C_e^i : capacidade complexante, que é o número de mols de sítios de complexação de uma determinada classe de adsorvente (de uma classe) por grama de ligante.

A concentração total de sítios de complexação de uma classe de adsorvente pode ser obtida a partir da relação:

$$[L^i]_t = C_e^i \{P\} \quad (\text{Eq.2.24})$$

O grau de ocupação médio pode ser expresso de acordo com a isoterma de adsorção de Langmuir (BUFFLE, 1988).

$$\delta^i = \frac{[ML^i]}{\{P\}} = C_e^i \left(\frac{k^i [M]}{1 + k^i [M]} \right) \quad (\text{Eq.2.25})$$

Onde:

k^i : constante de estabilidade média para o complexo ML^i .

A equação 2.25 pode ser linearizada, de acordo com a proposta de Scatchard (1949), que resulta na expressão:

$$\frac{[ML^i]}{[M]} = k^i [L^i]_t - k^i [ML^i] \quad (\text{Eq.2.26})$$

Da equação 2.26 conclui-se que um gráfico de $[ML^i]/[M]$ em função de $[ML^i]$, produz uma reta, cujo coeficiente angular fornece o negativo da constante de estabilidade média condicional para o complexo formado entre M e os sítios de ligação na superfície do adsorvente de uma determinada classe (i). A divisão do coeficiente linear pelo angular, fornece o valor da concentração total de ligante $[L^i]_t$.

Quando $i = 2$, a equação 2.26 deixa de ser linear. Entretanto, se k^1 e k^2 forem significativamente diferentes, dois segmentos lineares são obtidos, permitindo estimar k^1 , k^2 , $[L^1]_t$ e $[L^2]_t$.

Assim, em comparação com outras transformações clássicas amplamente empregadas da equação de Langmuir, a transformação

de Scatchard fornece informações mais concisas sobre os fenômenos de afinidade. A principal vantagem da análise de afinidade encontra-se na investigação dos efeitos na superfície promovida pela modificação química do adsorvente. No estudo de adsorção, uma forma de se fazer a análise referente aos sítios de ligação pode ser obtida a partir do perfil da curva do gráfico q/C_e contra q , que é chamado de gráfico de Scatchard, e que tem o mesmo significado da equação 2.26.

A Figura 2.5 mostra a análise gráfica da heterogeneidade dos sítios de adsorção, empregando o método de Scatchard para o estudo do Cu^{2+} em solução aquosa sintética. Verifica-se que, para a amostra de bagaço de coco, o processo de adsorção envolveu mais de um sítio de adsorção, pois as curvaturas acentuadas sugerem condições de heterogeneidade, promovendo, segundo o método de Scatchard, segmentos de diferentes inclinações.

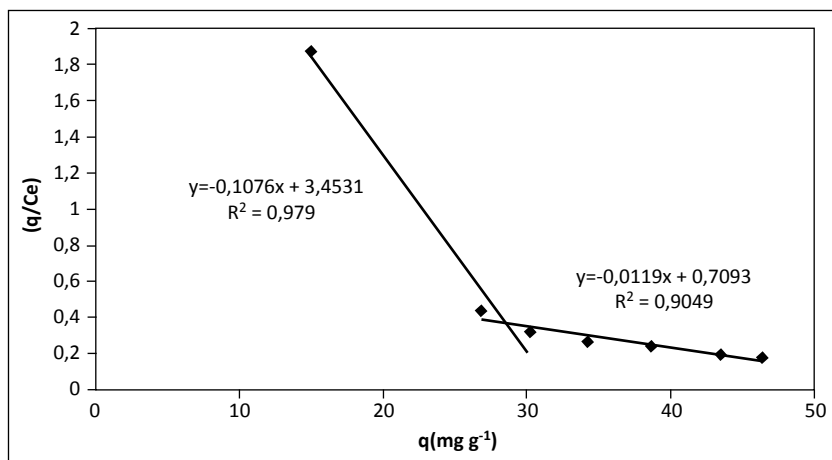


Figura 2.5 - Método Scatchard aplicado a adsorção de Cu^{2+} ao bagaço de coco bruto. Condições experimentais: $\text{pH}=5,5$ (tampão acetato), dosagem do adsorvente = 2 g L^{-1} , faixa granulométrica = 60-100 mesh, faixa de concentração do metal estudada = $40\text{-}360 \text{ mg L}^{-1}$.

Fonte: (SOUSA NETO, 2012).

Equilíbrio para sistemas multiadsorvatos

A maioria dos estudos teóricos e experimentais de adsorção na interface sólido-líquido foi realizada para a remoção de um ou mais adsorvatos a partir de soluções aquosas (PAVASANT et al., 2006). Em geral, os sistemas reais envolvem a presença simultânea de vários adsorvatos em águas residuais, havendo uma competição desses pelos sítios de adsorção. Assim, o estudo de modelos de equilíbrio multi é essencial para compreender o sistema real, contudo esses geralmente são negligenciados (FEBRIANTO, et al., 2009).

Apenas algumas poucas equações foram desenvolvidas para descrever o equilíbrio em sistemas em que há competição pelos sítios de adsorção. Algumas são baseadas em equações específicas, tais como a de Langmuir, e outras são meramente empíricas. A maioria dos trabalhos utiliza as equações (DELLE-SITE, 2001) para dois solutos no entanto, se houver necessidade, a equação de Langmuir pode ser estendida para descrever o comportamento de um sistema multicomponente em solução aquosa. A equação estendida de Langmuir (AKSU; GÖNEN, 2006; FEBRIANTO, et al., 2009) é dada pela seguinte expressão:

$$q_i = \frac{q_{\max i} k_i C_i}{1 + \sum_{j=1}^n k_j C_j} \quad (\text{Eq.2.27})$$

Para $i = 1, 2, \dots, n$, em que

i e j : representam os adsorvatos em estudo;

q_i e q_{\max} : são as capacidade de adsorção no equilíbrio e capacidade máxima de adsorção, respectivamente.

Para o caso de íons metálicos, por exemplo, o efeito da interação iônica no processo de adsorção de um sistema multielementar pode ser representado pela razão da capacidade de adsorção de cada metal na presença de outros íons (q_{mi}) pela capacidade do mesmo metal quando este está sozinho na solução, q , de tal forma que (MOHAN; CHANDER, 2001):

- quando $q_{mi}/q > 1$ a sorção é promovida pela presença de outros íons metálicos;
- quando $q_{mi}/q = 1$ não existe interação observável;
- quando $q_{mi}/q < 1$ a sorção é suprimida pela presença de outros íons metálicos.

Os dados experimentais de Melo e colaboradores (MELO, 2013; SOUSA NETO et al., 2013) (Figuras 2.6 a 2.8) foram ajustados à equação estendida de Langmuir.

Considera-se que a carga e o raio iônicos estejam entre os fatores cuja complexa interação interfere nas diferentes capacidades de remoção de metais por um mesmo adsorvente, de modo que se torna difícil ordenar as capacidades de remoção com base em apenas um destes fatores.

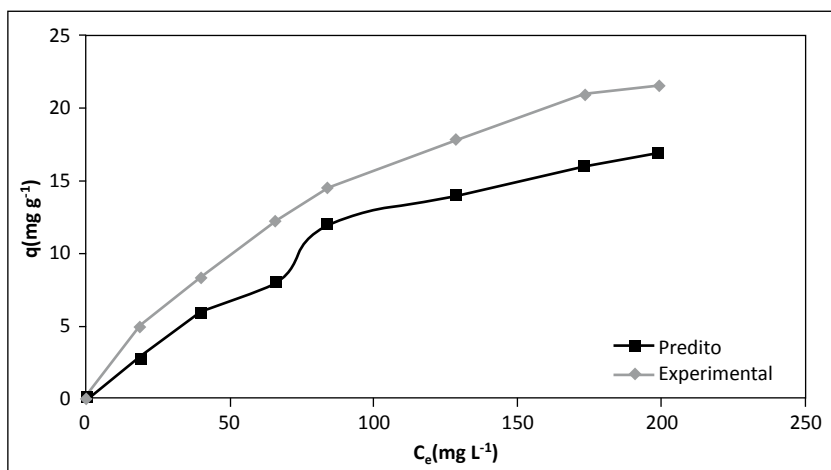


Figura 2.6 - Comparação entre o modelo experimental e o predito para o íon Cu^{2+} numa solução multielementar (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+}). Massa de adsorvente = 25 mg; volume utilizado = 25 mL; pH = 5,5; temperatura ambiente ($28 \pm 2^\circ\text{C}$).

Fonte: (MELO, 2012).

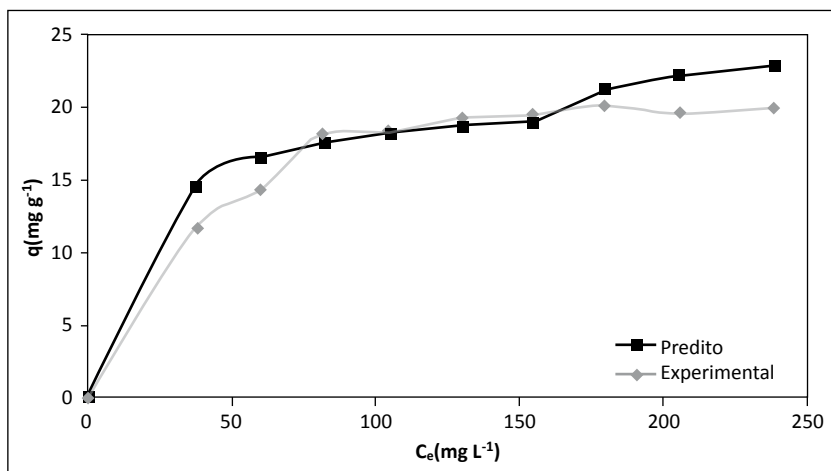


Figura 2.7 - Comparação entre o modelo experimental e o predito para o íon Cd^{2+} numa solução multielementar (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+}). Massa de adsorvente = 25 mg; volume utilizado = 25 mL; pH = 5,5; temperatura ambiente ($28 \pm 2^\circ\text{C}$).
Fonte: (MELO, 2012).

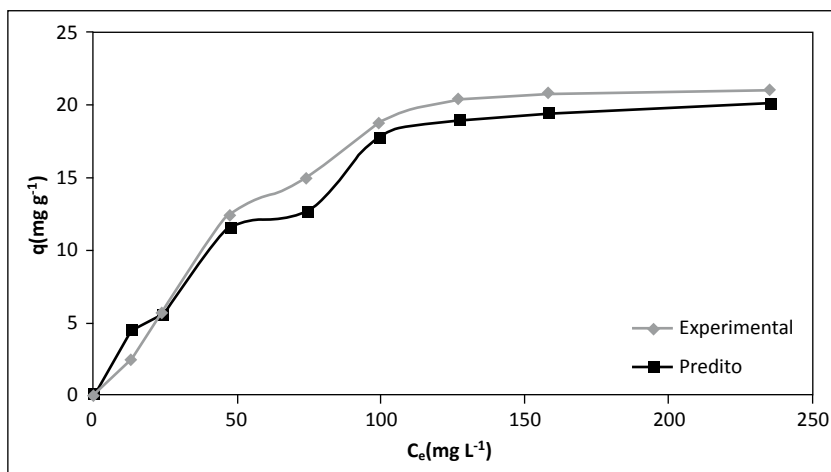


Figura 2.8 - Comparação entre o modelo experimental e o predito para o íon Zn^{2+} numa solução multielementar (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+}). Massa de adsorvente = 25 mg; volume utilizado = 25 mL; pH = 5,5; temperatura ambiente ($28 \pm 2^\circ\text{C}$).
Fonte: (MELO, 2012).

CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Carla Bastos Vidal

Ari Clecius Alves de Lima

Diego de Quadros Melo

Giselle Santiago Cabral Raulino

Ronaldo Ferreira do Nascimento

Cinética de adsorção é expressa como a taxa de remoção do adsorvato na fase fluida em relação ao tempo, envolvendo a transferência de massa de um ou mais componentes contidos em uma massa líquida externa para o interior da partícula do adsorvente, os quais deverão migrar através dos macroporos até as regiões mais interiores desta partícula. Em princípio, a cinética de adsorção pode ser conduzida por diferentes processos:

a) Transferência de massa externa: a qual corresponde a transferência de moléculas da fase fluida para superfície externa da partícula adsorvente, por intermédio de uma camada de fluido que envolve a partícula.

b) Difusão no poro: a qual é ocasionada pela difusão de moléculas no fluido para o interior dos poros.

c) Difusão na superfície: a qual corresponde à difusão das moléculas totalmente adsorvidas ao longo da superfície do poro.

Essas etapas descritas acima podem ser observadas na Figura 3.1.

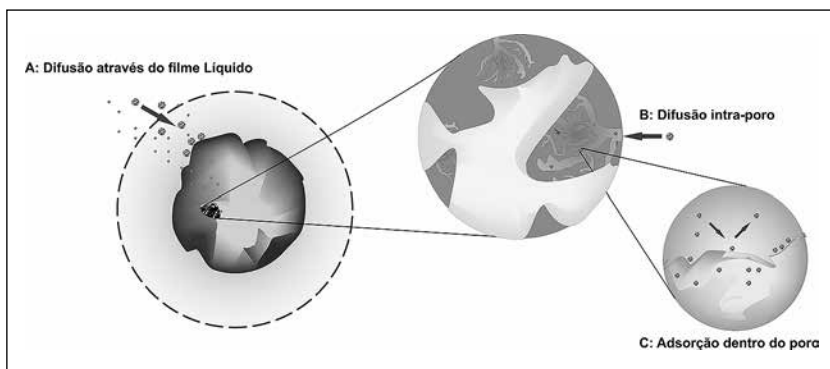


Figura 3.1 - Etapas da cinética de adsorção.

Fonte: Elaborada pelos autores.

A primeira etapa da adsorção pode ser afetada pela concentração do adsorvato e pela agitação. Portanto, um aumento da concentração do soluto pode acelerar a difusão dos mesmos da solução para a superfície do sólido. A capacidade máxima de adsorção é obtida da isoterma de adsorção em equilíbrio. A segunda etapa é geralmente considerada a etapa determinante, especialmente no caso de adsorventes microporosos.

A velocidade de adsorção pode ser afetada pela temperatura, pH, força iônica, concentração inicial do adsorvato, agitação, tamanho das partículas e distribuição do tamanho dos poros.

Considerando-se uma partícula adsorvente homogênea esférica sujeita a uma mudança de concentração de uma espécie adsorvível na superfície, o adsorvato difundirá no interior da partícula, conforme a lei de Fick, também conhecida como modelo de difusão homogênea na partícula (equação 3.1) (RUTHVEN, 1984).

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(D_e r^2 \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (\text{Eq.3.1})$$

Em que:

D_e : coeficiente de difusão efetivo, m^2s^{-1} , r é o raio do poro (cm).

Na prática, nota-se que os adsorventes usualmente utilizados apresentam larga distribuição de tamanhos de poros no interior das partículas adsorventes e vários mecanismos de difusão têm lugar a depender do tamanho relativo da molécula de adsorvato em relação ao tamanho do poro. A difusão intrapartícula pode ser de dois tipos: nos macroporos e nos microporos.

A difusão no macroporo ocorre facilmente devido às diferenças de tamanho das partículas do soluto e dos poros da fase sólida. A taxa de difusão no macroporo é influenciada pelos seguintes parâmetros: difusividade mútua entre soluto e adsorvente, fator de tortuosidade, tamanho dos “pellets” e concentração do soluto no sistema. O soluto pode difundir-se por vários mecanismos, entre os quais: difusão molecular, difusão de Knudsen (CAVALCANTE JÚNIOR, 1998; RUTHVEN, 1984), difusão na superfície e fluxo “Poiseuille” (CAVALCANTE JUNIOR, 1998; RUTHVEN, 1984).

- **Difusão molecular (D_m):** Difusão de poro ocasionada pela difusão de moléculas no fluido para o interior dos poros. Ocorre em poros muito grandes; as moléculas se difundem como se não houvesse paredes de poros. A difusividade efetiva no poro (D_m) dependerá de algumas propriedades da matriz porosa, como porosidade (ε_p) e fator de tortuosidade (τ_p) (equação 3.2):

$$D_e = D_m \frac{\varepsilon_p}{\tau_p} \quad (\text{Eq.3.2})$$

O fator de tortuosidade é calculado pela distância real percorrida no interior do poro dividido pelo diâmetro da partícula. Valores usuais para tortuosidade em adsorventes macroporosos situam-se entre 2 e 6 (RUTHVEN, 1984).

D_m (cm^2s^{-1}) representa o coeficiente de difusão molecular e seu valor é estimado de acordo com a correlação de Wilke-Chang (equação 3.3) (WILKE; CHANG, 1995; REID; PRAUSNITZ; POLING, 1987).

$$D_m = 7,4 \times 10^{-8} \left(\frac{2,6 M^{\frac{1}{2}} T}{\mu V_m^{0,6}} \right) \quad (\text{Eq.3.3})$$

Onde:

μ : viscosidade do solvente (cP);

M: massa molar do solvente (g mol^{-1});

T: temperatura em K;

V_m : volume molar do soluto na temperatura normal de ebulição ($\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$);

O valor 2,6 está relacionado ao solvente (adimensional), sendo recomendado este valor, caso o solvente seja a água.

- **Difusão de Knudsen (D_k)**: Ocorre quando há colisões do adsorvato com as paredes dos poros do adsorvente, sendo essas colisões mais frequentes que as colisões entre as moléculas. Este tipo de difusão normalmente ocorre quando o diâmetro de poro do adsorvente é próximo ao do adsorvato. O coeficiente de difusão de Knudsen independe da pressão e é dado pela equação 3.4 (RUTHVEN, 1984; CAVALCANTE JÚNIOR, 1998):

$$D_k = 9700 r \left(\frac{T}{M} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{Eq.3.4})$$

Onde:

r: raio médio do poro (cm);

M: massa molar do adsorvato.

Em geral, o regime de Knudsen está presente simultaneamente à difusão molecular, de modo que a difusividade efetiva pode ser expressa pela equação 3.5:

$$\frac{1}{D_e} = \frac{1}{D_k} + \frac{1}{D_m} \quad (\text{Eq.3.5})$$

- **Difusão superficial (D_s)**: É o transporte de moléculas através da camada adsorvada na superfície do macroporo e só é significativa para espécies fortemente adsorvidas a temperaturas suficientemente baixas, quando se forma uma camada adsorvida espessa o suficiente

para que haja transporte através dela. Normalmente, a difusão na superfície torna-se mais significativa nos poros pequenos quando D_k também é significativo. A contribuição da difusão na superfície para difusividade global dependerá do equilíbrio de adsorção. Assim, considerando equilíbrio linear (CAVALCANTE JÚNIOR, 1998; RUTHVEN, 1984) (equação 3.6).

$$D_e = D_k + \left(\frac{1 - \varepsilon_p}{\varepsilon_p} \right) K D_s \quad (\text{Eq.3.6})$$

Onde K é constante de Henry.

- Fluxo de Poiseuille: Em poros muito grandes, submetidos a gradiente de pressão, pode haver uma contribuição significativa ao transporte de massa para dentro das partículas adsorventes por convecção. Nestas condições, o fluxo é laminar e o coeficiente de difusão resultante deste fluxo é expresso pela equação 3.7 (CAVALCANTE JÚNIOR, 1998; RUTHVEN, 1984):

$$D_e = \frac{Pr^2}{8\mu} \quad (\text{Eq.3.7})$$

Onde r é o raio do poro, μ é a viscosidade do fluido e P é a pressão do sistema.

Este mecanismo de difusão é mais comum em sistemas gasosos e em processos cromatográficos de alta pressão que utilizam resinas de poros extremamente largas.

Normalmente, em sistemas em fase líquida, a difusão molecular domina o processo difusivo, enquanto que para sistemas em fase gasosa a difusão de Knudsen e a difusão de superfície são geralmente mais importantes.

Na região dos microporos, a resistência à difusão é, na maioria dos casos, a mais importante e responsável pela seletividade de forma. Na região intracristalina, as diferentes interações moleculares entre os vários adsorvatos e a estrutura do microporo podem levar a grandes diferenças no comportamento cinético das espécies. Nesta

região, os efeitos estéricos e interações de campo potencial entre a molécula e os canais microporosos são dominantes.

A cinética pode ser estudada, considerando um conjunto de resistências à transferência de massa:

- no filme (camada limite);
- no exterior da partícula adsorvente (difusão externa);
- no interior da partícula (difusão no poro).

Difusão externa

Quando a resistência à transferência de massa está confinada num filme em redor das partículas de espessura suficientemente pequena para admitir o perfil linear, então o transporte do soluto através do adsorvente é geralmente modelado pela lei da velocidade (equação 3.8) (COONEY, 1999):

$$\frac{d\bar{q}}{dt} = k_f S_o (C - C_i) \quad (\text{Eq.3.8})$$

Onde:

\bar{q} : média da concentração do soluto no sólido;

C : concentração do soluto no líquido longe da superfície;

C_i : concentração do soluto no líquido na interface líquido/partícula;

S_o : área superficial da partícula adsorvente por unidade de volume da partícula adsorvente;

k_f : coeficiente de transferência de massa no filme. O valor do k_f normalmente é estimado, dependendo do sistema líquido-sólido.

A resistência à transferência de massa através do filme fluido externo dependerá das condições hidrodinâmicas do sistema, afetando a espessura da camada laminar que envolve a partícula do adsorvente. Este parâmetro não apresenta diferenças significativas quando comparado com outros tipos de transferência de massa do fluido para o adsorvente. Na prática, para a maioria dos sistemas

reais, as resistências à transferência de massa no poro são mais significativas que a resistência externa à partícula.

Difusão nos poros e difusão no filme

Para investigar a contribuição do parâmetro de transferência de massa na cinética de adsorção, o modelo de difusão nos poros pode ser empregado através de balanço de massa na partícula do adsorvente e na fase fluida. Para determinação desses parâmetros, os perfis de concentração obtidos nos ensaios cinéticos, bem como o conhecimento das isothermas de adsorção, devem ser utilizados. O modelo de difusão nos poros admite os seguintes pressupostos:

a) A transferência de massa para o interior dos poros do adsorvente é governada pelo modelo da camada limite, caracterizado pelo coeficiente de transferência de massa, k_f ;

b) O adsorvente deve ser feito de material poroso, onde o soluto deve difundir-se;

c) As partículas de adsorvente devem ser esféricas e com tamanho uniforme;

d) A adsorção é isotérmica e o comportamento de equilíbrio pode ser representado pela equação de Langmuir.

A equação que representa este modelo pode escrever-se pela (COONEY D. , Adsorption Design for Waste Water Treatment, 1999) equação 3.9 -10.

- Balanço na fase sólida

$$\varepsilon p = \frac{\partial C_p}{\partial t} + \frac{\partial q^*}{\partial t} p_{ap} = D_{ef} \left(\frac{\partial^2 C_p}{\partial r^2} - \frac{2 \partial C_p}{r \partial r} \right) \quad (\text{Eq.3.9})$$

Condição Inicial: $t = 0$; $C_p = 0$

Condição de contorno: $r = 0$; $\frac{\partial C_p}{\partial r} = 0$

- Balanço na fase líquida

$$r = R; \frac{\partial C_p}{\partial r} = \frac{K_f}{D_{ef}} (C - C_p) \quad (\text{Eq. 3.10})$$

Onde:

C_p : concentração do componente adsorvido (mg mL^{-1});

q^* : capacidade de adsorção teórica (mg g^{-1});

ϵ_p : porosidade da partícula adsorvente;

v : volume do adsorvente;

V : volume do líquido;

r : raio da partícula;

D_{ef} : difusão efetiva;

P_{ap} : densidade aparente da partícula.

Tempo de contato

O tempo de contato é um parâmetro importante porque este fator indica o comportamento cinético da adsorção para um determinado adsorvente numa determinada concentração inicial do adsorvato.

A Figura 3.2 mostra o efeito do tempo de contato para a adsorção dos íons Cu^{2+} no adsorvente de bagaço de coco em solução sintética a $\text{pH}=5,5$ e concentração inicial igual a 100 mg L^{-1} . É possível verificar que a remoção aumenta rapidamente durante os estágios iniciais de adsorção do Cu^{2+} e as taxas de remoção menores alcançam o equilíbrio após 40 minutos. Nos primeiros 2 minutos a remoção chegou a 50% aproximadamente. Em 10 minutos a remoção passa a ser em torno de 63%, correspondendo a um aumento de 26% em relação aos dois minutos iniciais. Em 20 minutos a remoção chega a aproximadamente 65,5%, correspondendo a um aumento menor de apenas 4% em relação ao tempo de 10 minutos. A cinética chega ao equilíbrio em 40 minutos com 69% de remoção e um aumento de 6% em relação ao tempo de 20 minutos.

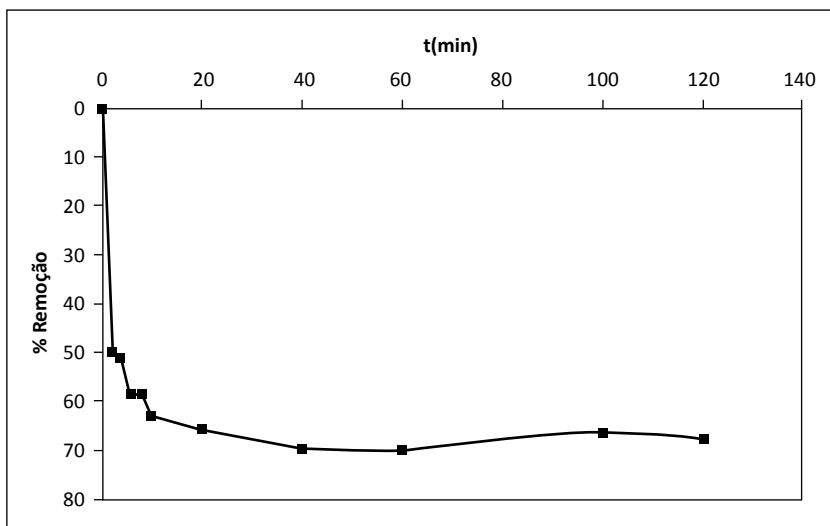


Figura 3.2 - Adsorção do Cu^{2+} em soluções sintéticas (100mg L^{-1}) sobre o bagaço de coco modificado em função do tempo.

Fonte: Sousa Neto et al., (2011).

Modelos cinéticos lineares

Vários modelos cinéticos lineares são utilizados para examinar o mecanismo controlador do processo de adsorção, tais como reação química, controle da difusão e transferência de massa. Contudo, os modelos empregados com maior frequência são os de pseudoprimeira ordem e de pseudossegunda ordem (ROCHA et al., 2012).

O mecanismo do processo de adsorção definitivo pode não ser obtido por esses modelos e, portanto, os modelos da difusão intrapartícula devem ser empregados, tais como o modelo de difusão intrapartícula de Weber e Morris (WEBER; MORRIS, 1963) e o modelo cinético de Boyd (BOYD; SCHUBERT; ADAMSON, 1947; VADIVELAN; KUMAR, 2005).

Modelo de pseudoprimeira ordem

Uma análise simples da cinética de adsorção, realizada pela equação de Lagergren (LAGERGREN, 1898), de pseudoprimeira ordem, baseada na capacidade dos sólidos, é dada pela equação 3.11:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (\text{Eq.3.11})$$

Onde:

k_1 : constante da taxa de adsorção de pseudoprimeira ordem (min^{-1});

q_e e q_t : são as quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t , respectivamente (mg g^{-1}).

Após a integração da equação 3.11 e aplicando-se condições de contorno: $q_t = 0$, $t = 0$; quando $q_t = q_e$, $t = t$ obtém-se a equação 3.12.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (\text{Eq.3.12})$$

O valor de k_1 pode ser determinado através do gráfico de $\ln(q_e - q_t)$ versus t .

Modelo de pseudossegunda ordem

O modelo de pseudossegunda ordem pode ser expresso de acordo com a equação 3.13 (HO; MCKAY, 1999):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (\text{Eq.3.13})$$

Onde:

k_2 : constante da taxa de adsorção de pseudossegunda ordem ($\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$).

Integrando a equação 3.13, similarmente à equação 3.11, obtém-se a equação 3.14.

$$\frac{t}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e^2} + k_2 t \quad (\text{Eq.3.14})$$

Linearizando a equação 3.14, tem-se a equação 3.15:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{Eq.3.15})$$

Os valores de q_e e k_2 podem ser obtidos através do intercepto e da inclinação da curva apresentada no gráfico (t/q_t) *versus* t . Se o modelo cinético de pseudossegunda ordem for aplicável, a plotagem de (t/q_t) *versus* t deve apresentar uma relação linear próxima a 1.

Modelo de Weber e Morris

De acordo com Weber e Morris (WEBER; MORRIS, 1963), se a difusão intrapartícula é o fator determinante da velocidade, a remoção do adsorvato varia com a raiz quadrada do tempo. Assim, o coeficiente de difusão intrapartícula (K_d) pode ser definido pela equação 3.16.

$$q_t = K_d * t^{0,5} + C \quad (\text{Eq.3.16})$$

Onde

q_t : quantidade de adsorvato adsorvida na fase sólida (mg g^{-1}) em um tempo t (min);

K_d : coeficiente de difusão intrapartícula ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0,5}$);

C : uma constante relacionada com a resistência à difusão (mg g^{-1}).

O valor de K_d pode ser obtido da inclinação e o valor de C da intersecção da curva do gráfico q_t *versus* $t^{0,5}$. Os valores de C dão uma ideia da espessura da camada limite, isto é, quanto maior for o valor de C maior será o efeito da camada limite.

Porém, esse modelo possui o inconveniente de não levar em consideração parâmetros importantes como porosidade e raio da partícula, além de não considerar o comportamento cinético nos tempos iniciais do processo, nas proximidades de $t=0$, pois a equação envolve $t^{1/2}$.

Na prática, o processo não é simples, pois envolve vários segmentos de retas em que cada equação da reta corresponde a uma etapa de adsorção. O equilíbrio é alcançado quando q (mg g^{-1}) não sofre mudanças com o passar do tempo e se observa uma linha horizontal. O modelo de Webber e Morris sugere que se o primeiro segmento de reta (estágios iniciais de adsorção) possuir coeficiente linear igual a zero (ou seja, o segmento de reta corta a origem) então a difusão intraporo controla o processo de adsorção. Entretanto, se o coeficiente linear for diferente de zero então o processo que controla a adsorção pode ser uma difusão intrafilme cuja espessura é atribuída ao coeficiente linear em mg g^{-1} .

Modelo de difusão de Boyd

Em 1947, Boyd et al., (1947) publicaram uma série de artigos científicos nos quais apresentam modelos teóricos para troca iônica que simulam estudos de equilíbrio, cinética e condições de não equilíbrio. Ao longo dos anos, alguns pesquisadores descobriram que esses modelos cinéticos também se aplicam aos sistemas de adsorção, e logo os modelos de difusão de Boyd foram aplicados em numerosos estudos de adsorção. No entanto, uma versão distorcida do modelo de difusão no poro de Boyd está circulando na literatura e foi utilizado em muitos trabalhos de pesquisa recentes (BOYD et al., 1947).

Para determinar a difusão no interior dos poros, é a etapa limitante do processo de adsorção; então os resultados podem ser tratados pelas equações 3.17-21.

$$F = 1 - \left(\frac{6}{\pi^2}\right) \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1}{n^2}\right) \exp(-\pi^2 Bt) \quad (\text{Eq.3.17})$$

Onde

F é obtido pela equação 3.18:

$$F = \frac{q_t}{q_e} \quad (\text{Eq. 3.18})$$

Onde:

q_e : quantidade de adsorvato adsorvido em um tempo infinito (mg g⁻¹);

q_t : quantidade de adsorvato adsorvido em um tempo t ;

Bt : função matemática de F .

O valor de Bt é determinado a partir da combinação das duas equações abaixo desenvolvidas por Reichenberg (REICHENBERG, 1953).

Então, de acordo com o valor de F , temos as seguintes equações:

$$F > 0,85Bt = -0,4977 - \ln(1 - F) \quad (\text{Eq. 3.19})$$

$$F > 0,85Bt = \left(\sqrt{\pi} - \sqrt{\left(\pi - \left(\frac{\pi^2 F}{3} \right) \right)} \right)^2 \quad (\text{Eq. 3.20})$$

O termo Bt é calculado para cada valor de F e, em seguida, os valores resultantes de Bt são traçados contra t (gráfico de Boyd). Se o gráfico gerar uma reta que atravessa a origem, é possível concluir que o processo de difusão intraporo é a etapa limitante do processo de adsorção para a faixa de tempo especificada. A inclinação é igual à constante de B (constante de Boyd). O coeficiente de difusão D (cm².min⁻¹) está relacionado à constante de Boyd através da equação 3.21.

$$B = \frac{(\pi^2 D)}{d^2} \quad (\text{Eq.3.21})$$

Onde:

D: coeficiente de difusão ($\text{cm}^2.\text{min}^{-1}$);

d: diâmetro médio das partículas (cm);

B: constante de Boyd.

Equação de Elovich

A equação de Elovich (ROGINSKY; ZELDOVICH, 1934 apud McLINTOCK, 1970) foi desenvolvida inicialmente para o estudo cinético de adsorção química de um gás na superfície de um material sólido (Ozacar e Sengil). Surpreendentemente, esta equação tem sido aplicada com sucesso na adsorção de diferentes espécies químicas em meio líquido.

A equação não linear 3.23 foi obtida a partir da seguinte equação diferencial:

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha e^{-\beta q_t} \quad (\text{Eq. 3.22})$$

Cuja forma não linear é dada pela equação 3.23

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha\beta t) \quad (\text{Eq. 3.23})$$

Onde:

α : taxa de adsorção inicial ($\text{mg g}^{-1}\text{min}^{-1}$);

β : constante de dessorção (mg g^{-1});

q_t : quantidade de metal adsorvido por quantidade de biomassa (mg g^{-1}) utilizada no tempo t;

t: tempo.

Após integração e aplicando as mesmas condições de contorno da equação de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem a equação toma a seguinte forma linear (equação 3.24):

$$q = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (\text{Eq. 3.24})$$

O gráfico (q) *versus* $\ln(t)$ gera uma reta em que se obtêm os parâmetros α e β a partir do coeficiente linear e angular da reta respectivamente.

Aplicação dos modelos cinéticos

Vidal et al., (2013) realizaram estudos de cinética de adsorção de BTEX em zeólita modificada hidrofobicamente e aplicaram o modelo de difusão homogênea na partícula (equação 3.1), a fim de obter os coeficientes de difusão efetiva dos compostos, de acordo com equação 3.1, cujos resultados são mostrados na Figura 3.3.

Com as seguintes condições iniciais e de contorno:

$$q(r,0) = q_0; \quad q(r,t) = q_0; \quad \left. \frac{\partial q}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad (\text{Eq. 3.24})$$

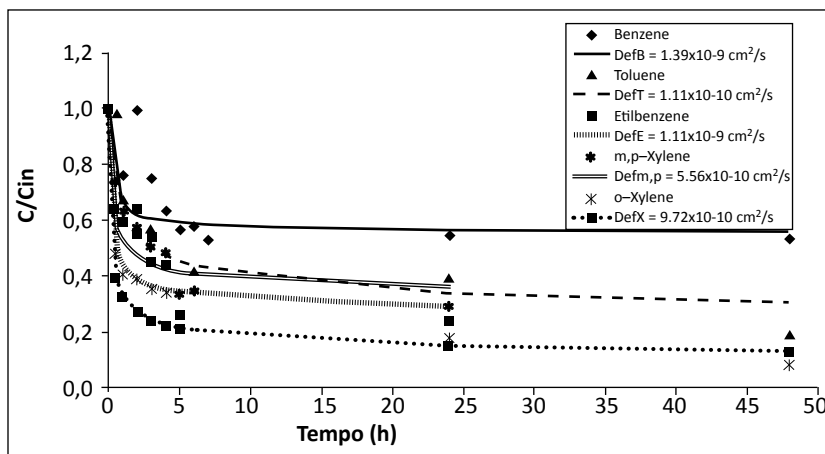


Figura 3.3 - Cinética de adsorção multicomponente dos BTEX ($C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 28^\circ \text{C}$, e $\text{pH} = 7$).
Fonte: Vidal et. al., (2013).

Os resultados da cinética mostraram que o tempo de equilíbrio da reação foi de 6 horas. Os autores observaram, também, que a cinética inicialmente foi rápida, pois a adsorção, para esse caso, ocorre, preferencialmente, na superfície do material adsorvente, seguida de uma etapa mais lenta (adsorção intrapartícula).

Sousa Neto et al., (2011) estudaram a adsorção dos íons Cu^{2+} usando bagaço de coco como adsorvente, aplicando os modelos lineares de pseudoprimeira ordem (Lagergren), pseudosegunda ordem (Ho, Weber e Morris, Boyd) e equação de Elovich. Como pode ser observado pela Figura 3.4, o modelo linear de pseudossegunda ordem não respondeu bem aos resultados experimentais, apresentando valor teórico muito abaixo do valor experimental, apesar da boa correlação linear, diferente do modelo de pseudossegunda ordem, ao qual os dados experimentais se ajustaram bem.

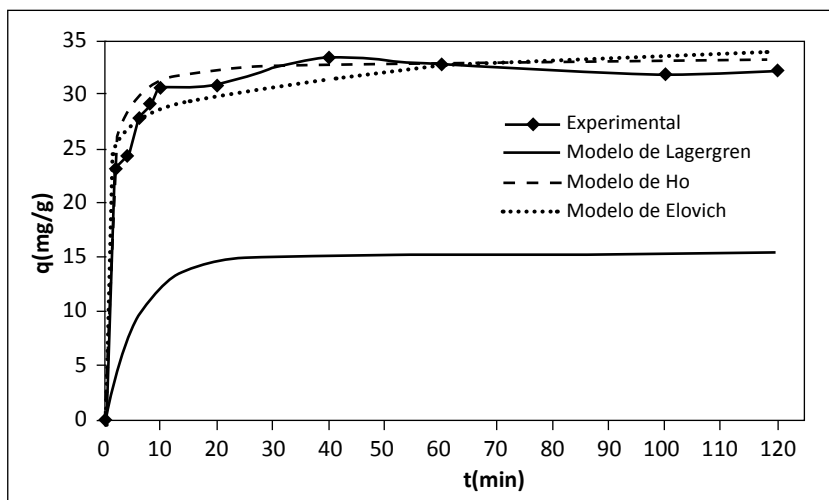


Figura 3.4 - Cinética de adsorção do Cu^{2+} em solução sintética (100 mg L⁻¹) sobre o bagaço de coco. Modelos lineares de Ho e de Elovich.

Fonte: (SOUSA NETO et al., 2011).

Na Figura 3.5, podemos observar o modelo de difusão proposta por Webber e Morris. O gráfico mostra que há uma boa concordância entre os dados teóricos e experimentais, indicando que o modelo descreve bem o mecanismo de adsorção.

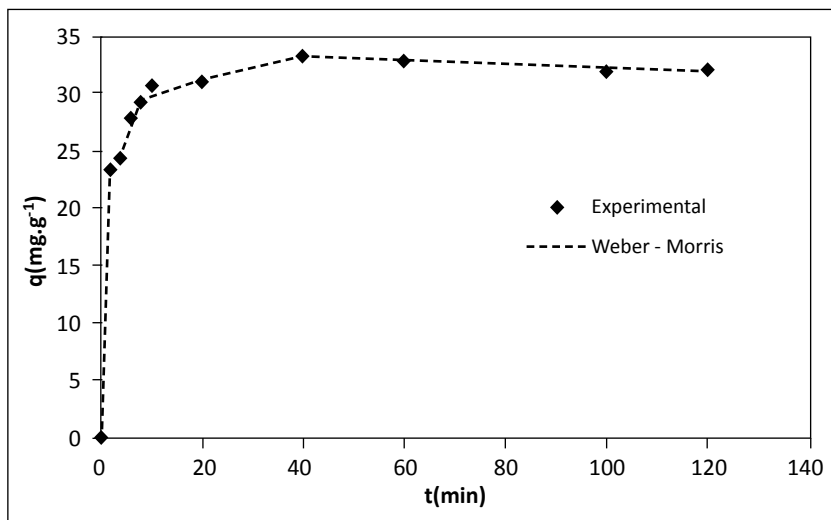


Figura 3.5 - Modelo de difusão intrapartícula de Weber e Morris aplicado à adsorção do Cu^{2+} em solução sintética (100 mg L^{-1}) sobre o bagaço de coco modificado. Condições experimentais: $\text{pH}=5,5$.

Fonte: (SOUSA NETO et al., 2011).

Já na Figura 3.6, podemos observar as etapas envolvidas na adsorção de Cu^{2+} sobre a superfície do adsorvente bagaço de coco. Verifica-se que, para o intervalo de tempo de 2 - 40 minutos, a difusão intrapartícula não foi o mecanismo predominante na adsorção, pois na etapa I observa-se que o coeficiente linear é diferente de zero e o valor de C é igual a aproximadamente $16,7 \text{ mgg}^{-1}$. O coeficiente de difusão para essa etapa é de $k_d = 4,36 \text{ mgg}^{-1} \text{ t}^{-1/2}$. Na etapa II, observa-se que há uma redução na constante de difusão, cujo valor encontrado foi de $k_d = 1,05 \text{ mgg}^{-1} \text{ t}^{-1/2}$ e o valor de C igual a $26,5 \text{ mgg}^{-1}$. Este efeito indica a diminuição da difusão até alcançar o equilíbrio (etapa III).

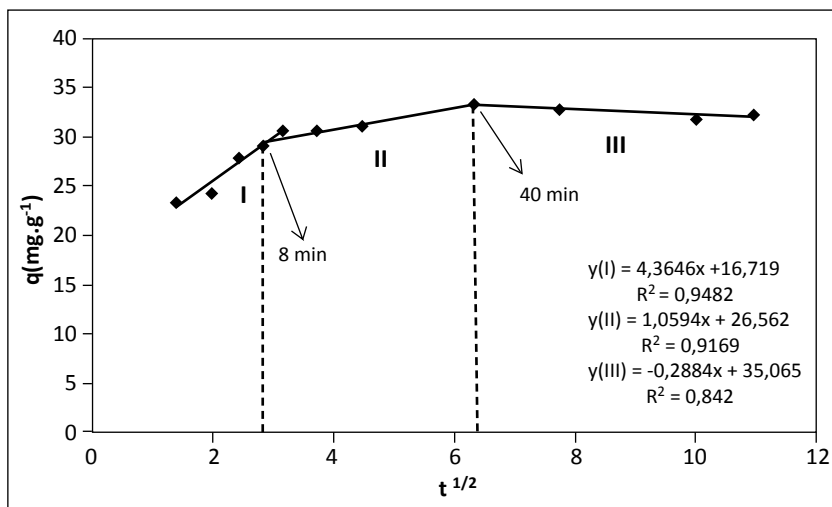


Figura 3.6 - Modelo de difusão intrapartícula de Weber e Morris aplicado à adsorção do Cu^{2+} em solução sintética (100 mg L^{-1}) sobre o bagaço de coco.

Fonte: (SOUSA NETO, et al., 2011).

A Figura 3.7 mostra o gráfico de difusão do modelo de Boyd. Podemos observar que novamente a difusão intrapartícula não é a etapa que determina o processo de adsorção ao longo do tempo, confirmando os resultados obtidos pelo modelo de Weber e Morris, pois a reta não passa pela origem. É possível verificar que os coeficientes de difusão, na etapa I, do gráfico de Webber e Morris, na etapa II, de Boyd, são praticamente iguais. Isso ocorre porque eles se referem à mesma faixa de tempo similar. Isso sugere a perfeita adequação e complementaridade dos dois modelos para este trabalho.

Melo et al., (2013), (SOUSA NETO et al., 2013) estudaram adsorção de íons metálicos em esferas de sílica funcionalizadas com EDTA e ajustaram os dados experimentais ao modelo de Weber. Os autores plotaram o termo q_t versus $t^{0,5}$ e obtiveram um gráfico (Figura 3.8). Neste trabalho, foi observado um comportamento linear, passando pela origem no tempo inicial da cinética, o que corresponde à adsorção na superfície externa do adsorvente (primeira etapa da cinética), também considerada pelos autores como adsorção

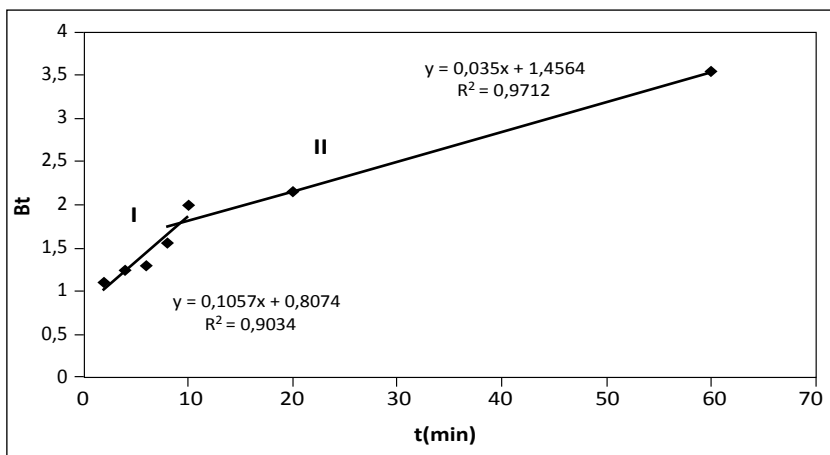


Figura 3.7 - Modelo de difusão intrapartícula de Boyd aplicado à adsorção do Cu^{2+} em solução sintética (100mg L^{-1}) sobre o bagaço de coco modificado.

Fonte: (SOUZA NETO, et al., 2011).

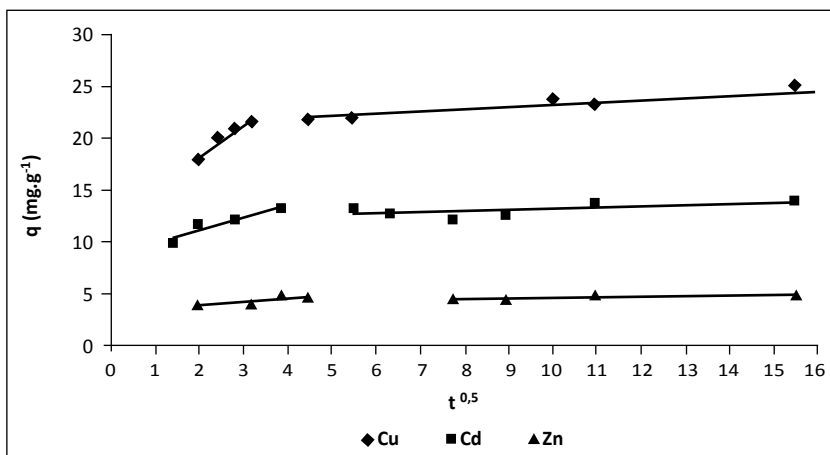


Figura 3.8 - Modelo de Weber e Morris aplicado à adsorção de íons metálicos em esferas de sílica funcionalizadas

Fonte: (MELO, et al., 2013).

instantânea. É possível também observar pelo gráfico uma segunda etapa (a partir do $t^{0,5}$ igual a 5), que é considerada a etapa final da adsorção, na qual a difusão intrapartícula decresce em concentrações baixas do adsorvente na fase fluida. Estas etapas sugerem que tanto

a adsorção na superfície como a difusão intrapartícula contribuíram no mecanismo de adsorção para o trabalho citado (MELO et al., 2013; SOUSA NETO et al., 2013).

Rocha et al., (2012) estudaram o processo de adsorção do corante cinza reativo BF-2R, utilizando mesocarpo de coco verde, e utilizaram o modelo cinético de Weber e Morris, a fim de se determinar qual etapa limita a adsorção. O modelo cinético foi tratado para determinar se a taxa de difusão intrapartícula é limitante e encontrar o parâmetro para difusão intrapartícula, k_d , o qual foi de $0,5447 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-1/2}$. O valor de C foi de $16,52 \text{ mg g}^{-1}$, diferente de zero, o que indicou que a reta do gráfico $qt \text{ versus } t^{1/2}$ não passou pela origem para o sistema em estudo. Portanto, o mecanismo de difusão intrapartícula não é a etapa determinante da velocidade e, no processo de transferência de massa, outros mecanismos devem atuar simultaneamente no controle do processo de adsorção.

Rocha et al., (2012) também utilizaram o modelo cinético de Boyd e verificaram que os dados experimentais não se comportam linearmente e não passam pela origem, o que demonstra que o processo de adsorção foi controlado por ambos os efeitos de difusão intrapartícula e difusão externa, o que corrobora os resultados obtidos pelo modelo de Weber e Morris.

Lima et al., (2012) estudaram a remoção de ânions (nitrato, sulfato e fosfato) utilizando o bagaço do coco modificado com sal quaternário de amônio como adsorvente, e também utilizaram o modelo cinético de Weber e Morris a fim de predizer as etapas limitantes do processo adsorptivo. Como pode ser visto na Figura 3.9, a reta não passa pela origem; esse comportamento pode ser devido à diferença na taxa de transferência de massa no início e no final do estudo cinético. Isso significa que a etapa de difusão no poro não é a etapa limitante do processo adsorptivo.

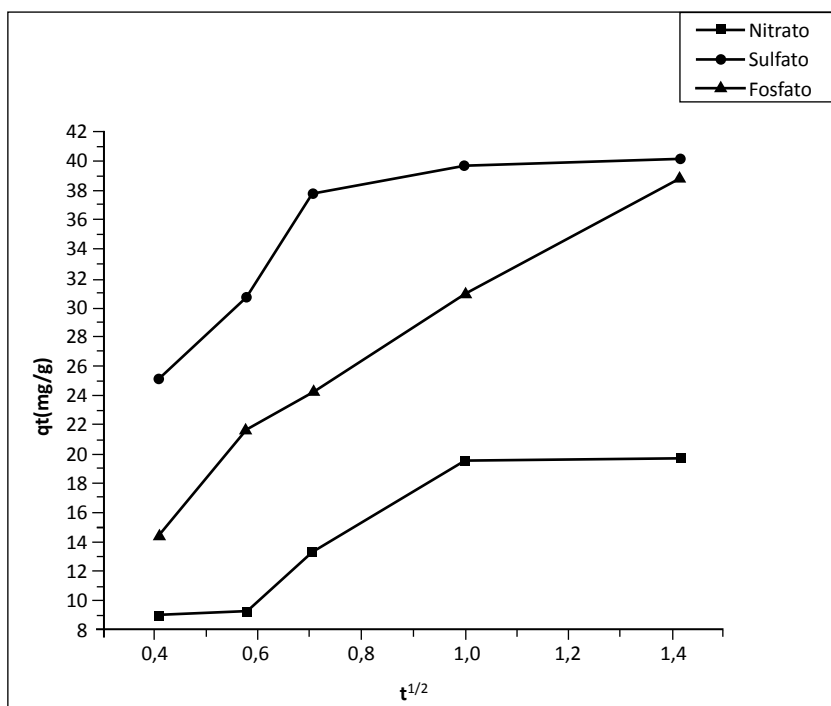


Figura 3.9 - Modelo de Weber e Morris para adsorção de nitrato, sulfato e fosfato em bagaço de coco. Fonte: (LIMA et al., 2012).

TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO

Ari Clecius Alves de Lima

Carla Bastos Vidal

Cícero Wellington Brito Bezerra

Diego de Quadros Melo

Giselle Santiago Cabral Raulino

Ronaldo Ferreira do Nascimento

Vicente de Oliveira Sousa Neto

Sendo o movimento uma propriedade inalienável da matéria e a energia a grandeza que caracteriza este estado de movimento, é compreensível que às transformações, sejam elas físicas ou químicas, estejam associadas variações energéticas. A termodinâmica é a parte das ciências físicas que examina tais variações e, portanto, de amplo domínio e aplicação.

O fluxo de energia entre sistema e vizinhança pode ser empregado com critério de espontaneidade. Aqueles em que a energia deixa o sistema são denominados de exergônicos ($\Delta G < 0$) e, portanto, espontâneos. Contrariamente, quando a energia aporta no sistema ($\Delta G > 0$), o processo é dito endergônico, e é não espontâneo.

Estas observações se prestam ao fenômeno da adsorção (equação 4.1), o qual é de natureza físico-química. Na adsorção, forças atrativas atuam de modo a permitir o recobrimento de uma

dada superfície (adsorvente, $\equiv S$), por espécies afins (adsorvato, $A_{(aq)}$), de modo a haver sempre liberação de energia.



Assim, sempre que a uma dada temperatura a variação da energia de Gibbs relativa ao processo de adsorção for negativa ($\Delta G_{ads} < 0$), o processo ocorrerá espontaneamente, embora nada se possa prever sobre o tempo necessário para que ele ocorra. Para uma dada temperatura, ΔG_{ads} pode ser expresso como:

$$\Delta G_{ads} = \Delta H_{ads} - T\Delta S_{ads} \quad (\text{Eq. 4.2})$$

Em que:

ΔH_{ads} e ΔS_{ads} : são, respectivamente, as variações líquidas na entalpia e entropia do processo de adsorção.

Quando o sistema atinge o estado de equilíbrio termodinâmico, isto é, ausência de uma tendência do sistema deslocar-se para reagentes ou produtos, assume a seguinte condição: $\Delta G_{ads} = 0$, o que equivale a $\Delta S_{tot} = 0$.

Como dito no Capítulo 1, quando as forças envolvidas no processo forem fracas, do tipo de Van der Waals, a adsorção é dita física ou fisissorção, e a energia liberada pelo sistema é pequena, da mesma ordem de grandeza de uma condensação. Ao contrário, quando envolver ligações químicas, o processo é designado como quimissorção, ou adsorção química (ATKINS, 1999). Como são mais frequentes medidas de entalpia (a entalpia de adsorção pode ser medida pela determinação da variação da temperatura de uma amostra de capacidade calorífica conhecida), valores para ΔH_{ads} de até 25 kJ.mol⁻¹, na verdade menos negativo que este valor, podem ser indicativos de uma fisissorção. Quando a entalpia do processo assumir valores suficientes para indicar rompimentos e formação de

ligações químicas, isto é, mais negativos (processo espontâneo) que 40 kJ.mol^{-1} , a adsorção pode ser classificada como quimissorção. Na prática, este critério não é absoluto, embora válida a tendência de quanto maior a energia liberada, maior a propensão para formação de ligações químicas entre adsorvente – adsorvato.

Além da diferença de entalpia entre os processos de fisisorção e quimissorção, outras características podem ser pensadas para estes sistemas. Por exemplo, no caso de existir interação de natureza covalente entre os participantes, haverá também uma dependência direcional devido à necessidade de sobreposição dos orbitais envolvidos; a cobertura da superfície tende a ocorrer em monocamada; haverá uma menor dependência da adsorção com a temperatura, e o processo tende à irreversibilidade, pois se liberou energia para formar uma ligação, necessita igualmente de energia para o seu rompimento e dessorção do adsorvato.

Parâmetros termodinâmicos

A estimativa dos valores para os parâmetros termodinâmicos da adsorção é de grande utilidade e importância. Dentre outros pontos, permite:

- Determinar se o processo é factível, isto é, espontâneo;
- Se é regido majoritariamente por contribuições entálpica ou entrópica;
- Estimar a capacidade de adsorção máxima do adsorvente;
- Fornecer informações relativas à heterogeneidade da superfície do adsorvente;
- Indicar a natureza do processo (fisisorção ou quimissorção), além de favorecer o entendimento do estudo mecanístico.

Para este último ponto, aspectos cinéticos precisam ser considerados.

Os parâmetros termodinâmicos mais amplamente explorados nestes estudos são: constante de equilíbrio (K_e), variação da energia de Gibbs (ΔG_{ads}), variação da entalpia (ΔH^o_{ads}) e variação da entropia (ΔS_{ads}).

As equações 4.3 – 4.5 relacionam estes parâmetros entre si.

$$\frac{\partial(\ln K_{ads})}{\partial(T^{-1})} = -\frac{\Delta H_{ads}}{R} \quad (\text{Eq.4.3})$$

$$\ln K_{ads} = \frac{\Delta S_{ads}}{R} - \frac{\Delta H_{ads}}{RT} \quad (\text{Eq. 4.4})$$

$$\Delta G^o_{ads} = -RT \ln K_{ads} \quad (\text{Eq.4.5})$$

Todos esses parâmetros podem ser estimados a partir dos dados de equilíbrio ou isotermas, desde que as medidas sejam efetuadas em temperaturas distintas, com o mínimo de três pontos. A isoterma de adsorção, base dos cálculos termodinâmicos, é um gráfico que fornece a quantidade adsorvida do componente por massa do adsorvente, em função da concentração de equilíbrio deste componente (MCQUARRIE; SIMON, 1997).

Originalmente, as expressões matemáticas para a maioria dos modelos de isotermas de adsorção foram derivadas empiricamente, mas podem ser pensadas a partir de argumentos termodinâmicos (TICIANELLI; GONZALEZ, 1998). É condição de equilíbrio que, para a espécie A (equação 4.1), os seus potenciais químicos sejam iguais nas duas fases:

$$\mu_A^{\equiv S} = \mu_A^{(aq)} \quad (\text{Eq. 4.6})$$

Como: $\mu_A = \mu_A^0 + RT \ln a_A$, em que R é a constante dos gases ($8,3144 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) e a_A é a atividade da espécie A, resulta que:

$$\mu_A^{0,\equiv S} + RT \ln a_A^{\equiv S} = \mu_A^{0,\equiv S} + RT \ln(f(\theta)) = \mu_A^{0,(aq)} + RT \ln a_A^{(aq)} \quad (\text{Eq. 4.7})$$

Onde:

$a_A^{\equiv S}$: pode ser melhor representada como função do grau de cobertura (θ) da superfície adsorvente: $f(\theta)$. Definindo a energia de Gibbs padrão como:

$$\Delta G_{ads}^0 = \mu_A^{0,\equiv S} - \mu_A^{0,(aq)} \quad (\text{Eq. 4.8})$$

e, aplicando a exponencial na equação 4.7, a expressão termodinâmica genérica para a isoterma de adsorção fica (TICIANELLI; GONZALEZ, 1998):

$$a_A^{(aq)} = a_A^{\equiv S} \exp\left(\frac{-\Delta G_{ads}^0}{RT}\right) \quad (\text{Eq.4.9})$$

Os diferentes modelos desenvolvidos para o cálculo dos parâmetros das interações adsorvato/adsorvente passam a considerar o termo da exponencial constante e a expressar a atividade do adsorvato na superfície do adsorvente de modo diversos.

Outra forma de considerar a abordagem é substituindo, na equação 4.8, os potenciais químicos pelos seus termos respectivos, definindo a constante de equilíbrio para o processo de adsorção, equação 4.10. (RAMESH; LEE; WONG, 2005):

$$\Delta G_{ads}^0 = -RT \left[\ln \left(\frac{f(\theta)}{a_A^{(aq)}} \right) \right] = -RT \ln K_{ads} \quad (\text{Eq. 4.10})$$

Dentre a diversidade de isotermas de adsorção, citamos os modelos de: Langmuir e Freundlich, como de dois parâmetros ajustáveis; os de Redlich–Peterson, Sips, Langmuir–Freundlich, Fritz–Schlunder, Radke–Prasnitz, Tóth e Jossens, como de três parâmetros, Weber–van Vliet, Fritz–Schlunder, e Baudu como de quatro parâmetros; e o de Fritz–Schlunder, como de cinco parâmetros (HAMDAOUI; NAFFRECHOUX, 2007; CESTARI, et al., 2009).

Como os modelos de Langmuir e de Freundlich são os mais empregados, merecem maiores comentários.

Isoterma de Langmuir

Considerando o equilíbrio expresso pela equação 4.1 e a relação apresentada pela equação 4.10, a expressão para a constante de adsorção de Langmuir (LANGMUIR I, 1918), torna-se:

$$K_{ads} = \frac{f(\theta)}{a_A^{(aq)}} = \frac{\theta}{(1-\theta)a_A^{(aq)}} \quad (\text{Eq. 4.11})$$

Onde:

$$\theta = \frac{\text{espécie adsorvida por g do adsorvente}}{\text{espécie necessária para formação de uma monocamada}} = \frac{q_e}{q_{max}} \quad (\text{Eq. 4.12})$$

Então:

$$\theta = \frac{q_e}{q_{max}} = \frac{K_{ads}a_A^{(aq)}}{1 + K_{ads}a_A^{(aq)}} \quad (\text{Eq. 4.13})$$

rearranjando:

$$q_e = \frac{q_{max}K_{ads}a_A^{(aq)}}{1 + K_{ads}a_A^{(aq)}} \quad (\text{Eq. 4.14})$$

Ou na forma linearizada:

$$\frac{a_A^{(aq)}}{q_e} = \frac{1}{q_{max}K_{ads}} + \frac{a_A^{(aq)}}{q_{max}} \quad (\text{Eq. 4.15})$$

A atividade da espécie A em solução é comumente simplificada para a concentração de equilíbrio, C_{eq} . Portanto, a análise do gráfico $\frac{C_{eq}}{q_e} \times C_{eq}$ fornecerá como coeficientes angular e linear os parâmetros q_{max} e K_{ads} , respectivamente.

Este modelo admite, em linhas gerais, que:

i) a superfície do sólido contém um número definido de sítios de adsorção, sendo que cada sítio poderá adsorver somente uma molécula;

ii) há a formação de monocamada na superfície, a qual estabelece o valor para q_{max} ;

iii) não há interação entre as moléculas vizinhas;

iv) todos os sítios são homogêneos e uniformes, isto é, a energia é distribuída de maneira igual em relação a todos os sítios de adsorção.

Isoterma de Freundlich

Freundlich aplicou e divulgou uma equação empírica da literatura (FREUNDLICH, 1906 apud FEBRIANTO, 2009; MCBAIN, 1932; DABROWSKI, 2001), para a qual não tinha nenhuma justificativa teórica. Ainda que esta equação não tenha sido concepção sua, em virtude dos seus esforços, ela passou a ser denominada de Equação de Freundlich (equações 4.16 e 4.17).

$$q_e = K_F C_{eq}^{1/n} \quad (\text{Eq. 4.16})$$

$$\ln q_e = \ln K_F + 1/n \ln C_{eq} \quad (\text{Eq. 4.17})$$

Onde, à exceção dos termos n e K_F , os quais são constantes para um dado sistema a uma temperatura específica, os demais termos foram definidos previamente. A partir da linearização dos dados experimentais em conformidade com a equação 4.17, estes dois parâmetros podem ser determinados.

O modelo de Freundlich corresponde a uma correlação logarítmica entre a entalpia de adsorção e a concentração do adsorvato. À medida que a adsorção acontece, a energia de adsorção diminui (FREUNDLICH, 1906; ASNIN; FEDOROV; CHEKRYSHKIR, 2000). Empiricamente, o decréscimo na energia de adsorção com o aumento da cobertura superficial pelo adsorvato é devido à heterogeneidade da superfície. Portanto, a equação de Freundlich pode aplicar-se a superfícies não uniformes.

Modelagem dos dados experimentais

Diferentes modelos de isotermas podem concordar, em maior ou menor extensão, com os dados experimentais. Os parâmetros comumente empregados pelas correlações são os coeficientes de determinação (r^2) e o qui-quadrado (χ^2), cujas expressões matemáticas estão apresentadas a seguir. A depender do modelo empregado, é possível também confrontar os valores q_{max} experimental e teórico (previsto pelo modelo).

$$\ln q_e = \ln K_F + 1/n \ln C_{eq} \quad (\text{Eq. 4.18})$$

$$\chi^2 = \sum \frac{(q_{exp} - q_{teo})^2}{q_{teo}} \quad (\text{Eq. 4.19})$$

$$\Delta \Gamma (\%) = 100 \times \sqrt{\frac{\sum [(\Gamma_E - \Gamma_T)/\Gamma_E]^2}{n-1}} \quad (\text{Eq. 4.20})$$

Onde,

q_{exp} : quantidade adsorvida experimentalmente;

q_{teo} : quantidade teórica predita pelos modelos;

\bar{q}_{exp} : média dos valores experimentais.

Quanto melhor a adequação do modelo aos dados experimentais, isto é, quanto mais próximos forem os valores previstos dos resultados observados experimentalmente, melhor o ajuste, menor o valor para (χ^2), mais próximo do valor q_{exp} será o q_{teo} , e mais próximo de 100 o valor de r^2 .

Obtenção dos parâmetros termodinâmicos de adsorção a partir das curvas de isotermas

Quando se dispõe de isotermas a diferentes temperaturas, é possível a estimativa dos parâmetros termodinâmicos (ΔG_{ads} , ΔH_{ads} e ΔS_{ads}), a partir de métodos gráficos. O primeiro cuidado, e talvez a maior dificuldade, esteja na estimativa do valor da K_{ads}

(equação 4.11). Esta constante de equilíbrio pode ser reescrita da seguinte forma:

$$K_{ads} = \frac{q_e}{q_{max} - q_e} \frac{1}{C_{eq}} \quad (\text{Eq. 4.21})$$

Em que, conforme a equação 4.12, q_{max} é o número de sítios disponíveis no sólido, ou a sua capacidade máxima de adsorção. O problema é que este parâmetro nem sempre é devidamente considerado nesta análise, e costumeiramente se empregam os valores máximos observados nas isotermas em estudo, como se todos os sítios ativos do sólido estivessem, de fato, ocupados para aquele caso específico. Quando o modelo de Langmuir se ajusta bem aos dados experimentais, a constante de adsorção de Langmuir, a qual se relaciona com a constante de equilíbrio de adsorção, pode ser convenientemente empregada para o cálculo dos parâmetros termodinâmicos (BONIOLO; YAMAURA; MONTEIRO, 2010).

A partir do valor estimado para a K_{ads} , e através da equação de Van't Hoff (equação 4.4), é possível a confecção do gráfico $\ln K_{ads}$ versus T^{-1} , cujo comportamento linear pode permitir a estimativa direta dos parâmetros termodinâmicos ΔS_{ads} e ΔH_{ads} , a partir dos respectivos coeficientes linear e angular. Contudo, em alguns casos, é possível que o de Van't Hoff não assuma um comportamento linear, mas uma equação polinomial de segunda ordem (CESTARI et al., 2009; ZUBIETA et al., 2008):

$$\ln K_{ads} = A + B \cdot T^{-1} + C \cdot (T^{-1})^2 \quad (\text{Eq. 4.22})$$

$$\frac{\partial(\ln K_{ads})}{\partial(T^{-1})} = B + 2C \cdot T^{-1} \quad (\text{Eq. 4.23})$$

Em que:

$$\Delta G_{ads} = \Delta H_{ads} - T \Delta S_{ads};$$

A , B e C : são os coeficientes da regressão polinomial de segunda ordem.

A derivada parcial da equação 4.22 possibilita a determinação da entalpia de adsorção (equação 4.3), cujo valor na equação de Van't Hoff permite o cálculo da ΔS_{ads} . Conhecidos os valores ΔS_{ads} e ΔH_{ads} , ou mesmo K_{ads} , automaticamente ΔG_{ads} é conhecido (equações 4.2 e 4.5).

A relação de Clausius – Clapeyron (equações 4.24 e 4.25) permite também a estimativa do valor da entalpia de adsorção, ΔH_{ads} , como coeficiente angular da reta de $\ln C_e$ e $x T^{-1}$, na condição q_e constante.

$$\frac{d \ln(C_e)}{dT} = \frac{\Delta H_{ads}}{RT^2} \quad (\text{Eq. 4.24})$$

$$\Delta H_{ads} = R \left. \frac{d \ln(C_e)}{d(1/T)} \right|_{q_e} \quad (\text{Eq. 4.25})$$

A concentração de equilíbrio (C_e) é obtida a partir das isothermas de adsorção, com um valor estabelecido para q_e e para cada temperatura. Caso ΔH_{ads} varie em função de q_e , assume-se que a superfície do adsorvente é heterogênea.

Valores negativos para ΔG_{ads} acompanhados de valores positivos para ΔS_{ads} indicam que o processo de adsorção é espontâneo e que o adsorbente tem afinidade pelo adsorbato. Além disso, valores positivos para ΔS_{ads} sugerem um aumento da entropia na interface sólido/líquido com mudanças estruturais no adsorbato e no adsorvente.

Estudo termodinâmico aplicado à adsorção de Cu^{2+} na superfície do bagaço de coco

A energia padrão de Gibbs da adsorção foi estimada empregando as equações 4.25-27. A Tabela 4.1 mostra os valores dos parâmetros termodinâmicos ΔG_{ads}° (J mol^{-1}), ΔH_{ads}° (kJ mol^{-1}), ΔS_{ads}° ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) para a adsorção do Cu^{2+} . O método I e o método II se referem tão somente à utilização, respectivamente, da constante K_L

(de Langmuir) e K_T (de Temkin) obtidas a partir das isotermas nas temperaturas de 301, 308, 313 e 318K.

$$\Delta G_{ads}^o = -RT \ln K_L \quad (\text{Eq. 4.26})$$

$$\Delta G_{ads}^o = -RT \ln K_T \quad (\text{Eq. 4.27})$$

$$\Delta G_{ads}^o = \Delta H_{ads}^o - T \Delta S_{ads}^o \quad (\text{Eq. 4.28})$$

O gráfico de $\ln K$ versus $1/T$ é uma linha reta, em que os coeficientes angular e linear fornecem os valores da ΔH_{ads}^o e da ΔS_{ads}^o (TICIANELLI; GONZALEZ, 1998; HAMDAOUI; NAFFRECHOUX, 2007), respectivamente.

Nas Figuras 4.1 e 4.2 podemos observar os gráficos de $\ln K$ versus $1/T$ (K^{-1}) empregados na determinação dos parâmetros termodinâmicos.

Empregando o método I, a energia livre de Gibbs de adsorção de Cu^{2+} foi -16,34 kJ/mol (301K); -18,00kJ/mol(308K), -19,06 kJ/mol (313K) e -22,44 kJ/mol(318K). Empregando o método II, o valor de ΔG_{ads}^o foi -22,14 kJ/mol em 301K, -25,25 kJ/mol(308K), -25,976 kJ/mol (313K) e -28,53 kJ/mol (318K), como visto na Tabela 4.1.

Na Tabela 4.1 observam-se que os valores da constante de Langmuir (K_L) aumentaram com o aumento da temperatura, confirmando a natureza endotérmica da adsorção. Verifica-se que as constantes de Tenkim (K_T) seguem a mesma tendência.

Tabela 4.1 - Parâmetros termodinâmicos para a adsorção do Cu^{2+} no bagaço de coco.

Adsorvente	T (K)	Método I			Método II		
		ΔG^o	ΔH^o	ΔS^o	ΔG^o	ΔH^o	ΔS^o
Bagaço de Coco	301	16,34			-22,14		
	308	18,00	86,20	0,34	-25,25	85,05	0,36
	313	19,06			-25,97		
	318	22,44			-28,53		

Fonte: Adaptado de (SOUSA NETO et al., 2011).

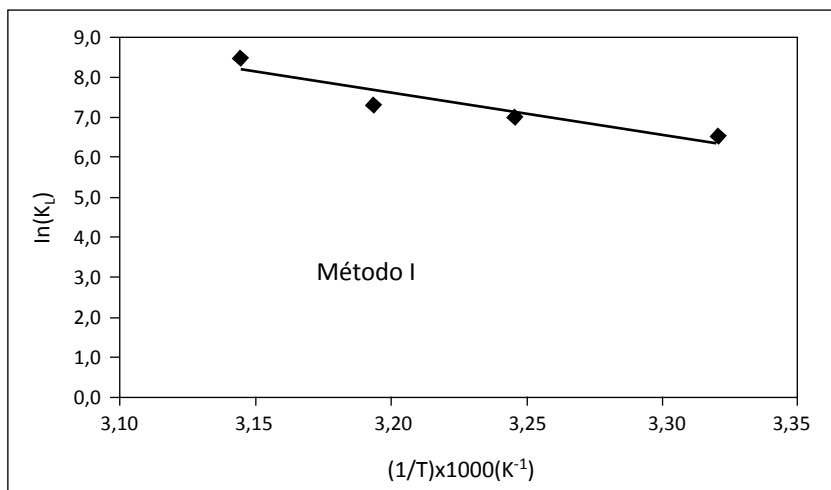


Figura 4.1 - Estudo termodinâmico método I: adsorção do íon Cu^{2+} no adsorvente bagaço de coco. Fonte: (SOUZA NETO et al., 2011).

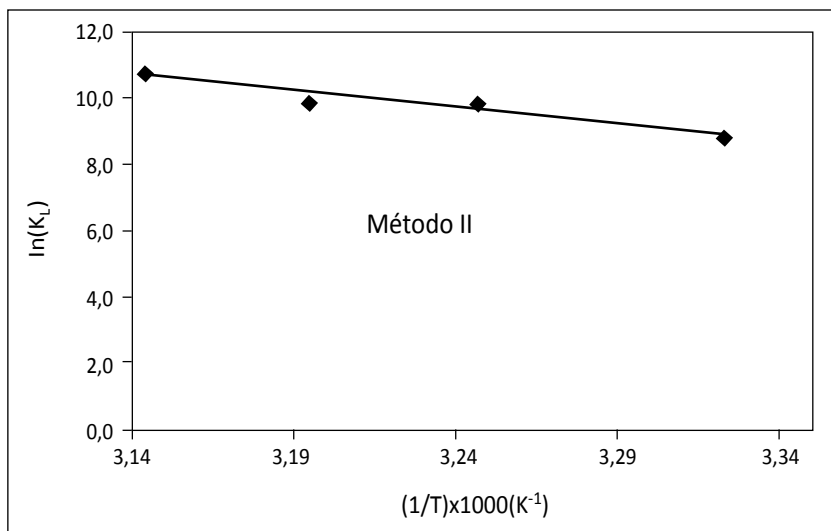


Figura 4.2 - Estudo termodinâmico método II: adsorção do íon Cu^{2+} no bagaço do coco. Fonte: (SOUZA NETO et al., 2011).

Equação de Arrhenius aplicada à adsorção

O químico sueco Arrhenius observou que o aumento da velocidade das reações químicas a partir do aumento da temperatura da reação pode usualmente ser expresso por:

$$k_n = k_o \cdot e^{\frac{-Ea}{RT}} \quad (\text{Eq. 4.29})$$

Onde:

k_n : constante de velocidade da reação de ordem n ;

Ea : energia de ativação, expressa em J mol^{-1} ;

R : constante dos gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$);

T : temperatura absoluta em Kelvin;

k_o : um fator pré-exponencial independente da temperatura.

Um grande número de reações e transformações, tanto químicas como não químicas, pode ser descrito pela equação de Arrhenius.

A equação de Arrhenius é útil porque expressa a relação quantitativa entre a temperatura, a energia de ativação e a constante de velocidade. Uma de suas principais aplicações é a determinação da energia de ativação de uma reação, partindo-se de dados cinéticos experimentais a diferentes temperaturas. A melhor maneira de efetuarmos esta determinação é graficamente. Se aplicarmos logaritmos naturais em ambos os membros de equação de Arrhenius obtemos:

$$\ln(k_n) = \ln(k_o) - \frac{Ea}{RT} \quad (\text{Eq.4.30})$$

Quando aplicado ao estudo de adsorção, o valor de k_n é obtido a partir dos estudos cinéticos de adsorção de primeira ou de segunda ordem, descritos no Capítulo 3.

Em processos de adsorção, o efeito da temperatura sobre o sistema afeta, principalmente, a constante de velocidade de adsorção. Um aumento na temperatura pode ocasionar aumento de energia ci-

nética e na mobilidade das espécies do adsorvato e ainda provocar um aumento na taxa de difusão intrapartícula do adsorvato (JIMENEZ; BOSCO; CARVALHO, 2004). Segundo (KHATTRI; SINGH, 1999), o aumento na temperatura pode afetar a solubilidade e o potencial químico do adsorvato. Desta forma, a alteração na temperatura de um processo conduz a uma mudança na capacidade de adsorção.

A temperatura possui dois efeitos importantes sobre o processo de adsorção. Um aumento da temperatura aumenta a taxa de difusão das moléculas do adsorvato em toda camada limite externa e interna nos poros da partícula do adsorvente, devido à diminuição na viscosidade da solução. Além disso, a variação da temperatura altera o estado de equilíbrio da adsorção para um determinado adsorvato (ATKINS, 1999).

Um aumento da temperatura pode produzir uma desobstrução de poros no interior da estrutura do adsorvente, permitindo a penetração de moléculas maiores do adsorvato (ATKINS, 1999).

A velocidade de vários processos físico-químicos aumenta consideravelmente com a temperatura; essa dependência é verificada na constante de velocidade de adsorção (McQUARRIE; SIMON, 1997). Através do acompanhamento da adsorção com o tempo, em diferentes temperaturas, são obtidas as constantes de velocidade de adsorção.

Estudo de remoção do corante têxtil turquesa remazol por guapé (*Eichornia crassipes*)

As diferentes partes da *Eichornia crassipes* (raiz, caule e folha) foram empregadas como bioadsorventes para remoção do corante têxtil turquesa remazol, em meio aquoso. As isotermas de adsorção foram obtidas em diferentes temperaturas, o que permitiu aos autores investigarem os parâmetros termodinâmicos envolvidos no processo. Dos modelos isotérmicos investigados (Freundlich, Langmuir, Sips e multicamadas), o modelo proposto por Sips foi o

que mais se adequou, nos estudos de simulação, aos dados experimentais (HOLANDA, 2010).

Na Figura 4.3 está ilustrado o gráfico de Van't Hoff para as biomassas do aguapé. Como pode ser observado, à exceção da raiz, as demais biomassas não apresentaram um comportamento linear. Por este motivo, os autores não puderam empregar a equação 4.4 para todos os casos. As constantes de equilíbrio de adsorção foram estimadas pelo emprego da equação 4.20, sendo o valor empregado de K_{eq} a média para cada isoterma (CESTARI et al., 2009).

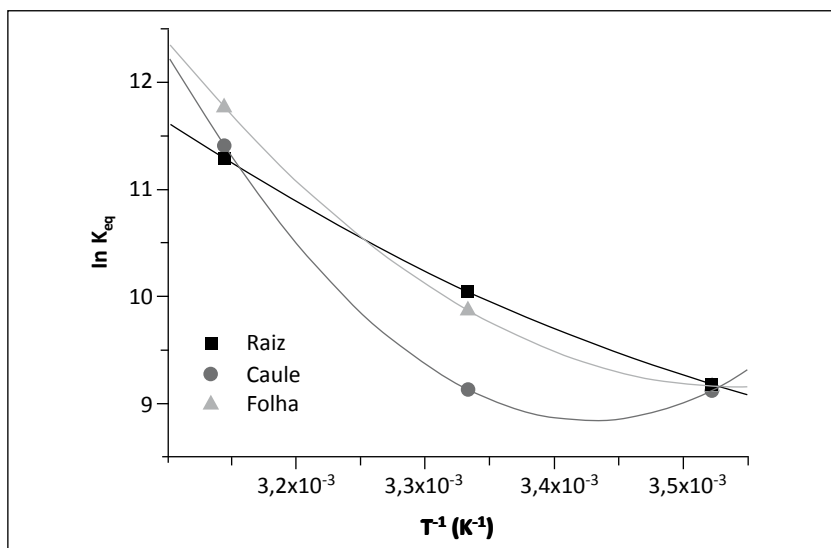


Figura 4.3 - Gráfico de Van't Hoff e regressão polinomial para biossorção do corante turquesa remazol, nas temperaturas de 10, 25 e 40 °C e em pH 2, para as biomassas do aguapé.

Fonte: (HOLANDA, 2010).

A razão $-\Delta H_{ads}/R$ foi determinada a partir da derivação (equação 4.3) de cada função de regressão individual. Desde modo, a partir dos valores da entalpia, as entropias de adsorção e as respectivas variações na energia de Gibbs foram determinadas (equação 4.2 e 4.5). Os resultados calculados pelos autores estão sumarizados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Parâmetros termodinâmicos em relação à bioissorção do turquesa remazol por biomassa de aguapé.

Biomassa do Aguapé	Corante turquesa remazol				
	T (K)	$K_{eq} \cdot 10^4$	ΔH_{ads}	ΔS_{ads}	ΔG_{ads}
Raiz	283	1,61	37,44	212,83	22,79
	298	4,69	67,27	315,16	26,65
	313	25,20	97,11	413,66	32,36
Caule	283	1,45	25,34	-9,88	22,54
	298	2,05	59,51	282,24	24,60
	313	16,50	144,36	561,10	31,26
Folha	283	1,52	20,57	152,74	22,66
	298	4,02	74,47	338,04	26,26
	313	32,00	128,36	515,48	32,98

Fonte: (HOLANDA, 2010).

A influência da temperatura nos parâmetros termodinâmicos pode ser melhor visualizada por meio de gráficos, como os apresentados a seguir:

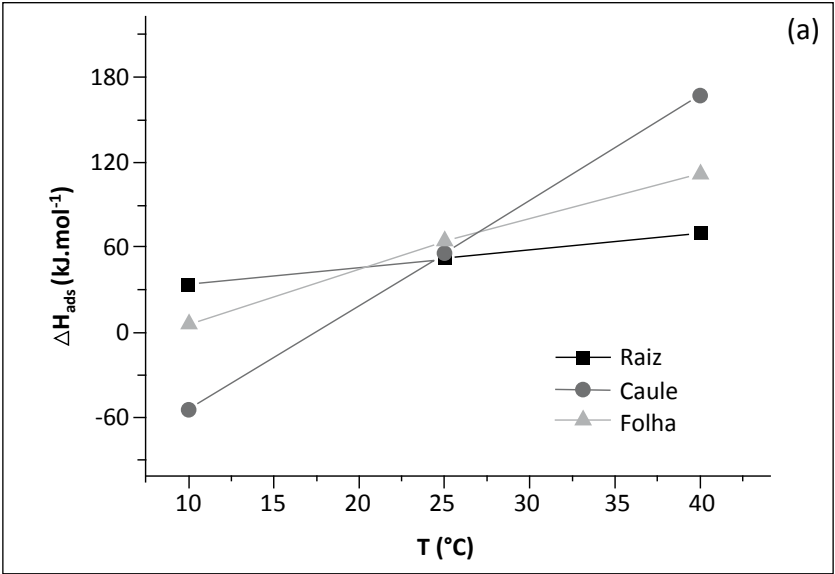


Figura 4.4a - Efeito da temperatura nos parâmetros termodinâmicos da bioissorção do corante turquesa remazol (a) entalpia.

Fonte: (HOLANDA, 2010).

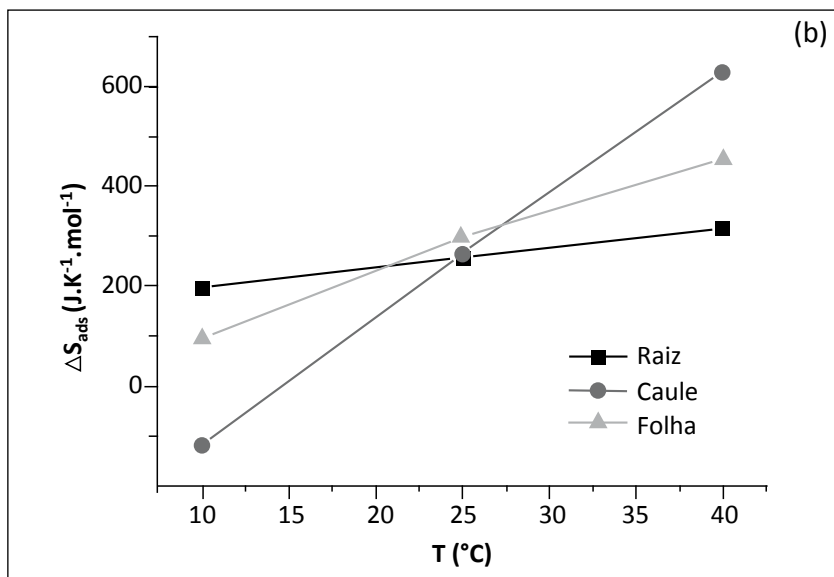


Figura 4.4b - Efeito da temperatura nos parâmetros termodinâmicos da biossorção do corante turquesa remazol (b) entropia.

Fonte: (HOLANDA, 2010).

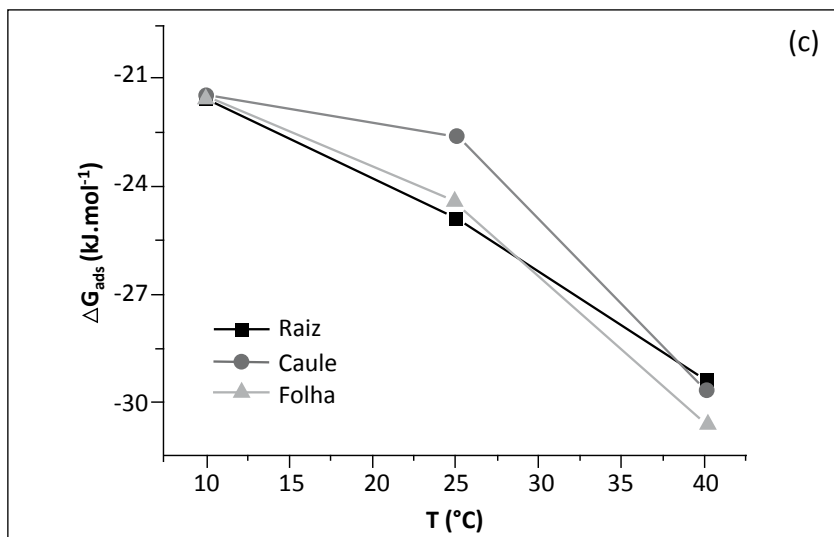


Figura 4.4c - Efeito da temperatura nos parâmetros termodinâmicos da biossorção do corante turquesa remazol (c) energia livre de adsorção.

Fonte: (HOLANDA, 2010).

A contribuição da entalpia relaciona-se com as interações (físicas e químicas) do sistema, sejam elas: adsorvente/solvente, adsorvato/solvente, adsorvente/adsorvato. Portanto, as atrações eletrostáticas, interações de natureza π , água de coordenação, pontes de hidrogênio e reações de troca iônica entre as moléculas do corante e estrutura dos adsorventes, são aqui consideradas.

Os valores estimados para as entropias mostram uma dependência direta com a temperatura. A entropia de adsorção evidencia as mudanças na organização estrutural e energética do sistema. O aumento no valor deste parâmetro geralmente é atribuído ao fato de as moléculas do solvente, as quais envolviam sítios ativos e adsorvato, ficarem mais livres no meio.

Os valores das energias de Gibbs indicam que, para todos os casos, o fenômeno foi espontâneo, portanto, exergônico. Como os processos adsorptivos foram de natureza endotérmica, a força motriz da espontaneidade foi, portanto, a contribuição entrópica.

ADSORÇÃO EM LEITO FIXO

Giselle Santiago Cabral Raulino

Ari Clecius Alves de Lima

Carla Bastos Vidal

Diego de Quadros Melo

Ronaldo Ferreira do Nascimento

A escolha do sistema de operação de adsorção depende principalmente do volume de fluido a ser tratado e de sua continuidade e composição, assim como das condições de regeneração do adsorvente (GASPAR, 2003). As isotermas de adsorção têm sido utilizadas na triagem preliminar de um adsorvente, pois dão uma indicação da eficácia de adsorção para remoção de impurezas específicas, bem como a quantidade máxima que pode ser adsorvido por uma unidade particular. No entanto, esses experimentos realizados em batelada, são limitados ao tratamento de pequenos volumes de efluente, além de não fornecer dados para dimensão exata dos sistemas contínuos de tratamento (GASPAR, 2003; GUPTA et al., 1997; SOUSA et al., 2007). Acrescenta-se a própria inconveniência e os custos relativamente altos para o transporte contínuo das partículas sólidas quando se utiliza operações em estado estacionário, além de operar sem promover mudança na composição em qualquer ponto do sistema com o tempo.

Sistemas em leito fixo são frequentemente mais econômicos, e são amplamente aplicados em diversos campos, tais como descoloração de óleo vegetal e mineral e purificação de proteínas, e remoção de poluentes orgânicos de efluentes líquidos (TREYBAL, 1955).

No funcionamento prático dos processos de adsorção em larga escala, colunas de leito fixo de fluxo contínuo são frequentemente mais utilizadas (AKSU; GÖNEN, 2006). Esse tipo de sistema é uma das configurações mais eficazes para o tratamento de grandes volumes de efluentes e ciclos de adsorção-dessorção, permitindo um uso mais eficiente do adsorvente (SOUSA et al., 2007; LODEIRO; HERRERO; SARTRE DE VICENTE, 2006).

Dentre os vários adsorventes comerciais empregados em sistema de leito fixo, o carvão ativo tem especial interesse aplicativo. No ano de 2005, foram produzidas cerca de quase 10 milhões de toneladas de carvão vegetal, só no Brasil (DUBOC et al., 2007). A distribuição de tamanhos de poros e as atividades químicas superficiais dos diversos tipos de carvão são bastante dependentes de sua origem (coque de petróleo, carvão vegetal, carvão betuminoso, lignita, entre outros). O carvão ativo pode apresentar característica ácido/base, relacionado com a oxidação na sua superfície. Este caráter é dependente das condições de fabricação do carvão e da temperatura do processo de oxidação. Tal caráter é utilizado na adsorção de quantidades apreciáveis de bases ou ácidos. Basicamente, o processo de produção do carvão consiste de uma etapa de pirólise (modificação química do material), seguida de uma etapa de oxidação (aumentar o número de poros) (COONEY, 1999).

A compreensão do fenômeno de adsorção requer conhecimento prévio das características e das propriedades físico-químicas do material adsorvente. As propriedades físicas, no caso o carvão ativo, dependem de sua forma física. Na forma de pó, é mais utilizado quando o soluto encontra-se em fase líquida, ao passo que, na forma granular, é utilizado para adsorver o soluto em fase gasosa. Na forma de pó, as propriedades mais importantes são filtrabilidade

e densidade, enquanto na forma granular são a dureza e o tamanho das partículas. Consequentemente, as propriedades do carvão ativo influenciam a taxa e a capacidade de adsorção, sendo necessário levá-las em conta no desenvolvimento do sistema a ser empregado (SRIDHAR et al., 1994; HILL JÚNIOR, 1977).

Um sistema de leito fixo convencional é composto de uma coluna em que partículas do adsorvente, com características específicas, são colocadas em contato com a solução a ser tratada, como pode ser visto na Figura 5.1. O bombeamento através da coluna pode ser feito em uma vazão ascendente ou descendente (GASPAR, 2003). Em tal sistema, a concentração do adsorvato nas fases líquida e sólida varia no espaço e no tempo (AKSU; GÖNEN, 2006). Inicialmente, a concentração do adsorvato efluente à coluna é baixa, uma vez que o adsorvente pode, efetivamente, reter os compostos (adsorvatos) que entram na coluna. A concentração da solução efluente à coluna aumenta, à medida que o adsorvente retém o adsorvato, até que, no ponto de saturação deste adsorvente, a concentração efluente se iguala à do afluente a coluna (GASPAR, 2003).

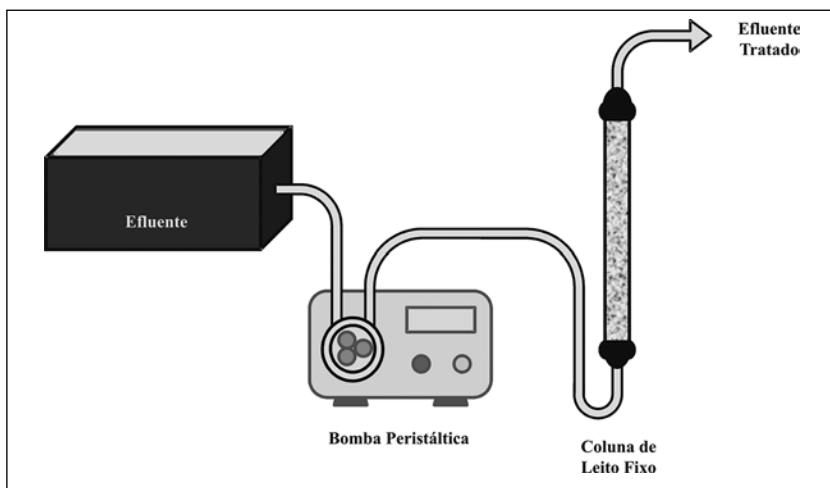


Figura 5.1 - Esquema de um sistema de adsorção em coluna de leito fixo.

Fonte: Elaborada pelos autores.

O comportamento dinâmico e a eficiência de uma coluna de leito fixo são descritos em termos da concentração efluente/afluente *versus* tempo ou volume de líquido tratado, ou seja, a curva de ruptura, também denominada “breakthrough”. O tempo de avanço e a forma da curva de ruptura são características muito importantes para determinar o funcionamento e a dinâmica de uma coluna de adsorção (SOUSA et al., 2007; AKSU; GÖNEN, 2006). Numa curva de ruptura ideal pressupõe-se que a remoção do adsorvato é completa nos estágios iniciais de operação. Geralmente, o ponto de ruptura, designado por C_b , é escolhido como sendo o ponto em que a concentração do adsorvato efluente à coluna é de 5 %. Esse ponto também pode ser determinado pela concentração máxima permitida na legislação de um determinado poluente em determinado efluente. Por exemplo, a resolução CONAMA 430/2011 (BRASIL, 2011) estabelece que a concentração máxima de cobre em um efluente é de 1 mg L^{-1} . Assim, um efluente cuja concentração de cobre antes do tratamento seja de 100 mg L^{-1} exigirá que o ponto de ruptura, caso este efluente seja tratado por uma coluna de leito fixo contendo material adsorvente, seja 1% da concentração inicial, coincidindo com a concentração de 1 mg L^{-1} . Da mesma forma, é escolhida para o ponto de exaustão, C_x , uma concentração em torno de 90% de C_0 . A quantidade de massa total efluente, passando por unidade de secção transversal até o ponto de ruptura e a natureza da curva de ruptura entre os valores de V_b (correspondente a C_b) e V_x (correspondente a C_x), são importantes para a concepção de um adsorvedor de leito fixo (GUPTA, et al., 1997).

Parâmetros tais como a taxa real, o mecanismo do processo de adsorção, a natureza do equilíbrio de adsorção, a velocidade do fluido, a concentração de soluto na alimentação e a altura do leito de adsorvente contribuem para a forma da curva de ruptura. Usualmente, o parâmetro tempo de ruptura (breakthrough time) diminui com o decréscimo da altura do leito, com o aumento do tamanho da partícula do adsorvente, com o aumento da velocidade do fluido através

do leite e com o aumento da concentração inicial do soluto na alimentação (AKSU; GÖNEN, 2006; VIJAYARAGHAVAN et al., 2005; SOUSA et al., 2010; MUHAMAD; DOAN; LOHI, 2010; SRIVASTAVA et al., 2008).

A suposição de uma zona de adsorção fornece a base de um simples projeto que permite realizar aumento de escala (scale-up) de experimentos de pequena escala em laboratório. A zona de transferência de massa é definida no item seguinte com base na Figura 5.2.

Zona de transferência de massa

O desempenho de uma coluna está bastante relacionado com o comprimento e com a forma da zona de transferência de massa (ZTM) que se desenvolve na coluna durante a adsorção. A ZTM pode ser considerada como uma região dentro da coluna em que a concentração do sorvato varia de 90% a 5% do seu valor de alimentação, ou seja, ela se desenvolve entre a seção da coluna que está saturada e a seção que ainda contém adsorvente não saturado. Esta é a região onde a maior parte da transferência de massa ocorre.

No início do processo, o adsorvente é atingido com uma alta concentração de sorvato. Teoricamente, essa seria a região de maior transferência de massa, e a ZTM seria linear, desencadeando na imediata elevação na concentração efluente até o valor da concentração afluyente à coluna, como pode ser visto na Figura 5.2. Contudo, em um sistema real, leva um tempo para que a ZTM se estabeleça. Isso se deve à resistência à transferência de massa existente, devido ao filme líquido situado nas vizinhanças da partícula, a vazão do líquido, a temperatura, dentre outros fatores (NAJA; VOLESKY, 2006). Assim, a configuração da ZTM assume outro perfil, como pode ser visto na Figura 5.2, para um caso real, variando também de acordo com as situações descritas acima.

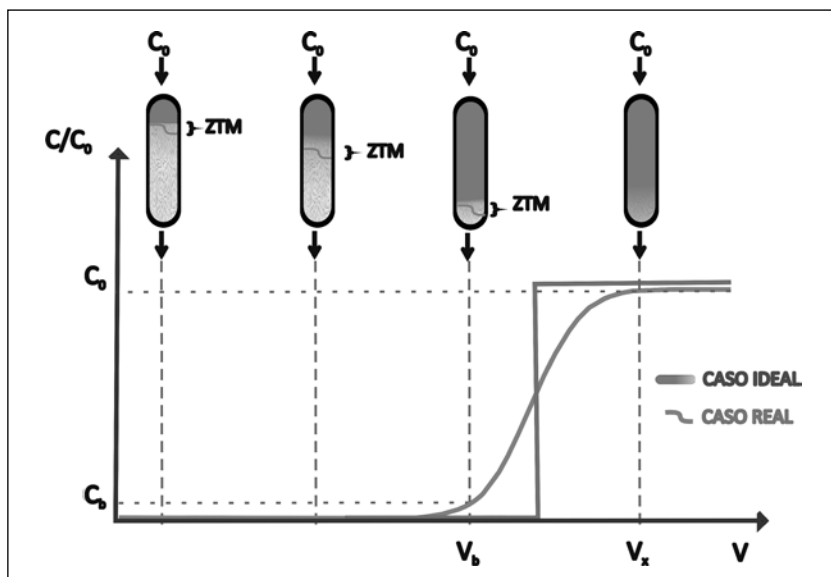


Figura 5.2 - Representação esquemática da zona de transferência de massa em coluna de leito fixo. Fonte: Elaborada pelos autores.

Esta zona de saturação parcial se move através da coluna na direção do fluxo a determinada velocidade, que é predominantemente determinada pela carga de sorvato, a capacidade adsorvente e a taxa de alimentação da coluna. Quando a ZTM atinge o final da coluna, a concentração de sorvato no efluente começa a aumentar gradualmente. A coluna está operacional até que a ZTM chega ao final da coluna e o efluente é praticamente sorvato livre. No final, a curva de ruptura reflete a forma da ZTM. Quanto mais aberta é o formato da curva, maior é a resistência à transferência de massa. A curva torna-se mais fechada, à medida que a resistência à transferência de massa diminui. Quanto menor esta região, mais próximo da idealidade o sistema se encontra, maior o tempo de serviço da coluna durante o estágio de alimentação e mais completa é a dessorção do adsorvato (Figura 5.2).

Após o uso, a coluna passa por um processo de dessorção dos compostos, através de lavagens com soluções eluentes (agente com-

petidor), podendo então ser reutilizada, para um novo ciclo de adsorção. O objetivo do estudo de dessorção é retirar o adsorvato retido com o menor volume de solução eluente até obter a máxima concentração possível, sem destruir a capacidade do adsorvente, tornando-o reutilizável em vários ciclos de retenção/dessorção (GASPAR, 2003).

No estudo de colunas de adsorção, alguns parâmetros operacionais, que descrevem o comportamento da curva de ruptura, consequentemente da zona de transferência de massa, podem ser obidos a partir dos dados experimentais. Esses parâmetros operacionais são úteis no desenvolvimento de uma coluna de leito fixo para o tratamento de adsorvatos de concentração conhecida. Uma descrição detalhada desses parâmetros é dada a seguir.

Densidade aparente (ρ_{ap}) e de empacotamento (ρ_E)

A densidade aparente é a relação de massa por unidade de volume do adsorvente no leito e é determinada pelo método ASTM D2854 (American Society for Testing and Materials). A partir da densidade aparente, pode-se calcular o volume aparente (V_{ap}) para uma determinada massa (GABAI, 2000).

Posteriormente, determina-se a densidade de empacotamento do leito (ρ_E), representada por:

$$\rho_E = \frac{M_L}{V_L} \quad (\text{Eq. 5.1})$$

Onde:

M_L : massa total do leito de partículas dentro da coluna;

V_L : volume total (interno) da coluna vazia.

A partir do valor de ρ_E determina-se a porosidade do leito, que representa a fração de espaços vazios dentro da coluna preenchida com o adsorvente que pode ser expressa por:

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_E}{\rho_{ap}} = \frac{V_L - V_{ap}}{V_L} \quad (\text{Eq. 5.2})$$

Onde:

ρ_E : densidade de empacotamento;

ρ_{ap} : densidade aparente;

V_L : volume total interno da coluna vazia;

V_{ap} : volume total de partículas do leito (volume aparente).

Tempo para o estabelecimento da ZTM (t_x)

A porção compreendida entre C_x (ponto de exaustão) e C_b (ponto de ruptura) é conhecida como zona de transferência de massa (ZTM). O tempo total para o estabelecimento da ZTM é dado pela equação 5.3 (GUPTA et al., 1997; KUNDU; GUPTA, 2005):

$$t_x = \frac{V_x}{F_m} \quad (\text{Eq. 5.3})$$

Onde:

t_x : tempo total para o estabelecimento da ZTM (min);

F_m : fluxo volumétrico (ml min^{-1});

V_x : volume de exaustão (ml).

Tempo necessário para mover a ZAP na coluna (t_δ)

O tempo necessário para movimentar a ZTM ao longo da coluna é dado pela equação 5.4 (GUPTA, et al., 1997; KUNDU; GUPTA, 2005; GUPTA; SRIVASTAVA; TYAGI, 2000):

$$t_\delta = \frac{V_x - V_b}{F_m} \quad (\text{Eq. 5.4})$$

Onde:

t_δ : tempo necessário para mover a ZTM na coluna (min.);

V_x : volume de exaustão (mL);

V_b : volume de ruptura (mL);

F_m : fluxo volumétrico (mL min^{-1}).

Razão de profundidade do leito do adsorvente

A razão de profundidade (comprimento) do leito do adsorvente pelo tempo (U) é dado pela equação 5.5 (GUPTA et al., 1997; KUNDU; GUPTA, 2005; GUPTA; SRIVASTAVA; TYAGI, 2000):

$$U = \frac{\delta}{D} = \left(\frac{t_{\delta}}{t_x - t_f} \right) \quad (\text{Eq. 5.5})$$

Onde:

δ : comprimento da ZTM (cm);

D: profundidade do leito (cm);

t_f : tempo para a formação da ZTM, desde o ponto de ruptura até o ponto de exaustão.

Tempo necessário para formação inicial da ZTM (t_f)

O tempo necessário para a formação da ZTM é dado pela equação 5.6 (GUPTA et al., 1997; KUNDU; GUPTA, 2005; GUPTA; SRIVASTAVA; TYAGI, 2000):

$$t_f = (1 - F)t_{\delta} \quad (\text{Eq. 5.6})$$

Onde:

F: capacidade fracional do adsorvente na zona de adsorção em continuar removendo soluto após o ponto de ruptura.

A capacidade fracional do adsorvente é dada pela equação 5.7 (GUPTA et al., 1997; KUNDU e GUPTA, 2005; GUPTA, SRIVASTAVA e TYAGI, 2000):

$$F = \int_{V_b}^V \frac{(C_0 - C).d_v}{C_0(V_x - V_b)} \quad (\text{Eq. 5.7})$$

Percentual de saturação da coluna

O percentual de saturação da coluna é obtido pela equação 5.8 (GUPTA et al., 1997; KUNDU; GUPTA, 2005; GUPTA; SRIVASTAVA; TYAGI, 2000):

$$\%S = \left[1 + \left(\frac{\delta (F-1)}{D} \right) \right] * 100 \quad (\text{Eq. 5.8})$$

Capacidade de remoção da coluna

A capacidade máxima de remoção dos metais na coluna é dada pela equação 5.9 (LODEIRO; HERRERO; SARTRE DE VICENTE, 2006):

$$Q = \frac{C_0 * F_m}{m_s} \int_{t=0}^{t=x} \left(1 - \frac{C}{C_0} \right) dt \quad (\text{Eq. 5.9})$$

Onde:

Q: capacidade máxima de adsorção na coluna (mgg⁻¹);

C₀: concentração inicial da solução;

C: concentração do metal num determinado volume;

m_s: massa de adsorvente em gramas (g);

F_m: fluxo volumétrico em (L min⁻¹);

T: tempo (min.).

Para exemplificar uma situação em escala de laboratório, vamos aplicar alguns dos parâmetros acima em um sistema de efluente sintético. A Figura 5.3 mostra três curvas de ruptura de um sistema de adsorção em que uma solução contém os três íons metálicos Cu²⁺, Ni²⁺ e Zn²⁺ na concentração de 200 mg L⁻¹ (C₀), usando como adsorvente a casca de coco verde lavado com água em uma coluna de 100 cm de comprimento (D), 6,2 cm de diâmetro e vazão de 200 mL min⁻¹ (F_m). A carga hidráulica (relação entre a vazão e a área da seção transversal) calculada foi de 6,6 mL min⁻¹ cm⁻² e o

tempo de detenção hidráulica (relação entre volume do reator e a vazão) foi de 15 min.

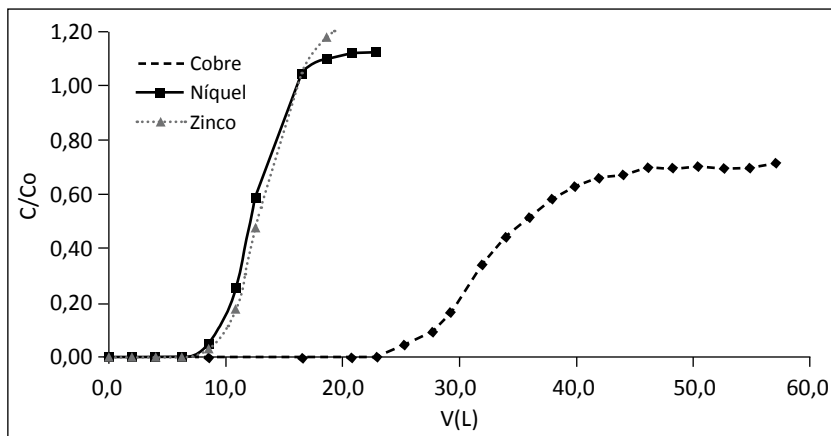


Figura 5.3 - Curva de ruptura dos íons metálicos Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} . Condições: vazão volumétrica: 200 ml min⁻¹, solução multielementar $C_0 \approx 200$ mgL⁻¹, pH = 4,8, altura de leito = 100 cm e temperatura ambiente (28 ± 2 °C).

Fonte: (RAULINO, 2011).

A partir dos dados obtidos da Figura 5.3, foram obtidos os parâmetros relacionados com a ZTM descritos na Tabela 5.1. Para fins didáticos, foram acrescentados à Tabela 5.1 os valores de volume de ruptura e exaustão, vazão volumétrica, comprimento da coluna e concentração inicial dos íons presentes. Pode-se usar a Tabela 5.1 como exemplo para montar uma planilha eletrônica (utilizando os softwares excel, origin etc). Podemos observar pelos resultados que o tempo total para o estabelecimento da zona de adsorção primária (t_x) foi máxima para o cobre e mínima para o zinco. O tempo necessário para movimentar a zona de adsorção ao longo da coluna (t_δ) encontra-se entre 24 – 223 min. O tempo para formação da zona de adsorção primária (t_p) situa-se entre 9 – 80 min. Até o ponto em que a concentração efluente é aproximadamente metade da afluenta ($C/C_0 = 0,5$) a coluna ainda não está saturada, apresentando percentuais de 70 – 84 % de saturação.

Tabela 5.1 - Parâmetros t_x , t_f , t_δ , F , δ e o percentual de saturação da coluna para uma solução multielementar.

	Dados				$C/C_0 = 0,5$				Parâmetros				
íon	V_x (L)	V_b (L)	$F_m(L)$ min^{-1}	D (cm)	C_0 (mg L^{-1})	C (mg L^{-1})	V (L)	t_x (min)	t_δ (min)	f	t_f (min)	δ (cm)	% SAT
Cu^{2+}	70,0	25,3	0,200	100,0	195,65	100,59	36,0	350,0	223,5	0,494	113,0	94,3	52,3
Ni^{2+}	14,6	8,6	0,200	100,0	217,52	127,26	12,6	73,0	30,0	0,220	23,4	60,5	52,8
Zn^{2+}	13,9	9,0	0,200	100,0	181,71	87,45	12,6	69,5	24,5	0,225	19,0	48,5	62,4

Fonte: Adaptado de Raulino (2011).

Resultados dos estudos realizados por Sousa et al., (2010), utilizando também o pó da casca de coco verde tratado com NaOH 0,1 mol L^{-1} como adsorvente em uma coluna de 10cm de comprimento, 1,1 cm de diâmetro e vazão de 2,0 ml min^{-1} para a remoção dos íons metálicos Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} em solução multielementar na concentração de 100 mg L^{-1} , envolvendo os parâmetros supracitados, são mostrados na Tabela 5.2. Observa-se que o valor da carga hidráulica é de 2,11 ml min^{-1} cm^{-2} e o tempo de detenção hidráulica de 9,98 min. Os resultados obtidos revelaram que o tempo total para o estabelecimento da zona de adsorção primária (t_x) é máximo para o Pb^{+2} (135 min) e mínimo para Ni^{+2} (40 min), enquanto que os tempos de Cu^{+2} , Zn^{+2} e Cd^{+2} situam-se entre estes valores. O tempo necessário para movimentar a zona de adsorção ao longo da coluna (t_δ) encontra-se entre 20-80 min. O tempo para formação da zona de adsorção primária (t_f) situa-se entre 12-40 min. A capacidade fracional da coluna (f), na zona de adsorção no momento do “break-point”, de continuar removendo soluto da solução é 0,500; 0,316; 0,500; 0,394 e 0,500 para Pb^{+2} , Ni^{+2} , Cd^{+2} , Zn^{+2} e Cu^{+2} respectivamente. As percentagens de saturação observadas seguiram a ordem: $\text{Pb}^{+2} > \text{Cd}^{+2} > \text{Cu}^{+2} > \text{Zn}^{+2} > \text{Ni}^{+2}$.

Tabela 5.2 - Parâmetros t_x , t_f , t_δ , F , δ e o percentual de saturação da coluna de acordo com Sousa et al. (2010).

Íon	Parâmetros					
	t_x (min)	t_δ (min)	f	t_f (min)	δ (cm)	% SAT
Cu²⁺	125,0	80,0	0,500	40,0	9,4	53,0
Ni²⁺	40,0	20,0	0,320	13,7	7,6	48,1
Zn²⁺	45,0	25,0	0,390	15,2	8,4	40,2
Cd²⁺	45,0	25,0	0,500	12,49	7,68	61,60
Pb²⁺	135,0	60,0	0,500	30,00	5,37	52,95

Fonte: Adaptado de Sousa et al. (2010).

Modelagem para o design de colunas de leito fixo

Os dados coletados em escala de laboratório ou testes em planta piloto servem como base para o design de colunas em grande escala de leitos-fixos adsorvedores. Existem duas aproximações diferentes para esse propósito. Na primeira, escolhe-se um modelo teórico apropriado para o cálculo das curvas de ruptura, sendo requeridos parâmetros como coeficientes de transferência de massa e difusividade. Para isso, é necessário fazer uso de equações de balanço de massa do processo que está sendo estudado. Muitas vezes, porém, para que essas equações sejam resolvidas, é interessante o uso de programas de computador, devido à inviabilidade de fazê-las manualmente. Aqui daremos apenas uma breve introdução sobre balanço de massa para sistemas contínuos.

A segunda aproximação é quase totalmente empírica, em que experimentos em colunas de diferentes comprimentos (colunas em escala piloto) são realizados, fixando-se parâmetros como carga hidráulica, tamanho de partícula, concentração inicial etc. O uso de parâmetros cinéticos e de isotermas também pode ser utilizado, mas nem sempre será preciso. E por ser empírico, como o nome já diz, se baseia em estudos experimentais, sendo mais simples de ser realizado, porém mais moroso, assim digamos.

Equação de balanço de massa para colunas de leito fixo

No estudo de balanço de massa em sistemas contínuos, algumas considerações devem ser feitas. Assume-se que o sistema é isotérmico, não há efeito competição entre solutos nem variação na velocidade axial do líquido na direção radial. A variação na velocidade depois do soluto adsorvido, o efeito de canalização nas paredes da coluna (desde que a razão tamanho de partícula/diâmetro da coluna seja acima de 20) e a variação na velocidade intersticial são negligenciáveis (LODEIRO; HERRERO; SARTRE DE VICENTE, 2006):

A equação do balanço de massa para um soluto em uma coluna de leito fixo é obtida considerando-se uma pequena variação no comprimento ΔZ que possui uma área da seção transversal igual a S , como na Figura 5.4:

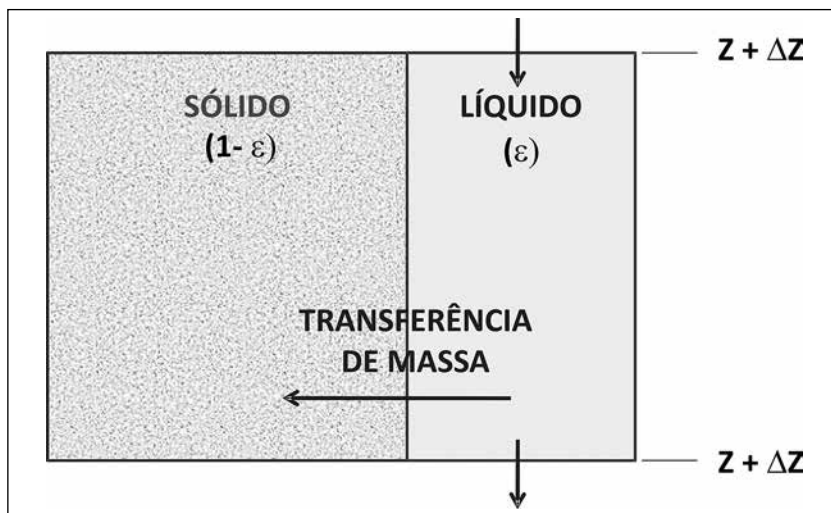


Figura 5.4 - Diagrama esquemático de uma seção de um leito adsorvedor.

Fonte: Adaptado de Cooney (1999).

Onde ε é a fração vazia do leito ou interstícios e Z a distância axial da coordenada.

O balanço de massa no soluto ao longo da secção pode ser expresso como:

$$\begin{array}{rcccl} \text{TAXA DO} & & \text{TAXA DO} & & \text{RAZÃO DE} \\ \text{SOLUTO QUE} & - & \text{SOLUTO} & = & \text{ACUMULAÇÃO} \\ \text{ENTRA/FLUXO} & & \text{QUE SAI/} & & \text{DO SOLUTO NA} \\ & & \text{FLUXO} & & \text{FASE FLUIDA E NA} \\ & & & & \text{FASE SÓLIDA} \end{array}$$

Substituindo por termos de uma equação, temos:

$$\epsilon v S (C)_Z - \epsilon v S (C)_{Z+\Delta Z} = \epsilon S \Delta Z \left(\frac{\partial C}{\partial t} \right)_Z + (1 - \epsilon) S \Delta Z \left(\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} \right)_Z \quad (\text{Eq. 5.10})$$

Onde:

t: tempo;

C: concentração do soluto na fase fluida (expressa em massa ou moles de soluto por unidade de volume da fase fluida);

\bar{q} : média da concentração do soluto na fase sólida (expressa em massa ou moles de soluto por unidade de volume da fase sólida);

v : velocidade axial média do fluido nos interstícios.

Se considerarmos Q como fluxo ou vazão volumétrica e S a área da secção transversal do leito, então Q, S e v podem ser relacionados pela equação $Q = \epsilon v S$.

Dividindo a equação 5.10 por $\epsilon S \Delta Z$ e rearranjando:

$$v \left[\frac{(C)_{Z+\Delta Z} - (C)_Z}{\Delta Z} \right] + \left(\frac{\partial C}{\partial t} \right)_Z + \frac{(1-\epsilon)}{\epsilon} \left(\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} \right)_Z = 0 \quad (\text{Eq. 5.11})$$

Se tomarmos o limite de $\Delta Z \rightarrow 0$, a fim de encurtar a coluna a um ponto diferencial no espaço, o primeiro termo passará a ser simplesmente a derivada $v (\partial C / \partial Z)_t$. Nossa equação será, portanto:

$$v \left(\frac{\partial C}{\partial Z} \right)_t + \left(\frac{\partial C}{\partial t} \right)_Z + \left(\frac{1-\epsilon}{\epsilon} \right) \left(\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} \right)_Z = 0 \quad (\text{Eq. 5.12})$$

Essa equação pode ser usada para descrever o comportamento de um soluto em um adsorvente, mostrando como a concentração do soluto na fase fluida e sólida varia com o tempo e posição.

Modelos empíricos

Tempo de contato do leito vazio (Empty Bed Contact Time – EBCT)

Em alguns sistemas de escala real, um comportamento padrão não é observado; a curva de ruptura dependerá da profundidade do leito adsorvente. Essa dependência pode ser determinada realizando-se experimentos em coluna em escala piloto, na mesma vazão, variando-se as profundidades (ou alturas) do leito adsorvente. Em seguida, determinam-se os tempos de ruptura de cada curva, obtidos a partir da concentração de ruptura que deve ser a mesma para todas as curvas de ruptura. O tempo de contato do leito vazio (EBCT) é a medida de quanto tempo uma parcela do fluido permanece na coluna, baseando-se no fato de que a coluna não contém material adsorvente. O EBCT é dado pela equação 5.13:

$$EBCT (min) = \frac{V_L}{H \times A_{sec}} \quad (Eq. 5.13)$$

Onde:

V_L : volume total interno da coluna vazia (ml);

H : carga hidráulica ($ml \text{ min}^{-1} cm^{-2}$);

A_{sec} : área da seção transversal (cm^2).

Outro parâmetro importante é a taxa de uso do adsorvente (UR), que é dado pela razão entre a massa do adsorvente na coluna e o volume de solução tratada no ponto de ruptura.

$$UR = \frac{M_L}{V_b} \quad (Eq. 5.14)$$

Onde:

M_L : massa de material adsorvente dentro da coluna (g);

V_b : volume de solução tratada no ponto de ruptura (L).

Esse parâmetro é de grande importância prática, pois mostra quanto de adsorvente vai ser gasto para tratar certo volume de efluente.

Srivastava et al. (2008), realizando estudos em coluna para a remoção de fenol, usou, como adsorvente, cinza de bagaço (BFA). Os efeitos de comprimento do leito adsorvente (Z) (40-90 cm), vazão volumétrica (Q) (01-0,04 dm³min⁻¹), diâmetro do leito (D) (2-4 cm), e a concentração inicial (C_0) (50-500 mgdm⁻³) foram investigados com um pH afluente de 6,5. Aos dados obtidos foram aplicados à vários modelos, dentre eles o EBCT. Os resultados são expressos na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 - Comparação do desempenho do leito fixo preenchido com BFA para adsorção de fenol sob diferentes condições.

C_0 (mg dm ⁻³)	Q (dm ³ min ⁻¹)	D (cm)	Z (cm)	EBCT (min)	T_b (min)	V_b (dm ³)	U_r (g dm ⁻³)
100	0,01	2,54	40	19,64	115,39	1,15	46,05
100	0,01	2,54	60	29,46	216,96	2,17	36,73
100	0,01	2,54	75	36,83	496,41	4,96	20,07
100	0,01	2,54	90	44,19	652,11	6,52	18,33
100	0,01	2,54	60	29,46	216,96	2,17	36,73
100	0,02	2,54	60	15,21	166,35	3,33	24,73
100	0,03	2,54	60	9,82	71,05	2,13	37,39
100	0,04	2,54	60	7,37	13,55	0,54	147,04
100	0,02	2,00	60	6,29	59,91	1,2	28,38
100	0,02	2,54	60	15,21	166,35	3,33	24,73
100	0,02	4,00	60	47,14	691,82	13,84	18,43
50	0,02	2,54	60	15,21	248,18	4,96	16,57
100	0,02	2,54	60	15,21	166,35	3,33	24,73
200	0,02	2,54	60	15,21	80,55	1,61	51,07
500	0,02	2,54	60	15,21	19,69	0,39	208,94

Fonte: Adaptado de Srivastava et al. (2008).

Na Figura 5.5 pode-se observar o gráfico de EBCT *versus* UR obtidos a partir dos resultados de Srivastava et al. (2008). É possível notar que, quanto maior o EBCT menor quantidade de adsorvente é necessário por unidade de volume tratado, resultando em uma constante, ou seja, por mais que se aumente o EBCT, a UR permanecerá constante. Geralmente, esse valor mínimo de UR é desejado em aplicações reais. Outros parâmetros também devem ser avaliados. Por exemplo, a vazão utilizada no estudo citado de $0,01 - 0,04 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ (cerca de $10 - 40 \text{ mL min}^{-1}$) torna um processo real muito dispendioso e difícil de ser realizado, tendo em conta que a vazão de um efluente real é da ordem de litros por minuto.

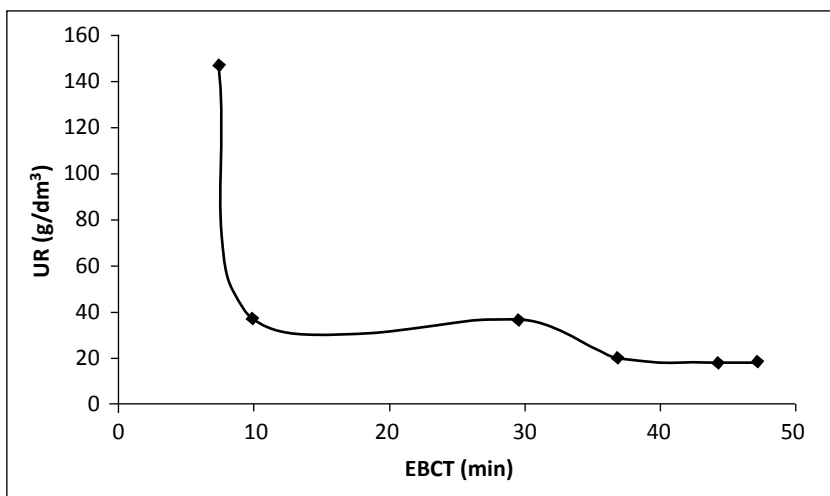


Figura 5.5 - Dependência da taxa de uso do adsorvente (UR) com o EBCT.

Fonte: Adaptado de Srivastava et al., (2008).

Modelo de Thomas

Este modelo pressupõe um comportamento do leito em fluxo contínuo e usa a isoterma de Langmuir para o equilíbrio e cinética de reação de segunda ordem reversível (THOMAS, 1944; THOMAS,

1948). É aplicável para condições de adsorção favoráveis e desfavoráveis. Tradicionalmente, este modelo é utilizado para determinar a capacidade máxima de adsorção de um adsorvente em sistemas contínuos. O modelo de Thomas é expresso pela equação 5.15 (VIJAYARAGHAVAN et al., 2005; SRIVASTAVA et al., 2008; YAN; VIRARAGHAVAN, 2001; AKSU; GÖNEN, 2004; SOUSA NETO et al., 2013).

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + e^{\left[\frac{K_t(q_0 m_s - C_0 V_e)}{F_m} \right]}} \quad (\text{Eq. 5.15})$$

Onde:

C: concentração do metal num determinado volume;

C_0 : concentração inicial da solução;

K_t : constante de Thomas;

q_0 : máxima concentração do soluto na fase sólida, ou seja, a capacidade máxima de adsorção;

m_s : massa de adsorvente em gramas (g);

F_m : fluxo volumétrico em ($L \text{ min}^{-1}$) e

V_e : volume efluente à coluna.

A forma linearizada da equação de Thomas assume o seguinte aspecto:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) = \frac{K_t q_0 m_s}{F_m} - K_t q_0 t \quad (\text{Eq. 5.16})$$

Onde:

$$t = \frac{V_e}{F_m}$$

A capacidade de adsorção do leito q_0 e o coeficiente K_t podem ser obtidos através do intercepto e do slope, respectivamente, de uma curva obtida plotando-se $\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right)$ contra t ou V_e do ponto de ruptura C_b até o ponto de exaustão C_x .

Aos dados de curva de ruptura de cobre de Sousa et al., (2010), o modelo de Thomas foi aplicado na forma não linear e linear de acordo com as equações 5.15 e 5.16, respectivamente. Um gráfico linear de $\ln[(C_0/C) - 1]$ versus V_e para os dados localizados entre $0,05 < C/C_0 < 0,90$ permitiram a determinação prévia da constante K_t e da capacidade de adsorção, q_0 . A análise de regressão não linear foi realizada e a soma dos quadrados dos erros (SSE) foi examinada para os dados experimentais. Os parâmetros K_t e q_0 foram determinados para os menores valores de erro pelo ajuste, usando o *solver* do Microsoft Excel®. Na Figura 5.6, pode ser visto o resultado do ajuste linear (Cu Thomas L) e não linear (Cu Thomas NL) aos dados experimentais. A análise de regressão não linear representou melhor os dados do que a linear, como pode ser visto na Tabela 5.4, devido ao menor erro observado. Já a capacidade de adsorção experimental ficou mais próxima da obtida pela análise de regressão linear.

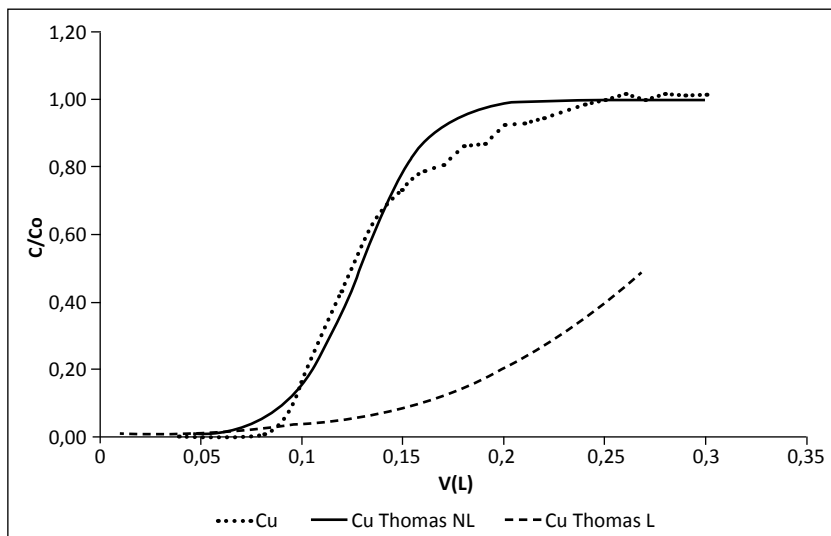


Figura 5.6 - Comparação das curvas de ruptura experimental e teórica obtida para o íon cobre em solução multielementar. (NL – não linear; L – linear).

Fonte: Adaptado de NASCIMENTO et al., (2010).

Tabela 5.4 - Parâmetros do modelo de Thomas obtidos por análise de regressão linear (L) e não linear (NL) para o íon cobre em solução multielementar.

Adsorvato	Vazão (mL min ⁻¹)	K _t (mL min ⁻¹ mg ⁻¹)		q ₀ (mg g ⁻¹)			SSE	
		L	NL	Teórico		Experimental	L	NL
				L	NL			
Cu ²⁺	2	0,326	1,0	21,960	10,430	20,260	134,027	0,07356

Fonte: Adaptado de Nascimento et al., (2010).

De posse dos valores de K_t e q₀ de cada adsorvato, é possível obter a massa total de adsorvente requerida para tratar um efluente em uma coluna, sob as mesmas condições, requerendo apenas a concentração de alimentação do adsorvato, a vazão diária e o volume de solução a ser tratada.

Tempo de Serviço versus Profundidade do leito
(Bed Depth-Service Time – BDST)

Os dados coletados a partir de testes de laboratório e planta-piloto servirão de base para o projeto de uma coluna de adsorção em leito fixo em larga escala. Entre os vários parâmetros, a profundidade do leito necessária para um tempo de adsorção específica (tempo de serviço) antes da regeneração do adsorvente é um importante parâmetro. O modelo (BDST), proposto por Bohart e Adams (1920), que correlaciona o tempo de serviço com a profundidade do leito pode ser usado para estimar a profundidade do leito necessária para um determinado tempo de serviço. Essa aproximação usa os dados de tempo de ruptura obtidos a partir de vários estudos de alturas (ou profundidades de leito).

O modelo proposto por Bohart e Adams é baseado na teoria da taxa de reação de superfície e pode ser representada por

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_b} - 1\right) = \ln(e^{kN_0(x/V)} - 1) - KC_0t \tag{Eq. 5.17}$$

Onde:

C_0 : concentração inicial do soluto (mgL^{-1});

C_b : concentração no ponto de ruptura (mgL^{-1});

K : constante da taxa de adsorção ($\text{Lmg}^{-1} \text{h}^{-1}$);

N_0 : capacidade de adsorção (mgL^{-1});

x : altura de leito da coluna (cm);

V : velocidade de fluxo linear (cm h^{-1});

t : tempo de serviço da coluna sob as condições acima (h)
(AYOGB; GUPTA; BHAKAT, 2007).

Pelo menos, nove testes individuais de coluna devem ser feitos para coletar dados suficientes e necessários para utilizar a abordagem de Bohart-Adams. Entretanto, (HUTCHINS, 1973 apud AYOGB; GUPTA; BHAKAT, 2007.) propôs uma relação linear ($t = a x + b$) entre o tempo de serviço e a profundidade do leito, onde se considerou:

$$e^{kN_0(x/V)} \gg 1 \quad (\text{Eq. 5.18})$$

Rearranjando, temos:

$$t = \frac{N_0}{C_0 V} x - \frac{1}{C_0 K} \ln \left(\frac{C_0}{C_b} - 1 \right) \quad (\text{Eq. 5.19})$$

Onde:

$$a = \text{coeficiente angular} = \frac{N_0}{C_0 V}$$

$$b = \text{coeficiente linear} = \frac{1}{C_0 K} \ln \left(\frac{C_0}{C_b} - 1 \right)$$

Um dos problemas deste modelo é que a capacidade adsorvente do leito muda quando a altura do leito é alterada (KO; LEE; PORTER, 2002). Ele também não prevê o comportamento do leito para sistemas multicomponente nos quais o efeito competição está presente.

Fazendo a aplicação do modelo BDST para o mesmo sistema da Figura 5.3, obtêm-se os gráficos da Figura 5.7, em que foram plotados os tempos de ruptura e exaustão para cada altura de leito para cada íon metálico. Aqui apenas duas alturas de leito foram realizadas e o modelo só foi aplicado para fins didáticos. Conforme cita a literatura (MUHAMAD; DOAN; LOHI, 2010; SRIVASTAVA et al., 2008), no mínimo três alturas de leito devem ser realizadas para aplicação do modelo e obtenção de dados confiáveis.

As equações relativas aos gráficos da Figura 5.7 e os valores de N_0 e K obtidos a partir dos mesmos são listadas na Tabela 5.5 abaixo:

Parâmetros da coluna:

- Diâmetro – 6,2 cm
- Altura – 100 ou 160 cm
- Área da secção transversal – 30,2 cm²
- Velocidade de fluxo linear – 397,2 cm h⁻¹

Tabela 5.5 - Equações relativas aos gráficos da Figura 5.6 e aos valores de N_0 e K obtidos a partir das mesmas.

Íon	5%	90%	N_0 (mg L ⁻¹)	K (L mg ⁻¹ h ⁻¹)
Cu²⁺	$y = 0,0283 x - 0,833$	$y = 0,0167 x + 3,033$	2198,7	- 0,018
Ni²⁺	$y = 0,005 x - 0,2$	$y = 0,0203 x + 0,9553$	431,9	+ 0,0674
Zn²⁺	$y = 0,0063 x - 0,0667$	$y = 0,007 x + 0,38$	454,7	- 0,28

Fonte: Adaptado de Raulino (2011).

Devido às linhas dos gráficos de 5 e 90% de saturação do leito para o íon zinco terem se apresentado praticamente paralelas, o cálculo da distância horizontal entre elas foi realizado da seguinte forma: obtêm-se os valores de x quando $y = 0$ e subtrai-se o valor de $x_{90\%}$ e $x_{5\%}$. Essa distância representa a altura da zona de troca ou da zona de transferência de massa e foi encontrado o valor de 43cm para esse íon, corroborando com o valor teórico encontrado na Tabela 5.1. Para os íons Cu^{2+} e Ni^{2+} os valores encontrados foram 211cm e 87cm, diferente dos resultados da Tabela 5.1. Isso pode ser devido às retas

não serem paralelas para estes dois metais, divergindo os resultados teóricos e experimentais. Neste caso, mais estudos de altura de leito deveriam ter sido realizados, como citado anteriormente.

É importante mencionar que, neste capítulo, foram descritos, de forma breve e resumida, os principais tópicos e modelos mais conhecidos e utilizados na literatura para adsorção em coluna de leito fixo. A literatura mostra ainda muitos outros modelos e estudos mais específicos e complexos de tratamento de efluentes em coluna. O que foi mostrado neste capítulo reflete as considerações básicas necessárias para um pesquisador dominar e aplicá-las no desenvolver de um trabalho acadêmico.

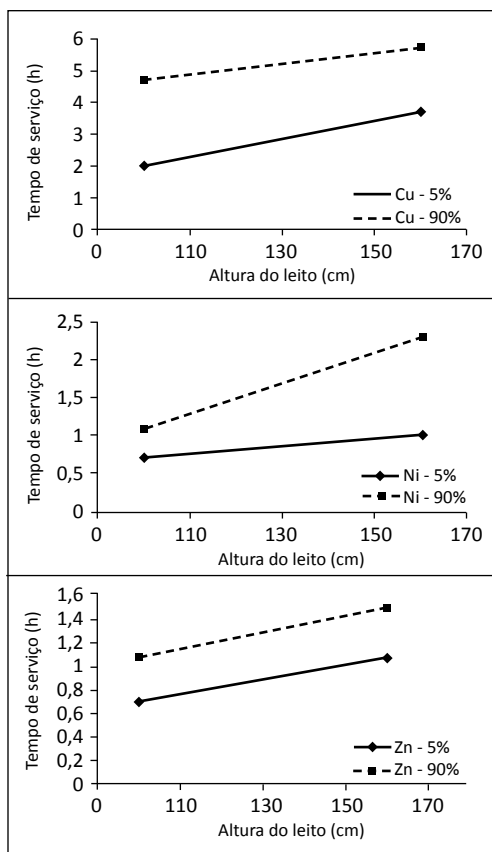


Figura 5.7 - Gráfico de BDST para os íons metálicos Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} nas concentrações de ruptura de 5 e 90%. Condições: vazão volumétrica = 200 mL min^{-1} , solução multielementar $\text{C}_0 \approx 200 \text{ mgL}^{-1}$, $\text{pH} = 4,8$, altura de leito = 100 e 160cm e temperatura ambiente ($28 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$).

Fonte: Adaptado de Raulino (2011).

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Giselle Santiago Cabral Raulino

Ari Clecius Alves de Lima

Carla Bastos Vidal

Diego de Quadros Melo

Ronaldo Ferreira do Nascimento

A aplicação de materiais adsorventes em processo de adsorção segue uma série de etapas dentre as quais podemos citar principalmente três:

Etapa 1 – Ensaios de laboratório: etapa de planejamento, síntese e condições operacionais que requerem uma menor quantidade de materiais adsorventes;

Etapa 2 – Ensaios em escala piloto: etapa que visa principalmente modelar as condições operacionais para um escalamento “scale up”;

Etapa 3 – Testes em escala real: etapa em que o material será testado em condições reais. Na maioria das vezes, os materiais desenvolvidos não chegam a este ponto devido a custos operacionais ou baixa capacidade de adsorção.

Estas etapas são apenas uma orientação para aqueles que desejam iniciar seus estudos com ensaios de adsorção. As etapas não

são necessariamente pré-requisitos umas das outras, podendo ser realizadas independentemente. A questão de seguir estas etapas está relacionada principalmente aos custos envolvidos em se iniciar um trabalho na etapa 2 ou 3. Trabalhar em escalas reduzidas de laboratório reduz os custos e os ajustes necessários são mais fáceis e rápidos de se realizar. Além disso, a etapa 1 provê informações importantes para o desenvolvimento das etapas 2 e 3, e também serve como base para modelagens em larga escala, como visto em capítulos anteriores (2, 3, 4 e 5). A descrição do conteúdo deste capítulo está centrada principalmente nas etapas 1 e 2.

Os experimentos em laboratório podem ser classificados basicamente em experimentos envolvendo batelada (banho finito) e coluna de leito fixo ou expandido. Nos ensaios em batelada, utiliza-se volume fixo de solução a ser tratada. A partir dos experimentos em batelada, relevantes informações de equilíbrio, cinética e termodinâmica são obtidas, as quais são fundamentais para descrição do processo de adsorção. Já nos experimentos em coluna, o volume tratado varia com o tempo. É um sistema dinâmico em que o material adsorvente está confinado em uma coluna com dimensões conhecidas, e por ela é bombeada a solução a ser tratada.

Neste capítulo veremos como são desenvolvidos os procedimentos experimentais de adsorção em batelada e leito fixo, assim como os possíveis problemas e soluções encontrados durante a realização dos experimentos de adsorção.

Ensaio de adsorção em batelada

Os experimentos em batelada são mais simples de serem desenvolvidos e podem ser obtidas importantes informações para um experimento em coluna ou até mesmo em escala piloto. A decisão de manter um modo de adsorção batelada ou coluna em uma escala industrial está associada ao volume a ser tratado e ao tempo de contato. Para grandes volumes e pequenos tempos de contato (hidráu-

lico) o sistema em coluna é mais adequado. Um sistema de agitação em batelada, para grandes volumes, causa um aumento demasiado nos custos de implementação. A Figura 6.1 apresenta exemplos de arranjos experimentais para experimentos em batelada:

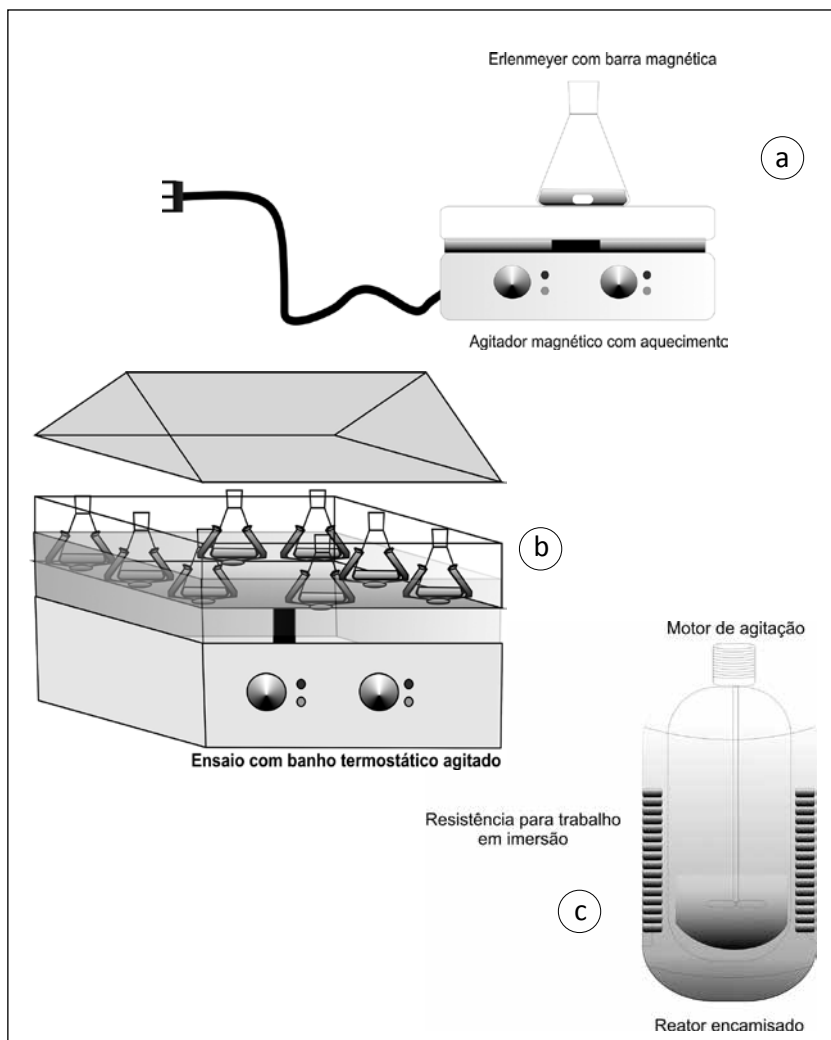


Figura 6.1 - Tipos de ensaio batelada: ensaio em agitador magnético (a), ensaio com banho termostático agitado (b), ensaio em reator batelada encamisado (c).

Fonte: Elaborada pelos autores.

- a) Sistema simples – faz-se o uso de poucos acessórios tais como um Erlenmeyer e um agitador magnético;
- b) Sistema completo – faz-se uso de um banho termostático agitado (a) ou um reator de batelada encamisado tipo (c) (VIDAL et al., 2011; MOURA et al., 2011; VIDAL et al., 2012; LIMA et al., 2012; MELO et al., 2013; SOUSA NETO et al., 2011).

As principais variáveis envolvidas nos processos em batelada são temperatura, massa do adsorvente, concentração do adsorbato e velocidade de agitação. Outras variáveis podem ser levadas em consideração, mas, na maioria das vezes, não são relevantes. No capítulo 7 de estatística, você verá como pode realizar a triagem de variáveis para ver quais, dentre as muitas que podem interferir no processo de adsorção, têm maior influência no sistema que está em estudo. O esquema da Figura 6.2 representa um ensaio de adsorção com 16 experimentos, sendo estudadas 4 variáveis. As variáveis escolhidas são temperatura (T1 e T2), concentração do adsorvente (C1 e C2), massa (M1 e M2) e velocidade de agitação (150RPM e 300RPM).

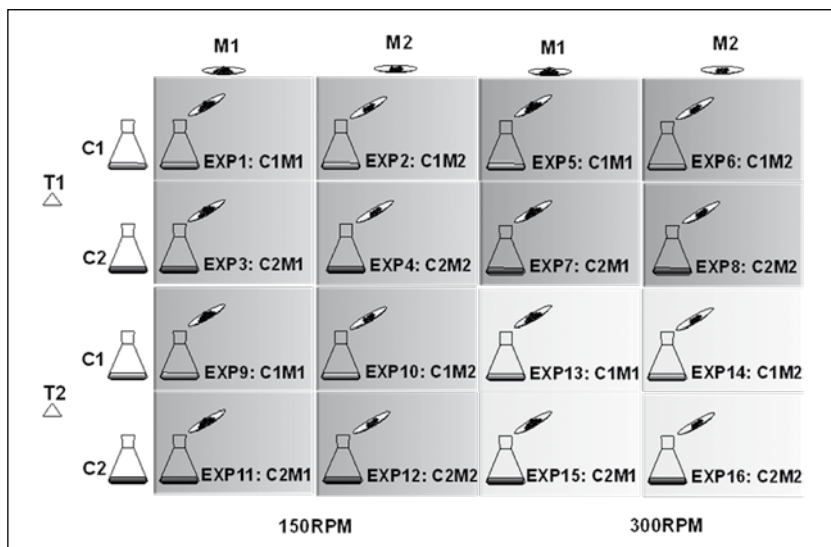


Figura 6.2 - Esquema de ensaios de adsorção em batelada.

Fonte: Elaborada pelos autores.

do adsorbato (M1 e M2) e agitação em rotações por minuto (150 RPM e 300 RPM). A partir da combinação do resultado dos ensaios, várias informações podem ser retiradas e inclusive como o processo de adsorção se comporta dentro dos limites que estão sendo abordados.

Experimentos de cinética de adsorção

A Figura 6.3 apresenta uma sequência com variáveis e possíveis informações que podem ser obtidas de experimentos de cinética. Para o quadro (a) podemos obter o tempo de equilíbrio e o percentual de remoção. Em (b), como visto anteriormente, podemos encontrar as taxas de reação, variando a concentração inicial do adsorbato

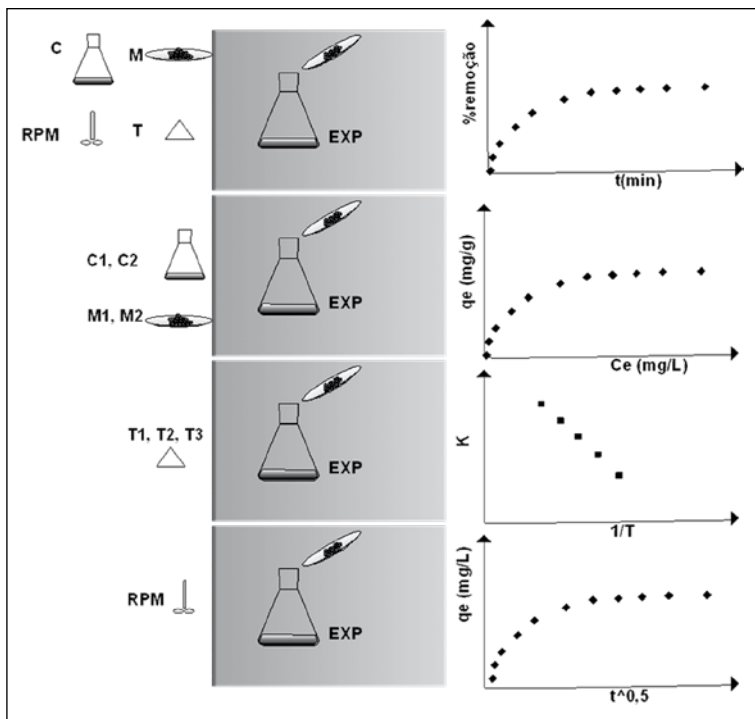


Figura 6.3 - Esquema 2 de experimentos de cinética de adsorção.

Fonte: Elaborada pelos autores.

(C) e mantendo a massa (M) fixa. Mantendo C fixo e variando M, através do experimento representado pelo quadro C e utilizando a equação de Arrhenius, é possível estimar a energia de ativação e os parâmetros termodinâmicos como energia livre de Gibbs, entalpia e entropia de adsorção. Com o ensaio realizado para o quadro D é possível verificar a influência da difusão através do filme. Os ensaios de cinética de adsorção são importantes para o dimensionamento de escala piloto e escala industrial.

Para a realização de experimentos de cinética faz-se o uso de frascos, de preferência fechados, contendo uma massa fixa de adsorvente. A esse frasco é adicionado um volume fixo de solução contendo o adsorvato numa determinada concentração. O pH e a rotação, ou velocidade de agitação, também devem ser otimizados e mantidos constantes. A partir do experimento pronto, é possível realizar a etapa seguinte de dois modos, que dependerão da técnica de análise a ser utilizada na determinação da concentração do analito (adsorvato).

No primeiro modo, o experimento é realizado em apenas um recipiente (para o caso de duplicata, dois recipientes) em que as alíquotas do sobrenadante são coletadas em intervalos de tempo predefinidos. Aqui se deve ter cuidado, pois, se o volume da alíquota for muito grande, o volume, ao final do experimento de cinética, será diferente do volume inicial. Por exemplo, se num experimento de cinética de adsorção de íons metálicos forem misturados 50mL de solução e 1g de adsorvente, será necessário, para ponto de coleta, no mínimo 4mL (sem diluição) para análise do íon metálico por espectrometria de absorção atômica com chama. Se forem escolhidos 10 intervalos de tempo, o volume final retirado será de 30mL e, ao final o experimento, será diferente do inicial, tornando inviável seguir esse modo de operação. No caso de um analito cuja quantificação seja feita por injeção direta em um sistema cromatográfico (ex. cromatografia gasosa), cuja ordem de volume para análise é de μL , torna-se viável essa possibilidade.

No segundo modo, será colocado um frasco para cada tempo de coleta. Assim, se forem escolhidos 10 tempos para o estudo de cinética, serão necessários 10 frascos. Por exemplo, para os tempos escolhidos de 10, 30, 60, 120, 180, 240, 300, 360, 420, 1140 min, o procedimento adotado é o que se segue. É colocado um frasco contendo a mesma massa de adsorvente e volume de solução, com determinada concentração de adsorvato. Em 10 min, realiza-se a coleta da alíquota do primeiro frasco. Em 30 min, no segundo frasco e assim por diante. Outro detalhe importante é que, se a cinética for muito rápida, deve-se escolher intervalos de tempos menores.

Experimento de isotermas de adsorção

Para realização de estudo de isotermas de adsorção, o procedimento será semelhante ao estudo de cinética. Adiciona-se uma massa fixa de adsorvente em frascos com um volume fixo de solução contendo o adsorvato. Enquanto, no experimento de cinética, estuda-se o tempo de equilíbrio (a concentração do adsorvato e a massa do adsorvente são fixas), no experimento de isoterma, a concentração do soluto é que varia. Assim, em cada frasco é adicionada uma concentração diferente de adsorvato. A agitação, o tempo de contato entre o adsorvato e adsorvente e a temperatura devem ser mantidas constantes. Após o tempo de contato (maior que o tempo de equilíbrio determinado na cinética), faz-se a determinação da concentração do adsorvato de cada frasco. A partir dos resultados, plota-se um gráfico relacionando a concentração do adsorvato na fase líquida e na fase sólida, como na Figura 6.4. Através de experimentos de isotermas de adsorção, é possível obter a capacidade máxima de adsorção e como a interação adsorvente-adsorvato se comporta com a temperatura. Estas informações são essenciais para dimensionamentos em escala piloto e industrial.

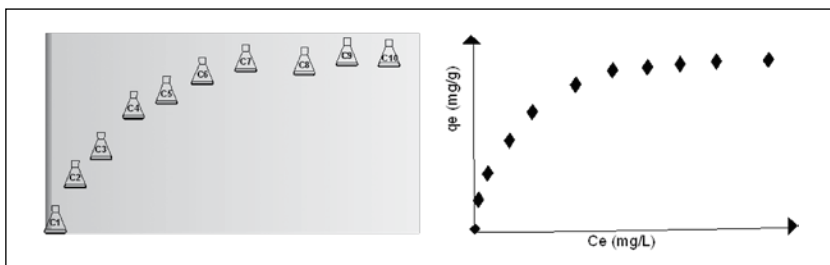


Figura 6.4 - Esquema de ensaio de isoterma de adsorção.

Fonte: Elaborada pelos autores.

O pesquisador também pode realizar um estudo de isoterma variando a massa de adsorvente no lugar da concentração do adsorvato, sendo que o procedimento experimental é realizado de forma análoga ao descrito acima. Experimentos de dosagem do adsorvente (Figura 5) têm por objetivo verificar se, com o aumento da dosagem do adsorvente, é possível remover o adsorvato (poluente) para níveis aceitáveis de concentração, conforme valores da legislação.

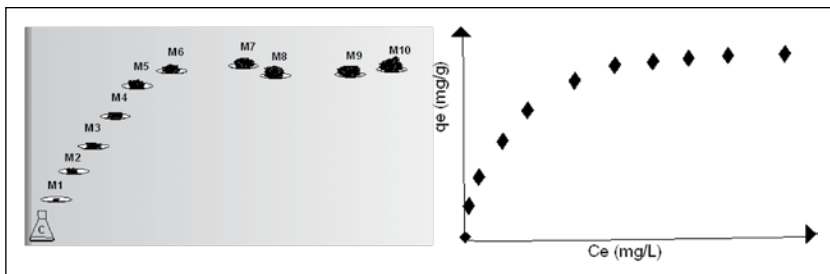


Figura 6.5 - Esquema de ensaio de dosagem de adsorvente.

Fonte: Elaborada pelos autores.

Adsorção em leito fixo

Uma vez que o processo de batelada (estado estacionário), tem sérias desvantagens tecnológicas e altos custos operacionais (para o transporte contínuo das partículas sólidas), então o processo contínuo envolvendo ambos, fluido e adsorvente, através do

sistema a uma taxa constante em qualquer ponto do sistema com o tempo, é frequentemente utilizada (a adsorção em leito fixo). Esta técnica é frequentemente mais econômica e trata-se basicamente de passar a solução em uma coluna contendo o sólido adsorvente (TREYBAL, 1955).

De forma geral, os estudos de adsorção em leito fixo são realizados num sistema constituído basicamente de um recipiente contendo a solução a ser tratada (solução sintética), uma bomba peristáltica para controle de vazão e uma coluna preenchida com o material adsorvente. Malhas nas extremidades da coluna servem para evitar flutuações do material, conforme Figura 5.1 (Capítulo 5).

Caso não tenha um sistema desses ainda em laboratório, ele pode ser montado de forma simples, a partir de materiais que podem ser encontrados facilmente. Os recipientes e as colunas podem ser feitas de vidro ou plástico. Deve-se ter cuidado apenas com as conexões para evitar vazamentos. O uso de uma bomba de qualidade é imprescindível. Geralmente bombas peristálticas são as mais utilizadas devido à estabilidade das mesmas ao longo dos experimentos. Com o sistema montado, vamos às variáveis e parâmetros operacionais.

A adsorção em leito fixo pode ser ascendente ou descendente (Figura 6.6 (a)), enquanto que a adsorção em leito expandido/fluidizado é realizada em fluxo ascendente (Figura 6.6 (b)). Normalmente a operação de coluna em leito fixo é realizada com fluxo descendente, sendo utilizado fluxo ascendente principalmente para evitar compactação do leito, caminhos preferenciais ou em ciclos de regeneração. Ensaios de coluna em leito expandido/fluidizado são mais utilizados em sistemas nos quais a diminuição do tamanho de partícula pode gerar problemas operacionais. A diminuição do raio da partícula produz uma contração do leito fluidizado, partículas não saturadas permanecem no topo do leito, e um gradiente de densidade aparece ao longo da coluna, que conduz a uma estabilização do leito fluidizado (MENOUD; CAVIN; RENKEN, 1998). Neste tipo de leito deve haver um equilíbrio entre o peso da partícula e o

do leito, em função do tempo ou volume. O gráfico da concentração (C/C_0) versus tempo ou volume gera uma curva da forma mostrada na Figura 6.7 denominada de curva de ruptura (*breakthrough curve*). A distribuição de adsorvato no leito é indicada pelo deslocamento das linhas verticais (1, 2 e 3).

A leitura técnica da curva de ruptura (Figura 6.7) indica que, inicialmente, a massa de adsorvente remove o soluto da solução rapidamente reduzindo a sua concentração na saída da coluna. No início, a solução efluente está praticamente livre de soluto (primeira linha 1). Nessa situação, a camada inicial do leito que recebe a solução afluenta à coluna está praticamente saturada e a adsorção ocorre em uma zona relativamente estreita, a zona de transferência de massa, como visto no capítulo 5.

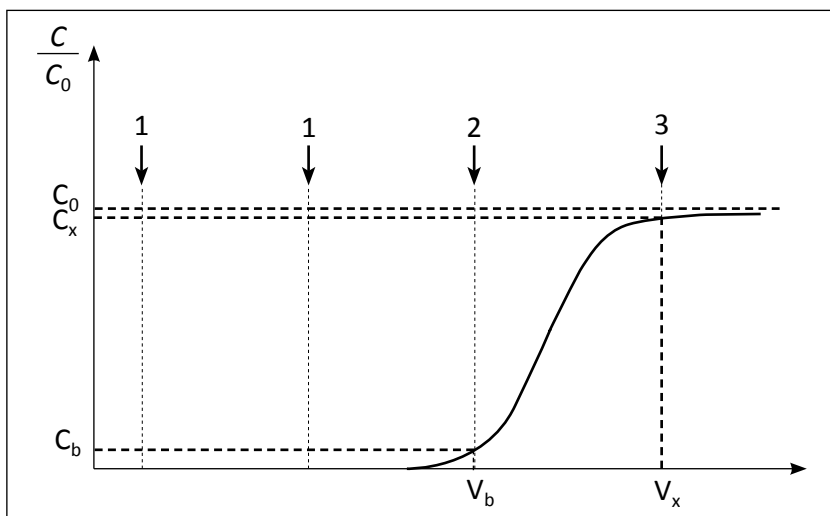


Figura 6.7 - Esquema de uma curva de ruptura (breakthrough).

Fonte: Elaborada pelos autores.

Em uma segunda etapa, caracterizada pela segunda linha vertical 1, parte do leito já está saturado com o soluto, porém a concentração no efluente é ainda substancialmente zero. Na situação

caracterizada pela linha 2, a zona de adsorção alcança a parte final do leito, e a concentração do soluto no efluente aumenta sensivelmente. O sistema é dito iniciar a ruptura (*breakthrough*), ao passo que na situação final (linha 3) a concentração do soluto no efluente aumenta rapidamente quando a zona de adsorção passa através da parte final do leito e a concentração final do soluto (C_x) iguala-se ao valor da concentração na solução inicial (C_0). Prosseguindo com o escoamento, para propósitos práticos, o leito está em equilíbrio com a solução alimentadora.

A taxa e o mecanismo do processo de adsorção, a natureza do equilíbrio de adsorção, a velocidade do fluido, a concentração de soluto na alimentação e a altura do leito de adsorvente contribuem para a forma da curva de ruptura (*breakthrough*). Geralmente, o tempo de ruptura tende a diminuir com o decréscimo da altura do leito, com o aumento do tamanho da partícula do adsorvente, com o aumento da velocidade do fluido através do leito e com o aumento da concentração inicial do soluto na alimentação.

Como obter as curvas de ruptura (*breakthrough curve*)

Para entender como se obtém uma curva de ruptura, vamos descrever um procedimento experimental em que uma coluna de 100 cm de comprimento e 6,2 cm de diâmetro foi preenchida com uma massa de 402g de material adsorvente, nesse caso, pó de casca de coco, para remoção de íons cobre em solução. Os parâmetros físicos do adsorvente e algumas propriedades da coluna estão descritos na Tabela 6.1.

O capítulo 5, que descreve a adsorção em leito fixo, mostra como obter alguns desses parâmetros. O sistema montado é similar ao da Figura 5.1 do capítulo 5. A solução é bombeada do recipiente contendo a solução a ser tratada até a coluna por uma bomba peristáltica em fluxo ascendente, ou seja, entra na parte inferior da coluna e é coletada na parte superior. Para essa coluna vamos usar

Tabela 6.1 - Parâmetros físicos do material adsorvente e do sistema de coluna.

Propriedade	Pó da casca de coco verde
Diâmetro da coluna (d_L) (cm)	6,2
Comprimento do leito (cm)	100
Área total da coluna (cm^2)	2007,15
Volume da coluna vazia (V_L) (cm^3)	3017,54
Massa de adsorvente na coluna (g)	402
Densidade aparente (ρ_{ap}) ($g \cdot cm^{-3}$)	0,188
Densidade de empacotamento (ρ_E) ($g \cdot cm^{-3}$)	0,133
Volume de partículas (V_{ap}) (cm^3)	2138,29
Porosidade do leito (ϵ)	0,292

Fonte: Raulino (RAULINO, 2011).

uma vazão de $200 mL \cdot min^{-1}$, solução sintética contendo íons cobre (adsorvato) na concentração inicial de $100 mg \cdot L^{-1}$ e pH inicial da solução igual a 5,0. Este último parâmetro deve ser mantido constante durante o experimento, mas, dependendo da natureza do adsorvato e do adsorvente, o pH das soluções que serão coletadas na saída da coluna pode variar.

Depois de o sistema estar montado e do início do bombeamento da solução até a coluna, com os parâmetros acima estabelecidos, dá-se início às coletas na saída da coluna da solução tratada. No caso do uso de bombas peristálticas, se não há conhecimento da relação vazão e rotações por minuto (rpm) da mesma, pode-se fazer um teste prévio usando água destilada, a fim de estabilizar a vazão e obter essa correlação. A medida da vazão pode ser realizada com o auxílio de uma pequena proveta e um cronômetro, com o qual se mede o tempo que leva para que a proveta seja cheia até certa marcação do volume. Lembrando que a vazão é a relação entre o volume e o tempo. Para o caso de sistemas descendentes, a vazão deve ser conferida periodicamente, pois pode ocorrer a compactação do leito e, consequentemente, uma redução na vazão.

Se o volume a ser tratado for grande, pode-se coletar volumes fixos de alíquotas em intervalos de tempo predeterminados. Por exemplo, no sistema em estudo, tinha-se cerca de 100L de

solução a ser tratada e optou-se por coletar alíquotas de 50 mL a cada 10 minutos. Mas, se o volume a ser tratado é pequeno, assim como a coluna, você deverá trabalhar com uma vazão bem mais baixa e coletar volumes menores. Sousa et al., (2010) usou vazões de $2 - 15 \text{ mL min}^{-1}$, altura do leito de 10 cm e concentração inicial dos adsorvatos (íons metálicos) de 100 mg L^{-1} para tratar volumes de até 1 litro de solução. Nesse estudo o autor realizava coletas de 10 mL na saída da coluna das alíquotas a serem analisadas. Deve-se ter em mente também que este volume a ser coletado na saída da coluna dependerá da técnica de análise dos analitos nas alíquotas coletadas. Por exemplo, para análise de íons metálicos por espectrofotometria de absorção atômica, dependendo do equipamento, claro, necessita-se de um volume mínimo de 3 mL, sem contar diluições e perdas. Depois de as coletas realizadas e as análises das alíquotas feitas, plota-se um gráfico de C/C_0 (concentração final dividida pela inicial) *versus* tempo ou volume, obtendo algo similar à Figura 6.7.

É importante que, ao realizar um experimento de adsorção em coluna de leito fixo, o ponto de exaustão seja atingido, ou que pelo menos sejam obtidos resultados próximos a ele. Só assim será possível calcular os parâmetros relacionados à zona de transferência de massa e aplicar modelos, bem como prever o comportamento da coluna em escalas maiores. Para o caso de sistemas multielementares (mais de um analito presente em solução) é interessante que vários pontos além do ponto de exaustão sejam coletados e analisados para verificar o efeito competição dos vários analitos.

Existem muitas variáveis que podem ser avaliadas em estudos de adsorção em coluna como: vazão, altura de leito, diâmetro da coluna, concentração inicial do adsorvato, presença de outras substâncias, porosidade do leito, massa de adsorvente etc. Contudo as quatro primeiras são as mais estudadas na literatura. Vejamos a seguir a importância de cada uma delas.

Vazão, altura de leito e diâmetro da coluna

Na Figura 6.8(a) pode ser visto um esquema de estudo em coluna em que a altura de leito varia e, na Figura 6.8(b), a vazão varia.

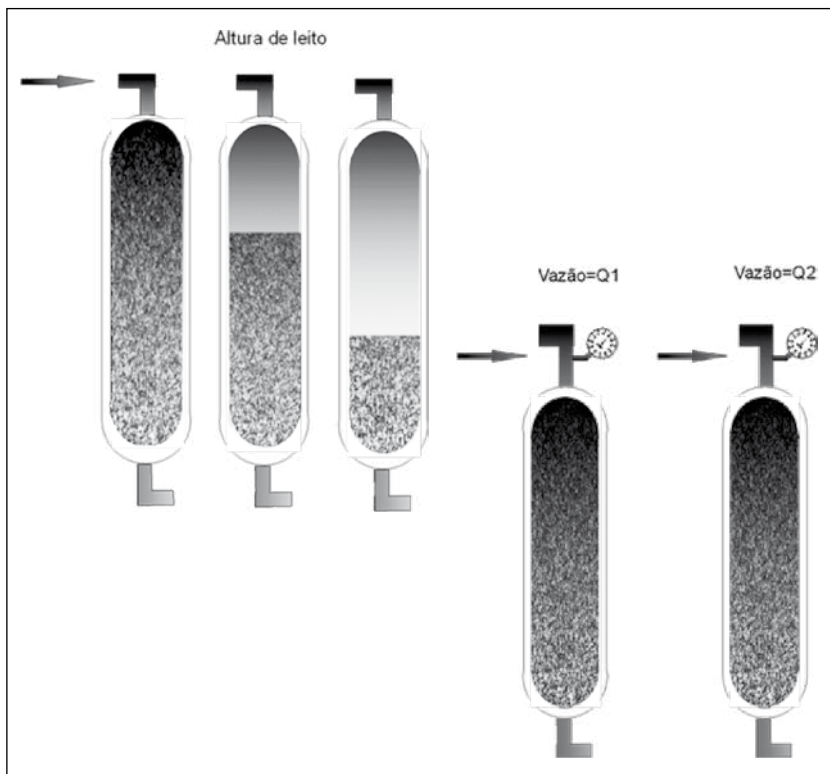


Figura 6.8 - Esquema de estudo em coluna: (a) altura de leito e (b) vazão.

Fonte: Elaborada pelos autores.

A variação da vazão em um sistema de leito fixo adsorvente está relacionada ao tempo de contato, ou tempo de detenção hidráulica (TDH), entre o adsorvente e o adsorvato. O TDH é a razão entre o volume da coluna vazia e a vazão que está sendo operada. Quanto maior a vazão, menor será o TDH e vice-

-versa. Em uma aplicação real, a vazão não pode ser nem muito baixa, a ponto de tornar o tratamento inviável devido ao tempo prolongado, nem muito alta, a ponto de não permitir contato suficiente entre o adsorvente e adsorvato, diminuindo, assim, o tempo de serviço da coluna. Cooney (1999), cita que valores de TDH entre 15 e 30min são usuais em operações reais. Quando se usa como base o TDH para determinar qual vazão será estudada, esta dependerá do volume da coluna. Por exemplo, para uma coluna de 6,2 cm de diâmetro (raio $r = 3,1$ cm) e 100 cm de altura (h) (considerando-se que ela esteja totalmente preenchida e as conexões não entrem nessa medição da altura), o volume da coluna será:

$$V = \pi r^2 h \quad \therefore \quad V = 3,14 * 3,1^2 * 100 = 3017,54 \text{ cm}^3$$

Para um TDH de 15 min., a vazão necessária será:

$$TDH = \frac{V \text{ (mL)}}{Q \text{ (mL min}^{-1}\text{)}} \rightarrow 15 = \frac{3017,54}{Q} \rightarrow Q = 201 \text{ mL min}^{-1}$$

Assim, uma vazão de aproximadamente 200 ml min⁻¹ seria necessária para se ter um TDH de 15 min em uma coluna nas especificações acima.

As mesmas considerações feitas para a vazão podem ser aplicadas para a altura de leito e diâmetro da coluna, pois esses três parâmetros operacionais estão intrinsecamente relacionados ao TDH. Esses dois últimos parâmetros citados são de suma importância no estudo de adsorção em leito fixo, pois dão previsões acerca do comportamento, em escala real, de um leito adsorvedor através dos modelos citados no capítulo 5 e outros modelos citados na literatura. Sugerimos também que, no mínimo, três valores de cada variável sejam estudados, possibilitando uma melhor previsão do funcionamento do leito adsorvente.

Porosidade

Ao se variar a vazão, a altura do leito e o diâmetro da coluna é interessante que a porosidade do leito seja mantida constante para fins de comparação. No capítulo 5, a equação 5.16 mostra como é determinada a porosidade do leito. Especificando-se um valor de porosidade, é possível determinar quais os valores de massa de adsorvente devem ser estudados, para cada vazão, altura de leito e diâmetro especificados. Por exemplo, à coluna citada anteriormente (D.I. = 6,2 cm e $h = 100$ cm), é adicionada uma massa de 402 g de um certo adsorvente cuja densidade aparente é $0,188 \text{ g.cm}^{-3}$ e densidade de empacotamento é $0,133 \text{ g.cm}^{-3}$ (o capítulo 5 em coluna também mostra como obter esses parâmetros, equação 5.1). A porosidade do leito encontrada foi de 0,292. Se dobrarmos o comprimento da coluna, qual será a massa que deve ser adicionada para que a porosidade do leito permaneça a mesma?

Pela equação 5.2 (capítulo 5) temos:

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_E}{\rho_{ap}} = \frac{V_L - V_{ap}}{V_L}$$

Como a densidade aparente é constante, o valor a ser variado será a densidade de empacotamento. Como queremos que esse valor também seja constante, usaremos sua fórmula para calcularmos a massa necessária para essa nova altura de leito. O novo volume será:

$$V = \pi r^2 h \quad \therefore \quad V = 3,14 * 3,1^2 * 200 = 6035,08 \text{ cm}^3$$

A partir da densidade de empacotamento, calculamos então a nova massa para a nova altura de leito.

$$\rho_E = \frac{M_L}{V_L} \quad \therefore \quad 0,133 \text{ g.cm}^{-3} = \frac{M_L}{6035,08 \text{ cm}^3} \rightarrow M_L = 802,6 \text{ g}$$

É importante salientar que quanto maior a porosidade do leito, maior será o volume vazio e menor o número de sítios adsorventes.

Assim, quanto menor for a porosidade do leito, mais sítios adsorventes estarão disponíveis e possivelmente melhor será a remoção do adsorvato. Cuidado para não confundir porosidade do leito com porosidade da partícula. Em estudos de adsorção, quanto mais porosa é a partícula, ou seja, quanto mais poroso é o adsorvente, melhor é a capacidade de adsorção. Já no caso de porosidade do leito, a situação é inversa.

Concentração inicial do adsorvato e substâncias interferentes

A concentração inicial do adsorvato é um parâmetro que permitirá saber o tempo de serviço da coluna. Quanto maior for a concentração inicial do adsorvato, mais rapidamente a coluna será saturada e menor será o tempo de serviço da mesma. A determinação da concentração inicial do adsorvato também dependerá do efluente real que se deseja tratar, pois, a partir dele, é que serão determinados os parâmetros de trabalho. Assim, por exemplo, um efluente de certa indústria contém íons cobre (Cu^{2+}) na concentração de 20 mg L^{-1} e uma vazão (Q) diária de 100 L dia^{-1} . Suponha que essa indústria deseja utilizar a coluna citada acima preenchida com 1000 g de material adsorvente, cuja capacidade de adsorção em dadas condições seja de 80 mg g^{-1} . Qual será então o tempo de serviço da coluna?

Para responder a essa questão primeiramente devemos calcular a concentração de íon cobre despejada diariamente:

$$C_{\text{Cu}} \times Q = 20 \text{ mg L}^{-1} \times 100 \text{ L dia}^{-1} = 2000 \text{ mg dia}^{-1}$$

Calcula-se então a capacidade total da coluna na remoção de cobre:

$$q_{\text{total}} = q \times m = 80 \text{ mg g}^{-1} \times 1000 \text{ g} = 80000 \text{ mg de Cu}$$

Divide-se então a capacidade total de remoção da coluna pela concentração de cobre diária:

$$\text{Tempo de serviço} = 80000 \text{ mg de Cu} \div 2000 \text{ mg dia}^{-1} = 40 \text{ dias}$$

Seriam necessários, portanto, 40 dias para que fosse necessária a troca da coluna por uma nova.

O último parâmetro que vamos abordar aqui, e de forma abreviada, é a presença de substâncias interferentes. Muitos íons como cianeto, hidroxila em excesso, podem levar a complexação ou precipitação de íons metálicos em solução. No caso de compostos orgânicos, a presença de sais inorgânicos pode aumentar a adsorção dos orgânicos no carvão, por exemplo. Este parâmetro depende tanto da natureza do adsorvato quanto da do adsorvente, assim como de cada sistema que está sendo estudado.

Claro que as considerações e os cálculos realizados aqui são simplórios e servem apenas para estimar alguns parâmetros da coluna. Em escala real, vários processos devem ser levados em consideração. Por exemplo: a vazão horária é constante? A concentração do poluente é constante? Há outros íons presentes em solução que possam competir com os sítios ou agentes complexantes? Qual o pH da solução? Tudo isso deve ser levado em consideração e, por isso, muitos trabalhos só tratam de adsorção em escala de laboratório, ou, no máximo, escala piloto.

FERRAMENTAS ESTATÍSTICAS PARA EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO

Ari Clecius Alves de Lima

Diego de Quadros Melo

Carla Bastos Vidal

Giselle Santiago Cabral Raulino

Ronaldo Ferreira do Nascimento

A matemática serve como ponto de partida na utilização de ferramentas estatísticas. Sem os conhecimentos básicos de matemática e estatística é difícil, e às vezes impossível, interpretar de forma correta os dados de uma pesquisa. O conhecimento de estatística permite ao usuário, de maneira prática, escolher e utilizar um software estatístico adequado de acordo com a necessidade. Este capítulo dará algumas noções de análise de regressão e planejamento de experimentos. Para estudos mais aprofundados recomenda-se a leitura das literaturas especializadas (BATES; WATTS, 1988; DRAPER; SMITH, 1998; MONTGOMERY; PECK; VINING, 2006; SEBER; WILD, 2003; TEÓFILO; FERREIRA, 2006; BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2003; RODRIGUES; IEMMA, 2009; CORNELL, 2011).

A utilização de ferramentas estatísticas é muito importante na etapa de coleta de dados (amostragem), tratamento de dados, e in-

ferência. A escolha de um bom software estatístico também ajuda no desenvolvimento do trabalho. No mercado existem excelentes softwares estatísticos comerciais como SAS, SPSS, Statistica, Unscrambler, Stata, Origin, Minitab, Pirouett, MODDE, sendo que o preço varia de acordo com os pacotes oferecidos. Apesar de não serem um software estatístico, as planilhas do Microsoft Excel também são usadas para muitas aplicações. Caso o pesquisador não possua a licença de um software estatístico, o mesmo deve optar por usar um software gratuito. Existem também excelentes softwares gratuitos tão bons quanto os comerciais, tais como Octave, Scilab, R Project, Portal Action, CHEMOFACE.

Destes, o R Project (um software de código aberto) se destaca pela disponibilidade de material para consulta, para ele foi criada uma revista especializada *The R Journal*. Além disso, é compatível com várias plataformas, possui link com as linguagens de programação C, C++ e Fortran, sendo possível obter diversas bases de dados em R, inclusive os dados do IBGE.

Um guia para instalação do R Project pode ser obtido no site <http://cran.r-project.org/doc/contrib/Itano-installation.pdf>.

Análise de regressão (linear e não linear) aplicada à adsorção

Análise de regressão é uma técnica estatística que investiga a relação entre variáveis através de um modelo matemático. Será abordada análise de regressão linear simples e análise de regressão não linear simples para isotermas de adsorção, bem como análise de regressão linear múltipla para o delineamento de experimentos fatoriais e experimentos de mistura.

A análise de regressão é utilizada para diversos modelos de adsorção tais como: modelo de cinética de pseudo 1ª ordem, modelo de cinética de pseudo 2ª ordem, modelo de isotermas de adsorção de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Temkin, Toth e modelos de curva de ruptura (SOUSA et al., 2010; MOURA et al.,

2011; SOUSA NETO et al., 2011; VIDAL et al., 2011; VIDAL et al., 2012; MCCOY; LIAPIS, 1991; MENOUD; CAVIN; RENKEN, 1998; TSIBRANSKA; HRISTOVA, 2010). Através da análise de regressão é possível estimar os parâmetros dos modelos, podendo assim inferir sobre os tipos de mecanismos envolvidos nos processos de adsorção como, taxas de reação, capacidade de adsorção, coeficientes de difusão etc.

Análise de regressão linear

Um modelo de regressão linear simples é um modelo no qual temos a relação entre uma variável dependente y , chamada de variável resposta e uma variável independente x , chamada de variável regressora ou preditora. Normalmente as equações de regressão são válidas apenas para a região da variável regressora contida nos dados observados. O modelo de regressão linear simples pode ser representado pela equação 7.1:

$$y = \beta_0 + \beta_1 x + \varepsilon \quad (\text{Eq. 7.1})$$

Onde:

β_0 e β_1 : coeficientes de regressão.

ε : erro de ajuste.

β_1 representa a mudança na distribuição da média de y produzida por variação na unidade de x . Se a faixa de dados inclui $x=0$, então o intercepto β_0 é a média da distribuição da resposta y quando $x=0$. Se a faixa não inclui zero, β_0 não tem interpretação prática.

Estimação dos parâmetros de regressão linear simples de um modelo de isoterma de adsorção de Langmuir

Considere um processo de adsorção em batelada para dados experimentais envolvendo estudos de níquel em bagaço de caju, em

que os dados são mostrados na Tabela 7.1, relacionando os valores de q_e , variável resposta e C_e , variável preditora:

Tabela 7.1- Dados de C_e e q_e .

Amostra	C_e	Q_e
1	0,242	0,350
2	0,336	0,486
3	0,557	0,795
4	2,633	2,751
5	9,100	6,334
6	44,949	9,835
7	99,284	10,310
8	130,661	11,215
9	213,384	11,454
10	254,524	12,407

Na equação de Langmuir (equação 7.2), os parâmetros a serem estimados são $q_{\text{máx}}$, que é a capacidade máxima de adsorção e K_L , que é a constante de Langmuir.

$$q_e = \frac{q_{\text{máx}} K_L C_e}{(1 + K_L C_e)} \quad (\text{Eq. 7.2})$$

Como visto no capítulo 2, a equação 2 pode ser linearizada de várias formas (equações 7.3, 7.4, 7.5, 7.6) (BOLSTER; HORNBERGER, 2006).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\text{máx}} K_L} + \frac{C_e}{q_{\text{máx}}} \quad (\text{Linearização de Hannes – Woolf}) \quad (\text{Eq. 7.3})$$

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{\text{máx}} K_L C_e} + \frac{1}{q_{\text{máx}}} \quad (\text{Lineweaver – Burk}) \quad (\text{Eq. 7.4})$$

$$q_e = q_{\text{máx}} - \frac{q_{\text{máx}}}{K_L C_e} \quad (\text{Eadie – Hofstee}) \quad (\text{Eq. 7.5})$$

$$\frac{q_e}{C_e} = q_{\text{máx}} K_L - q_e K_L \quad (\text{Scatchard}) \quad (\text{Eq. 7.6})$$

A partir destes modelos, é possível estimar, pelo método dos mínimos quadrados, os parâmetros do modelo de Langmuir, $q_{\text{máx}}$ e K_L . Para mostrar como funciona a análise de regressão linear, escolheremos a forma linearizada dada na equação 7.4. Para as outras equações linearizadas será mostrado apenas o resultado final da regressão na tabela 7.12.

O primeiro passo é criar a tabela no Microsoft Excel semelhante à Tabela 7.2:

Tabela 7.2 - Tabela Excel com dados linearizados.

	A	B	C	E	F
	Amostra	Ce	qe	1/Ce	1/qe
3	1	0,242	0,350	0,351	0,350
4	2	0,336	0,486	0,482	0,486
5	3	0,557	0,795	0,777	0,795
6	4	2,633	2,751	2,945	2,751
7	5	9,100	6,334	6,286	6,334
8	6	44,949	9,835	9,952	9,835
9	7	99,284	10,310	10,830	10,310
10	8	130,384	11,215	11,022	11,215
11	9	213,384	11,454	11,269	11,454
12	10	254,524	12,407	11,334	12,407

O segundo passo é selecionar, na barra de menus, dados/análise de dados/Regressão e preencher os valores, como na Figura 7.1:

Os resultados serão gerados nas Tabelas 7.3, 7.5, 7.6, 7.7. A Tabela 7.3 apresenta algumas medidas de ajustamento do modelo de regressão, sendo o mais conhecido o coeficiente de determinação ou R-quadrado e o R-quadrado ajustado, que leva em consideração o número de graus de liberdade, erro padrão e o número de observações nesta mesma tabela.

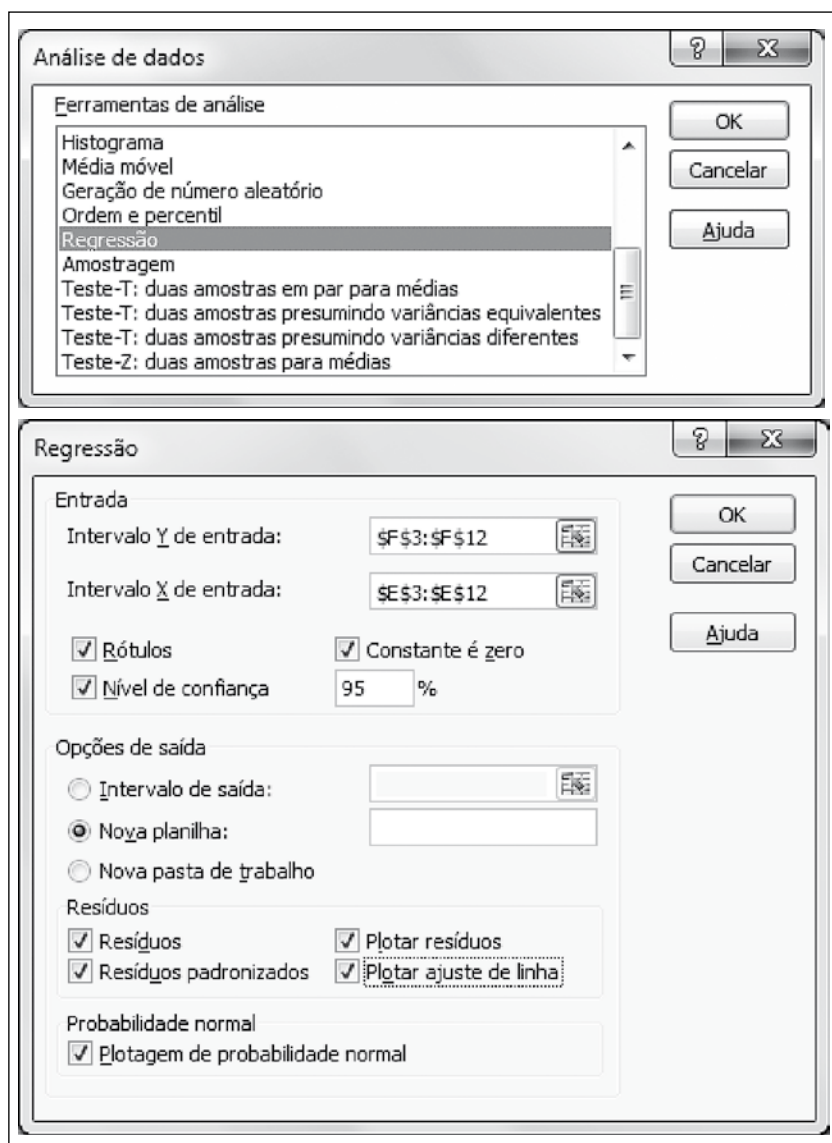


Figura 7.1 - Caixa análise de ferramentas.
Fonte: Elaborada pelos autores.

Tabela 7.3 - Medidas de ajuste do modelo de regressão.

Estatística de regressão	
R múltiplo	0,9999
R-quadrado	0,9998
R-quadrado ajustado	0,9997
Erro padrão	0,0160
Observações	10

O R-quadrado e o erro padrão são muito utilizados para avaliar o ajustamento do modelo. O coeficiente de determinação (R-quadrado ou R^2) ou coeficiente de regressão é a proporção da variação explicada pela variável regressora e pode ser expressa pela equação 7.7:

$$R^2 = \frac{SS_{Reg}}{SS_T} = 1 - \frac{SS_{Res}}{SS_T} \quad (\text{Eq. 7.7})$$

Onde:

SS_{Reg} : soma dos quadrados devido à regressão linear;

SS_T : soma dos quadrados totais;

SS_{Res} : soma dos quadrados dos resíduos.

Em muitos artigos (JI et al., 2012; HAMEED; TAN; AHMADA, 2008; CAZETTA et al., 2011; PAÇURARIU et al., 2013; LONG; YU; LI, 2013; MORADI et al., 2013), é comum confundir coeficiente de correlação (R) com coeficiente de determinação (R^2). A interpretação dada aos dois é completamente diferente; o coeficiente de correlação exprime a relação linear entre a variável regressora e a variável resposta, podendo variar de -1 a +1, enquanto que o coeficiente de determinação está situado entre $0 \leq R^2 \leq 1$. O coeficiente de correlação mais utilizado é o de Pearson, que expressa covariância de duas variáveis pelo produto de seus desvios padrões.

Análise de variância (ANOVA)

Vamos testar a hipótese de ausência de regressão, ou seja, coeficiente $\beta_1 = 0$. Para isso, é necessário definir algumas quantidades. As equações de 7.8 a 7.10 mostram algumas somas de quadrados, na equação 7.8 temos a soma dos quadrados dos resíduos, que é a soma dos valores experimentais menos os valores calculados. Na equação 7.9 temos a soma dos quadrados da regressão, na equação 7.10 temos a soma dos quadrados totais, que é a soma devido à variação total.

$$SS_{\text{RES}} = \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad (\text{Eq. 7.8})$$

$$SS_{\text{Reg}} = \sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2 \quad (\text{Eq. 7.9})$$

$$SS_{\text{T}} = SS_{\text{RES}} + SS_{\text{Reg}} \quad (\text{Eq. 7.10})$$

A soma dos quadrados totais (SS_{T}) tem $n-1$ graus de liberdade, a soma dos quadrados da regressão (SS_{Reg}) tem 1 grau de liberdade, referente a ($\hat{\beta}_1$), parâmetro do modelo, e a soma dos quadrados dos resíduos (SS_{RES}) tem $n-2$ graus de liberdade referente aos dois parâmetros.

O teste de hipótese para a regressão será um Teste F:

$$H_0: \beta_1 = 0$$

$$H_0: \beta_1 \neq 0$$

(1) SS_{RES} segue uma distribuição χ^2_{n-2} ;

(2) Se a hipótese nula $H_0: \beta_1 = 0$ é verdadeira, então SS_{Reg}/σ^2 segue uma distribuição χ^2 ;

(3) SS_{RES} e SS_{Reg} são independentes.

O valor de F_0 será a soma dos quadrados médios da regressão divididos pela soma dos quadrados médios dos resíduos, equação 7.11.

$$F_0 = \frac{SS_{Reg}/GL}{SS_{Res}/L} = \frac{SS_{Reg}}{SS_{RES}/(n-2)} = \frac{MS_{Reg}}{MS_{RES}} \tag{Eq. 7.11}$$

O teste segue uma distribuição de Fischer Snedecor com $F_{1, n-2}$.

O valor esperado dos quadrados médios é:

$$E(MS_{RES})=\sigma^2, \; E(MS_{Reg})= \sigma^2+ \beta_1^2S_{xx}$$

Os resultados são apresentados na Tabela 7.4.

Tabela 7.4 - Descrição da tabela ANOVA.

	SS	GL	MQ	F ₀
Regressão	SS _{Reg}	1	SS _{Reg} /1	MS _{Reg} /MS _{RES}
Redíduos	SS _{Res}	n-2	SS _{Res} /n-2	
Total	SS _T	n-1		

Se F_0 é grande, $\beta_1 \neq 0$.

Comparar então o valor calculado de F com o valor tabelado.

Se $F_0 > F_{\alpha, 1, n-2}$ a regressão é significativa para um dado nível de significância (no caso 95%).

Voltando ao nosso exemplo, a Tabela 7.5 apresenta a análise de variância (ANOVA). A partir desta tabela é possível ver se a porção da variância total explicada pela regressão é estatisticamente significativa a um dado nível de confiança.

Tabela 7.5 - ANOVA da análise de regressão.

	GI	SQ	MQ	F ₀	F de significação
Regressão	1	9,076	9,076	35351,903	7,16495 E-16
Resíduo	8	0,002	0,000		
Total	9	9,079			

Se F_0 é grande $\beta_1 \neq 0$, ou seja, a regressão é significativa ao nível de confiança escolhido, $F_0 > F_{\alpha, 1, n-2}$. Para o nosso exemplo temos $35351,903 > 7,16E-16$.

A Tabela 7.6 apresenta os coeficientes de regressão com o erro padrão, teste de significância para os parâmetros estimados, os quais são significativos, intervalo de confiança (IC) e intervalo de predição (IP). A Tabela 7.7 apresenta os dados dos resíduos calculados, que são fundamentais na detecção de anomalias na regressão e devem ser analisados graficamente (Figura 7.2 (a)), os quais devem estar dispersos aleatoriamente no gráfico, e a reta de regressão na Figura 7.2 (b).

Tabela 7.6 - Dados da análise de regressão.

	Coeficientes	Erro padrão	Stat t	valor-P	95% IC	95% IC	IP 95,0%	IP 95,0%
$1/Q_{\text{máx}}$	0,085	0,006	14,028	6,47E-07	7,12E-02	9,92E-02	7,12E-02	9,92E-02
$1/Q_{\text{máx}} K_L$	0,667	0,004	188,021	7,16E-16	6,59E-01	6,76E-01	6,59E-01	6,76E-01

Tabela 7.7 - Tabela de análise de resíduos.

Observação	Previsto(a) $1/q_e$	Resíduos	Resíduo padrão
1	2,839	0,021	1,360
2	2,074	-0,016	-1,055
3	1,283	-0,026	-1,722
4	0,339	0,025	1,645
5	0,159	-0,001	-0,045
6	0,100	0,002	0,107
7	0,092	0,005	0,335
8	0,090	-0,001	-0,076
9	0,088	-0,001	-0,069
10	0,088	-0,007	-0,479

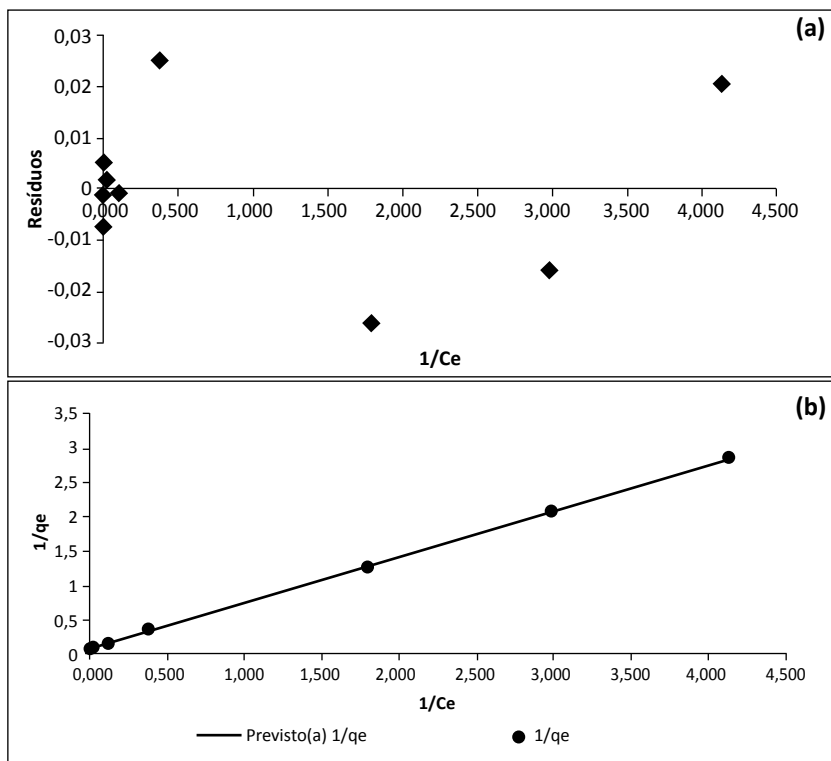


Figura 7.2 - Gráfico de resíduos e reta de regressão.

Fonte: Elaborada pelos autores.

Análise de regressão não linear do modelo de isoterma de adsorção de Langmuir

O uso de linearização em modelos de adsorção pode implicar em erro na estimativa dos parâmetros (MAZUCHELLI; ACHCAR, 2002). O ideal é utilizar o modelo na sua forma não linear. Além disso, para alguns modelos de isotermas de adsorção, é difícil a linearização, como o modelo com 3 parâmetros de Redlich-Peterson. Existem vários artigos reportados explicando como realizar análise de regressão não linear usando o Excel, in-

clusive citando o passo a passo (BROWN, 2001). Para o nosso exemplo no Excel será usado o modelo de Langmuir equação 7.2. O método pode ser estendido para outros modelos. Os parâmetros a serem estimados são $q_{m\acute{a}x}$, que é a capacidade máxima de adsorção e K_L , que é a constante de Langmuir.

1ª passo: Preencher a planilha conforme Tabela 7.8. Nas colunas B e C, são colocados os valores experimentais. Na coluna D, é descrita a fórmula para q_e calculado de acordo com a equação de Langmuir citada acima:

Tabela 7.8 - Preenchimento dos dados do modelo de Langmuir no Excel.

	A	B	C	D	G	H	I
1	Amostra	Ce	qe	qeCal			
2	1	0,242	0,350	=I2*\$I\$3*B2/(1+\$I\$3*B2)		qmax	11,682
3	2	0,336	0,486	2,976		KL	0,128
4	3	0,557	0,795	1,795		R²	
5	4	2,633	2,751	0,380		ERRSQ	
6	5	9,100	6,334	0,110			
7	6	4 ,949	9,835	0,022			
8	7	99,284	10,310	0,010			
9	8	130,384	11,215	0,008			
10	9	213,384	11,454	0,005			
11	10	254,524	12,407	0,004			

Os valores para $q_{m\acute{a}x}$ e K_L (colunas H e I), usados inicialmente, foram os obtidos da análise de regressão linear. Pode ser escolhido também um valor aleatório. Um valor inicial ruim pode levar a uma demora na convergência ou não ocorrer.

2ª passo: Definir a função erro para aplicação do método dos mínimos quadrados e o valor de R^2 , como na Tabela 7.9. Para

este exemplo, será usada a função soma dos quadrados dos erros (ERRSQ), a qual representa a soma do quadrado das diferenças entre os valores experimentais e calculados, sendo que outras funções podem ser utilizadas, como: função erro fracionário híbrido (HYBRID), desvio padrão percentual de Marquardt (MPSD), erro relativo médio (ARE), soma do erro absoluto (EABS) (ALLEN et al., 2003) (HO; PORTER; MCKAY, 2001). Ao terminar de digitar a fórmula, clicar ctrl+shift+enter; este é o comando do Excel para operações com matrizes, ou seja, a soma das colunas C e D.

Tabela 7.9 - Definindo a função erro no Excel.

	A	B	C	D	H	I
1	Amostra	Ce	qe	qeCal		
2	1	0,242	0,350	0,352	qmax	11,6822
3	2	0,336	0,486	2,976	KL	0,1284
4	3	0,557	0,795	1,795	R²	{=1-(SOMA((C3:C12-MÉDIA(C3:C12))^2)/ (SOMA(C3:C12-D3:D12)))}
5	4	2,633	2,751	0,380	ERRSQ	{=(SOMA((C3:C12-D3:D12)^2))}
6	5	9,100	6,334	0,110		
7	6	44,949	9,835	0,022		
8	7	99,284	10,310	0,010		
9	8	130,384	11,215	0,008		
10	9	213,384	11,454	0,005		
11	10	254,524	12,407	0,004		

Após a inserção das fórmulas de R² e ERRSQ, os respectivos valores referentes aos mesmos aparecem. É importante perceber que a função erro já está em um valor pequeno, como pode ser visto na Tabela 7.10.

Tabela 7.10 - Tabela com os dados de regressão inicializados pelos valores obtidos da regressão linear.

	A	B	C	D	G	H	I
1	Amostra	Ce	qe	qeCal			
2	1	0,242	0,350	0,351		qmax	11,682
3	2	0,336	0,486	0,482		KL	0,128
4	3	0,557	0,795	0,777		R ²	0,993
5	4	2,633	2,751	2,945		ERRSQ	1,547
6	5	9,100	6,334	6,286			
7	6	44,949	9,835	9,952			
8	7	99,284	10,310	10,830			
9	8	130,384	11,215	11,022			
10	9	213,384	11,454	11,269			
11	10	254,524	12,407	11,334			

3º passo: Criar um gráfico com os valores experimentais e com os valores calculados (colunas B, C e D), como na Figura 7.3. Caso não seja feita a análise de regressão linear primeiro para estimação dos parâmetros a serem estudados ($q_{\text{máx}}$ e K_L), faz-se a inserção de valores arbitrários. Na Figura 7.3 o valor usado para esses parâmetros foi 1, resultando em valores experimentais e calculados distantes. Após a inclusão dos parâmetros obtidos da análise de regressão linear, os pontos gráficos já estão visualmente próximos (Figura 7.4).

4º passo: Após a escolha dos valores de $q_{\text{máx}}$ e K_L vamos utilizar o método solver do Excel, em que devemos entrar no menu dados<solver e preencher a janela, conforme Figura 7.5. Clicar em resolver.

Pode ser observado na Tabela 7.11 que o valor do erro diminuiu após a análise de regressão não linear. O resultado após a regressão é apresentado na Figura 7.6.

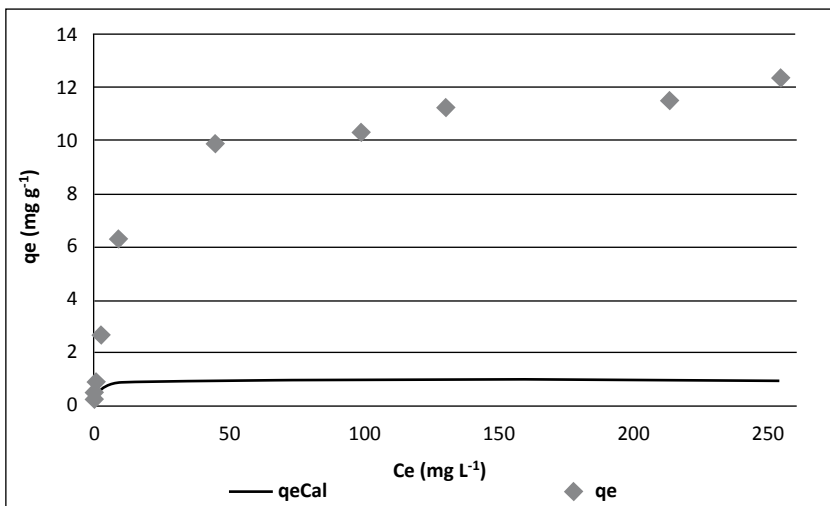


Figura 7.3 - Gráfico com valor inicial $q_{máx}=1$, $K_L=1$.

Fonte: Elaborada pelos autores.

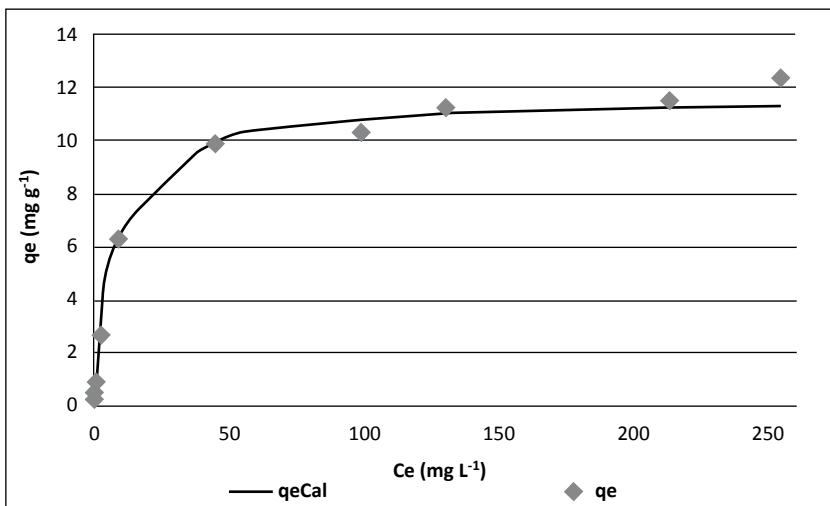


Figura 7.4 - Gráfico com valores iniciais para $q_{máx}$ e K_L obtidos da análise de regressão linear.

Fonte: Elaborada pelos autores.

Parâmetros do Solver

Definir Objetivo:

Para: ☐ Máx. ☒ Mín. ☐ Valor de:

Alterando Células Variáveis:

Sujeito às Restrições:

☒ Tornar Variáveis Irrestritas Não Negativas

Selecionar um Método de Solução:

Método de Solução
 Selecione o mecanismo GRG Não Linear para Problemas do Solver suaves e não lineares. Selecione o mecanismo LP Simplex para Problemas do Solver lineares. Selecione o mecanismo Evolutionary para problemas do Solver não suaves.

Figura 7.5 - Caixa de texto com os parâmetros do “SOLVER”.

Fonte: Elaborada pelos autores.

Tabela 7.11 - Tabela e gráfico com os dados após a análise de regressão não linear.

	A	B	C	D	G	H	I
1	Amostra	Ce	qe	qeCal			
2	1	0,242	0,350	0,322		qmax	11,990
3	2	0,336	0,486	0,442		KL	0,114
4	3	0,557	0,795	0,716		R ²	0,994
5	4	2,633	2,751	2,768		ERRSQ	1,271
6	5	9,100	6,334	6,105			
7	6	44,949	9,835	10,032			
8	7	99,284	10,310	11,017			
9	8	130,384	11,215	11,234			
10	9	213,384	11,454	11,517			
11	10	254,524	12,407	11,591			

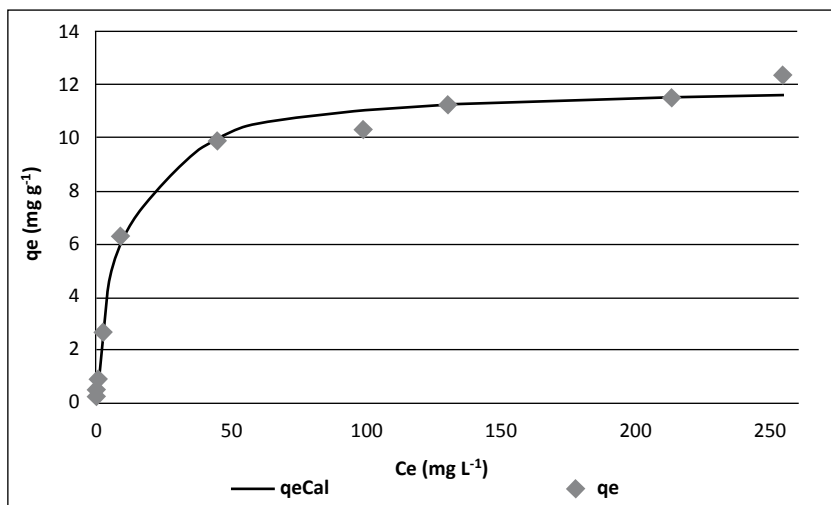


Figura 7.6 - Resultado gráfico após a análise de regressão não linear com valores experimentais e calculados.

Fonte: Elaborada pelos autores.

É importante verificar que a soma dos resíduos ao quadrado obtido pela análise de regressão não linear é menor do que a obtida por análise de regressão linear, utilizando qualquer modelo de linearização (Tabela 7.12). O modelo de Eadi-Hofstee não apresentou uma reta.

Tabela 7.12 - Comparação entre a forma não linear e linearizada do modelo de Langmuir.

	Hannes	Lineweaver-burker	Eadi-Hofstee	Scatchard	N-Linear
Qmáx	12,376	11,682	-	11,886	11,99
KL	0,096	0,128	-	0,124	0,114
ERRSQ	1,709	1,548	-	1,346	1,271

Outros modelos de isotermas de adsorção, cinética de adsorção e curvas de ruptura podem ser estudados de maneira semelhante.

Planejamento de experimentos

O objetivo geral de um experimento é realizar mudanças nas variáveis de seu processo, entrada, e verificar como estas influenciam na resposta, saída do processo. No experimento fatorial, as variáveis são chamadas de fatores e os valores que elas assumem são chamados de níveis. Em um experimento convencional, a mudança nos fatores é realizada uma de cada vez. Já no experimento fatorial os fatores variam simultaneamente.

O experimento fatorial tem algumas vantagens em relação a outras formas de planejamento de experimentos, pois, a partir dele, podem ser realizadas inferências sobre as variáveis através de um modelo de regressão. Assim, é possível atingir um valor ótimo para a resposta (máximo ou mínimo), reduzindo tempo de ensaios, custos, otimizando todo o processo.

O planejamento fatorial aplicado a experimentos de adsorção pode ser realizado em várias etapas, tanto no preparo do material adsorvente como na fase de ensaios de adsorção. Abaixo estão descritos os principais tipos de planejamento de experimentos.

- **Delineamento de Plackett-Burmann** (seleção de variáveis): tem por objetivo a seleção de variáveis. É aconselhado seu uso para um grande número de variáveis, eliminando previamente as variáveis menos importantes. É recomendado que sejam realizados, no mínimo, 4 ensaios a mais que o número de variáveis independentes e a realização de, no mínimo, 3 repetições no ponto central (RODRIGUES; IEMMA, 2009);

- **Delineamento fatorial fracionário**: também utilizado para seleção de variáveis. A partir dele se obtém um número menor de ensaios em que é necessário conhecer os aliases para construção do modelo inicial, contendo apenas os termos que se deseja estimar;

- **Metodologia de superfície de resposta**: o modelo apresenta termos quadráticos e eventualmente podem aparecer termos cúbicos;

- **Delineamento composto central**: gera um modelo quantitativo do processo. O mais utilizado é o composto central rotacional;

- **Delineamento Box-Behnken**: é um delineamento quadrático independente, que não possui termos fracionários ou termos fatoriais. Estes delineamentos são rotacionais e requerem três níveis de cada fator; os tratamentos são pontos médios das arestas (NIST Handbook);

- **Matrix Doehlert**: os pontos da matriz correspondem aos vértices de um hexágono gerado em um simplex regular. Este tipo de experimento necessita de um número menor de experimentos que o planejamento composto central, entretanto a disponibilidade em softwares estatísticos dificulta a difusão deste tipo de experimento; planilhas em Excel podem ser obtidas para este tipo de experimento (TEÓFILO e FERREIRA, 2006).

Na Figura 7.7, é possível observar os principais tipos de planejamento de experimentos.

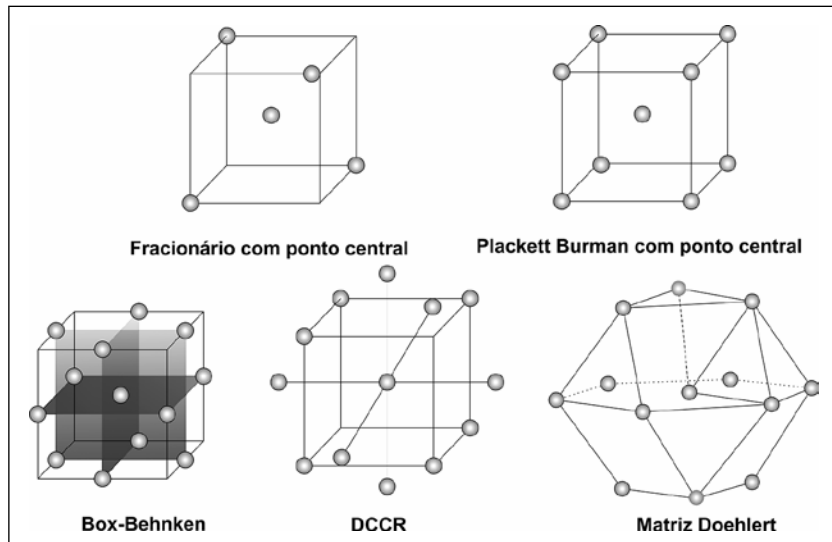


Figura 7.7 - Principais tipos de experimentos em esquema fatorial.

Fonte: Elaborada pelos autores.

Na Tabela 7.13 segue uma orientação para escolha do tipo de experimento.

Tabela 7.13 - Escolha do tipo de delineamento de experimento.

Número de fatores	Seleção de variáveis	Superfície de resposta
2-4	Fatorial completo ou fracionário	Central compósito ou Box-Behnken
5 ou mais	Fatorial fracionário ou Plakett-Burman	Realizar uma seleção de variáveis primeiro, matrix Doehlert

Fonte: Adaptado de (NIST Handbook).

Na realização dos experimentos, as variáveis são codificadas com o objetivo de facilitar as operações com matrizes e tornar todas as colunas ortogonais. Para os experimentos estudados, os fatores irão variar em um nível inferior, sinal $-$, e em um nível superior, sinal $+$.

Para escolha das variáveis que serão usadas no planejamento, vamos ver alguns exemplos. Na fase de preparo do material adsorvente podemos citar alguns fatores importantes como granulometria, controle de temperatura e pH de síntese do material adsorvente (Figura 7.8). Na fase dos ensaios de adsorção, podemos citar massa do adsorvente, concentração do adsorvato, e velocidade de agitação (MULINARI; SILVA; SILVA, 2006; SAADAT; KARIMI-JASHNI, 2011; BINGOL; TEKIN; ALKAN, 2010). Uma breve revisão da literatura dá um indicativo dos fatores mais significativos, (VIDAL et al., 2011; VIDAL et al., 2012; TSIBRANSKA; HRISTOVA, 2010; JI et al., 2012; MESKI et al., 2011; ANTONOPOULOU; PAPADOPOULOS; KONSTANTINOU, 2012; SADEGHI-KIAKHANI; ARAMI, 2013; PILLAI et al., 2009; LIMA et al., 2012). Novos fatores considerados importantes devem ser incluídos no planejamento.

Para a escolha das variáveis deve-se levar em consideração o levantamento bibliográfico de processos similares, custo e limita-

ções técnicas. Por exemplo, considere um tratamento de um efluente por adsorção. Se para a aplicação do sistema de adsorção for necessário alterar, de forma significativa, as variáveis de processo, pode ser que este material seja inadequado, ou então dar condições mínimas para que o adsorvente possa entrar em equilíbrio com a corrente do efluente, como temperatura ideal, tempo de contato e pH.

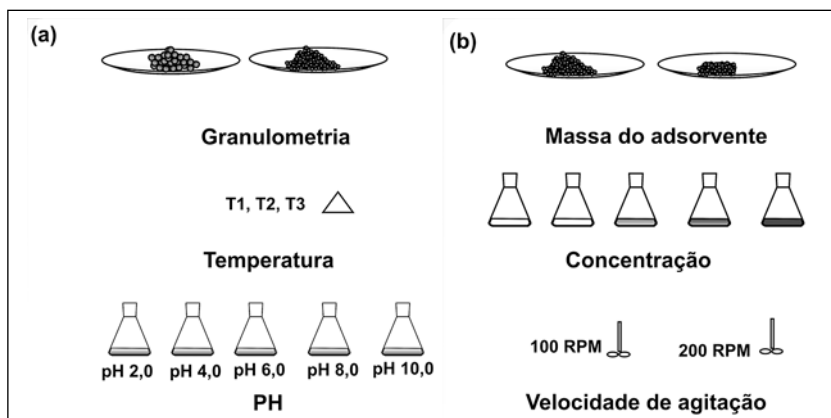


Figura 7.8 - Variáveis em um experimento de adsorção.

Fonte: Elaborada pelos autores.

A próxima pergunta que surge é se os experimentos devem ser realizados variando um fator de cada vez e mantendo os outros fixos, ou variar tudo ao mesmo tempo. A forma de realizar os experimentos variando um fator de cada vez, pode levar a conclusões inconsistentes ou não atingir o ponto ótimo, por exemplo, como visto na Figura 7.9. Quando se realizam os experimentos variando a temperatura, não temos como saber como o pH afeta o processo de adsorção em outras temperaturas, pois o mesmo já está fixado. Ou ainda como a variação do tamanho da partícula interage com a alteração na velocidade de agitação, pois para o ensaio de variação de agitação o tamanho de partícula já está fixo.

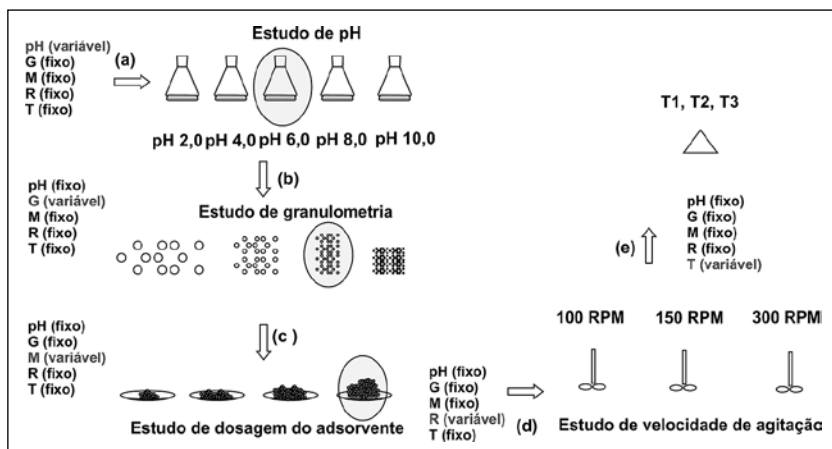















Figura 7.9 - Experimento fatorial variando uma variável de cada vez.

Fonte: Elaborada pelos autores.

Assim, é importante que seja verificada a influência dos níveis de uma variável nos níveis da outra. Por exemplo, se deseja estudar três pHs e duas granulometrias em um ensaio de adsorção, é interessante que as duas granulometrias sejam estudadas nos três pH, resultando em 6 experimentos. A Figura 7.10 (a), mostra um estudo de adsorção com 5 fatores (pH, granulometria, dosagem do adsorvente, velocidade de agitação e temperatura), totalizando 720 experimentos sem replicatas e 4320 experimentos para experimentos em triplicata. Utilizando a mesma quantidade de fatores e variando cada fator em dois níveis, o número de experimentos cai para 32 experimentos para uma replicata e 128 experimentos para triplicata (Figura 7.10 (b)). O número de experimentos em um planejamento fatorial pode ser calculado por 2^K . Para um número k de fatores, trabalhando em dois níveis, serão necessários 2^k experimentos. Para 5 fatores em dois níveis teremos $2^5=32$ experimentos.

Variável	Nível					
pH						pH (5X)
	pH 2,0	pH 4,0	pH 6,0	pH 8,0	pH 10,0	
granulometria						G (4X)
dosagem do ads.						M (4X)
agitação	100 RPM		150 RPM		300 RPM	R (3X)
						
Temperatura	T1		T2		T3	T (3 X)
						
Total de experimentos: 720 experimetnos						
Total de experimentos com duplicata: 1440 experimetnos						
Total de experimentos com triplicata: 4320 experimetnos						

(a)

Figura 7.10a - Planejamento de experimento sem fatorial (a).

Fonte: Elaborada pelos autores.

Notadamente, podemos perceber que o número de experimentos diminuiu bastante. Contudo o pesquisador pode se perguntar o que foi feito com os outros níveis de cada fator. É importante citar que este experimento realizado inicialmente é um experimento de seleção de variáveis, ou “screening design”, e tem por objetivo reduzir o número de variáveis, portanto não é necessário testar vários níveis de cada fator.

Suponhamos que o número de variáveis significativas encontradas no experimento de seleção de variáveis seja 3, então o total de experimentos a ser realizado deve ser $2^3=8$, mas as combinações destes experimentos já foram realizados na parte de seleção de va-

riáveis e seus resultados podem ser utilizados em um delineamento composto central rotacional.











Variável	Nível	
pH	 pH 4,0	 pH 8,0
granulometria		
dosagem do ads.		
agitação	150 RPM 	300 RPM 
Temperatura	T1 	T2 
Total de experimentos: 32 experimentos Total de experimentos com duplicata: 64 experimentos Total de experimentos com triplicata: 128 experimentos		

Figura 7.10b - Planejamento com experimento fatorial (b).
 Fonte: Elaborada pelos autores.

Na equação 7.12 e 7.13 temos um modelo linear de 1ª ordem com e sem interação respectivamente. Ao acrescentar o termo de interação ao modelo, o plano pode ficar torcido devido a esta interação. Os coeficientes β_0 , β_1 , β_2 , β_{12} são os coeficientes de regressão, ε é o termo erro aleatório, o coeficiente β_0 é a média geral de todas as observações, as estimativas dos coeficientes são a metade dos efeitos para o fator correspondente, o modelo serve para obter os valores preditos em qualquer região do experimento (MONTGOMERY, 2004).

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \varepsilon \quad (\text{Eq. 7.12})$$

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \varepsilon \quad (\text{Eq. 7.13})$$

O próximo passo é verificar se o comportamento do experimento é um modelo de 1ª ordem ou um modelo de ordem superior, ou seja, apresenta curvatura. O acréscimo de um ponto central pode ser uma boa alternativa para determinar o erro experimental e verificar a curvatura no modelo através de avaliação dos resíduos ou análise de variância. Normalmente o número de pontos centrais a serem testados é arbitrário. O ponto central é o ponto médio entre os fatores.

Após a realização dos ensaios no ponto médio e caso seja comprovada uma curvatura do modelo de regressão, um polinômio de ordem superior deve ser utilizado como modelo, como na equação 7.14. É necessário realizar um delineamento composto central rotacional ou outro modelo de superfície de resposta:

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i < j=2}^k \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (\text{Eq. 7.14})$$

No delineamento composto central rotacional, o número de experimentos axiais é 2^*K , ou seja, para $K=3$ temos 6 pontos axiais. Agora podemos perceber que os fatores foram variados em vários níveis e, mesmo para experimentos realizados em triplicata, o número total de experimentos é de 54 ensaios + 104 ensaios do experimento fatorial com 5 fatores, totalizando 158 experimentos, que é um número bem menor que os 4320 previstos. O modelo de regressão pode ser representado por um modelo quadrático. A verificação da significância dos efeitos pode ser realizada de forma gráfica, tais como: gráfico de probabilidade normal, gráfico de pareto, análise de resíduos, ou através de análise de variância ou teste t. Na Figura 7.11 temos a montagem de um experimento fatorial em várias etapas. A parte cúbica, Figura 7.11 (a), em que o número de experimentos

é 2^K . Porção central com um número aleatório de experimentos, Figura 7.11 (b). Pontos axiais, Figura 7.11 (c). Normalmente o número de experimentos é igual $2 \times K$, os valores dos pontos axiais variam entre 1 e $\alpha = \sqrt[2]{K}$, e o planejamento é chamado esférico, os pontos cúbicos e axiais ficam em um hipersfera. Quando $\alpha = 1$ os pontos axiais se situam nas faces de um hipercubo para um experimento rotacional o valor de alfa pode ser calculado pela equação 7.15 (RODRIGUES; IEMMA, 2009):

$$\alpha = \sqrt[4]{2^k} \quad (\text{Eq. 7.15})$$

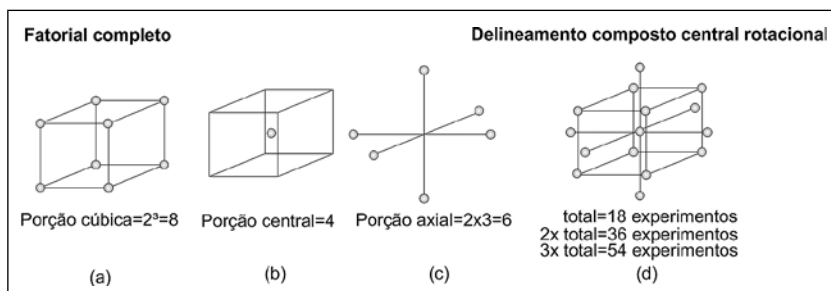


Figura 7.11 - Comparativo experimento fatorial 2^3 e experimento com as variáveis em vários níveis.
Fonte: Elaborada pelos autores.

Inserindo um pouco mais de conceitos sobre experimento fatorial, um experimento fatorial é uma ferramenta estatística que visa otimizar experimentos através de modelos de regressão linear (MONTGOMERY; PECK; VINING, 2006) e pode ser representado pela equação 7.16:

$$y = x * b + \varepsilon \quad (\text{Eq. 7.16})$$

Onde:

y: representa um vetor com as respostas dos experimentos;

x: é a matriz dos experimentos;

b: vetor que representa os efeitos de cada experimento.

Então para encontrar os efeitos do experimento fatorial basta encontrar o vetor b e este, por sua vez, pode ser obtido facilmente por operações com operações matriciais (equações 7.17-7.21):

$$y = x * b + \varepsilon \tag{Eq. 7.17}$$

$$x * b = y + \varepsilon \tag{Eq. 7.18}$$

$$(x^t * x) * b = x^t * y + \varepsilon \tag{Eq. 7.19}$$

$$(x^t * x)^{-1} * (x^t * x) * b = (x^t * x)^{-1} * x^t * y + \varepsilon \tag{Eq. 7.20}$$

$$b = (x^t * x)^{-1} * x^t * y + \varepsilon \tag{Eq. 7.21}$$

Para exemplificar, vamos realizar um experimento fatorial de 2 (dois) fatores em que os fatores são catalisador e temperatura. Os níveis se encontram na Tabela 7.14:

Tabela 7.14 - Variáveis de experimento fatorial de escolha de um catalisador.

	-1	1
Temperatura	40	60
Catalisador	A	B

Fonte: (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2003).

A reação catalítica apresentou os rendimentos (R%) dados na Tabela 7.15, onde também são apresentados a média, a variância, graus de liberdade, variância conjunta, desvio padrão e erro efetivo:

Tabela 7.15 - Resumo do experimento fatorial de reação catalítica, média, variância e graus de liberdade.

Ensaio	Temperatura	Catalisador	R%	Média	Variância	gl (n-1)
1	40	A	57 61	59	8	1
2	60	A	92 88	90	8	1
3	40	B	55 53	54	2	1
4	60	B	66 70	68	8	1

A Tabela 7.16 apresenta um resumo da matriz do experimento. A primeira coluna representa os resultados médios dos ensaios, as quatro colunas seguintes representam a codificação dos resultados, dos efeitos principais e dos efeitos de interação, respectivamente, enquanto a última coluna representa os coeficientes.

Tabela 7.16 - Matriz com o experimento fatorial.

y	X				b
	y	T	C	TC	
59	1	-1	-1	1	b0
90	1	1	-1	-1	b1
54	1	-1	1	-1	b2
68	1	1	1	1	b3

A Figura 7.12 apresenta um procedimento simples de operações de matrizes em que é possível encontrar os coeficientes do modelo do experimento, o procedimento é de fácil reprodução e pode ser executado no software Excel.

Após encontrar os coeficientes do modelo é importante verificar quais destes efeitos são significativos. Isto pode ser realizado calculando-se a significância conforme a Tabela 7.17. Como os coeficientes são a metade do efeito, multiplicando-se os coeficientes por 2 e comparando com o valor $t_4 \times s$ (efeito) podemos concluir que todos os efeitos são significativos:

Tabela 7.17 - Significância dos efeitos.

Ao nível de confiança de 95%	
Significância do efeito $> t_4 \times s$ (efeito)	
$1-\alpha=0,95$	
$\alpha=0,05$	
$\alpha/2=0,025$	
$z=2,776$	
$t_4 \times s$ (efeito) $=2,776*1,8=5\%$	

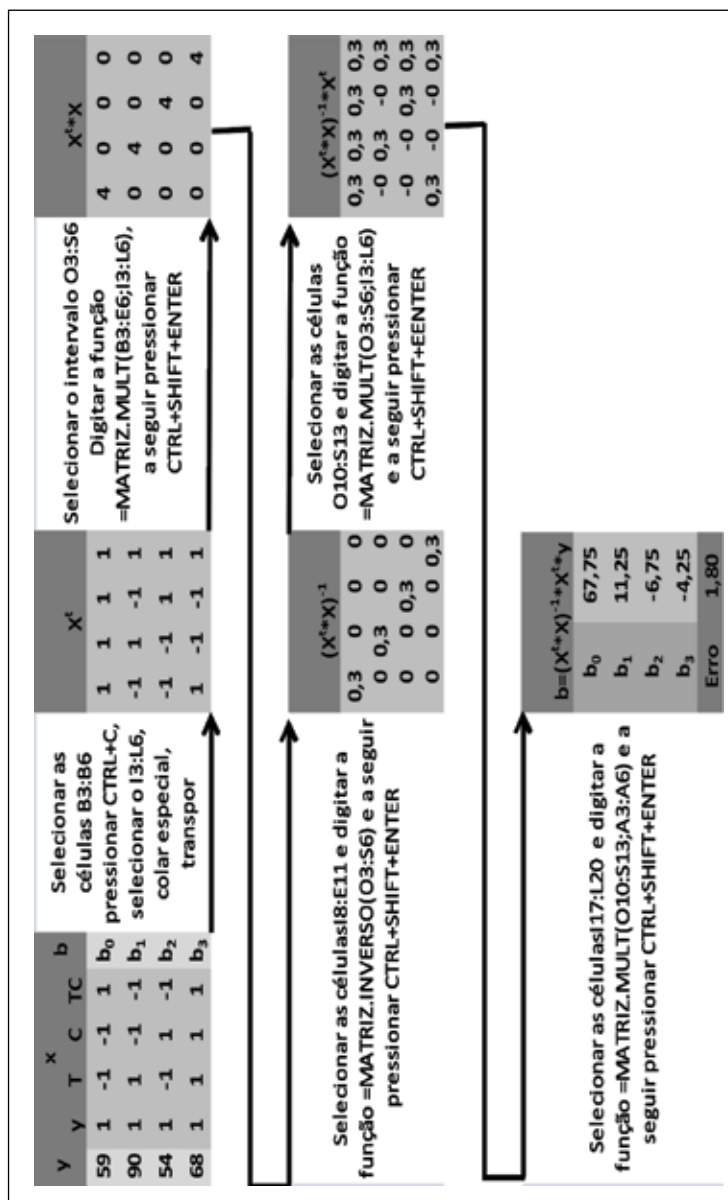


Figura 7.12 - Procedimento matricial no Excel.
Fonte: Elaborada pelos autores.

O modelo final pode ser representado pela equação 7.22. Ao substituírmos os coeficientes de qualquer linha da matriz da Figura 7.12, que representa um experimento, teremos automaticamente o valor da resposta:

$$y = 67,75 + 11,25T - 6,75C - 4,25TC \quad (\text{Eq. 7.22})$$

O exemplo anterior apresenta apenas duas variáveis. Para um número maior a execução torna-se complicada ou, caso seja necessário plotar gráficos, como por exemplo, o gráfico de superfície de resposta. Pode-se também utilizar planilhas mais sofisticadas (TEÓFILO e FERREIRA, 2006), contudo existem softwares gratuitos que também podem ser usados. Para a maioria dos exemplos, será usado o software gratuito R Project, (R, 2012) e o pacote escolhido para realização dos experimentos foi “qualityTools”, (ROTH, 2012). Existe também a opção de realizar o planejamento acessando o link:

<http://webapps.r-qualitytools.org/brew/facDesign/facDesign.html>

Seleção de variáveis (Delineamento experimental tipo Plackett-Burman)

Os delineamento do tipo Plackett-Burman para seleção de variáveis gera um experimento no qual o número de corridas é múltiplo de 4 (PLACKETT; BURMAN, 1946). Ao gerar a matriz, o número de colunas é diferente do número de fatores; estas colunas a mais são chamadas de colunas inertes e são usadas para o cálculo do resíduo (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2003). Recomenda-se que o planejamento tenha, no mínimo, quatro ensaios a mais que o número de variáveis (RODRIGUES; IEMMA, 2009). A partir dos comandos contidos na Tabela 7.18, é possível gerar o experimento no R. Para realização do experimento do tipo Plackett-Burman será usado o pacote FrF2 (<http://cran.r-project.org/web/packages/FrF2/>

FrF2.pdf). Será realizado um planejamento fatorial completo com 16 ensaios, sendo 4 no ponto central. O procedimento é simples:

- digita-se a biblioteca, library (FrF2);
- digita-se o nome do conjunto de dados com o número de ensaios e se determina o número de ensaios, número de replicatas, e é definido o número de variáveis. Da t= pb (...);
- entra-se com a variável resposta, y = c (...); dat=add.response (dat,y, replace = FALSE);
- e finalmente com o modelo, LinearModel.1 <- lm(y ~ ...data=dat), summary (LinearModel.1);
- É possível também realizar a análise gráfica de resíduos pelo comando plot (lm.1).

Tabela 7.18 - Comandos para execução de planejamento Plackett-Burman no R.

#Experimento Plackett-Burman

library (FrF2)

dat=pb (nruns = 12, n12.taguchi = FALSE, n factors = 12 -1, n center = 4 , replications= 1, repeat.only = FALSE ,

randomize = TRUE, seed = 30497 , factor.names=list (A = c (-1,1), B = c (-1,1), C = c (-1,1), D = c (-1,1)))

y = c (56.3,52.2,56.8,71.2,69.2,76.6,54.5,76.6,58.4,62.1,43,71.1,49.7,74.8,44.5,59.54)

dat = add.response (dat,y, replace = FALSE)

LinearModel.1 <- lm (y ~ A + B + C + D, data = dat)

Summary (LinearModel.1)

Plot (lm.1)

Tabela 7.19 - Resultado da análise de regressão para o planejamento Plackett-Burman.

#Experimento Plackett-Burman, resultados				
Coefficients: Estimate Std. Error t value Pr (> t)				
(Intercept)	61.034	1.141	53.513	1.20e-14 ***
A	10.742	1.317	8.156	5.43e-06 ***
B	1.775	1.317	1.348	0.205
C	1.292	1.317	0.981	0.348
D	3.792	1.317	2.879	0.015 *
Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1				
Residual standard error: 4.562 on 11 degrees of freedom				
Multiple R-squared: 0.8758, Adjusted R-squared: 0.8307				
F-statistic: 19.4 on 4 and 11 DF, p-value: 6.049e-05				

Seleção de variáveis (fatorial fracionário)

É um tipo de delineamento utilizado para situações em que os efeitos de segunda ordem ou superiores possam ser considerados desprezíveis (RODRIGUES; IEMMA, 2009). A geração de um experimento fatorial fracionário é realizado a partir de uma função geradora. Suponha que em vez de realizar o experimento do tipo Plackett-Burman realizemos um experimento fatorial do tipo 2^{4-1}_{IV} . Vamos entender a notação: o experimento que inicialmente teria 16 experimentos mais 4 experimentos no ponto central, terá agora $2^3+4 = 12$ experimentos. Perceba que, para o planejamento Plackett-Burman, foram realizados 12pb+4PC e o índice IV indica a resolução do experimento e é definido pela função geradora, I = ABCD, isto quer dizer que os sinais da 4ª variável serão obtidos por combinação das outras 3. Para um fatorial

fracionário do tipo 2^{4-1}_{IV} , os efeitos principais não se misturam com interações de 2 fatores, mas estas, por sua vez, se misturam entre si (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2003). A partir dos comandos contidos na Tabela 7.20 é possível gerar o experimento no R.

Tabela 7.20 - Comandos para execução de planejamento fatorial fracionário no R.

#Experimento fatorial fracionário
library (qualityTools)
 Dat = fracDesign (k = 4, gen = "D = ABC", centerCube = 4)
 y<-c (76.9,58.2,75,49.7,71.1,44.5,56.3,71.9,52.2,58.4,59.54,56.8)
 response (dat) = data.frame (y)
 lm.1=lm (y~A + B + C + D, data = dat)
 summary (lm.1)

Tabela 7.21 - Resultado da análise de regressão para o planejamento fatorial fracionário.

#Experimento fatorial fracionário, resultados
Coefficients: Estimate Std. Error t value Pr(> t)
(Intercept) 60.8783 1.476741.226 1.29e-09 ***
A 10.7125 1.80865.923 0.000586 ***
B 0.6125 1.80860.339 0.744792
C 1.9375 1.80861.071 0.319576
D 2.9375 1.8086 1.624 0.148356

Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1
 Residual standard error: 5.115 on 7 degrees of freedom
Multiple R-squared: 0.8478, Adjusted R-squared: 0.7608
F-statistic: 9.746 on 4 and 7 DF, p-value: 0.00546

Experimento fatorial completo com ponto central

Para fatorial completo com ponto central usaremos a Tabela 7.22.

Tabela 7.22 - Comandos para execução de planejamento fatorial completo com ponto central no R.

Fatorial completo com ponto central
library (qualityTools)
library (alr3)
library (car)
dat.1 = facDesign (k = 4, p = 0, replicates = 1, blocks = 1, centerCube = 4)
y = c (56.3,44.5,69.2,49.3,71.1,43,52.2,75,49.7,74.8,54.5,71.9,56.8,58.4,71.2,58.2,76.6,62.1,76.9,59.54)
Response (dat.1) = y
lm.1= lm (y ~ A + B + C + D, data = dat.1)
summary (lm.1)
anova (lm.1)
pureErrorAnova (lm.1)
residualPlots (lm.1)
Plot (lm.1)

Tabela 7.23 - Resultado da análise de regressão para o planejamento composto central rotacional.

Fatorial completo com ponto central, resultados.
lm.default (formula = y ~ A + B + C + D, data = dat1.cp)
Residuals:
Min 1Q Median 3Q Max
-9.3620 -2.3070 0.1755 3.1192 5.5755
Coefficients:
Estimate Std. Error t value Pr(> t)
(Intercept) 61.5620 0.9877 62.326 < 2e-16 ***
A 10.5375 1.1043 9.542 9.23e-08 ***
B 1.1875 1.1043 1.075 0.2992
C 1.7375 1.1043 1.573 0.1365
D 3.2250 1.1043 2.920 0.0106 *

Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1
Residual standard error: 4.417 on 15 degrees of freedom
Multiple R-squared: 0.8731, Adjusted R-squared: 0.8393
F-statistic: 25.8 on 4 and 15 DF, p-value: 1.424e-06

Comparando os valores dos coeficientes obtidos pelo experimento do tipo Plackett-Burman e o fatorial fracionário com o experimento fatorial completo, podemos perceber que os experimentos de seleção de variáveis são adequados para se avaliar os efeitos principais e a estimativa dos coeficientes são bem próximos aos valores obtidos com o experimento fatorial completo.

Estudo de caso 1: Adsorção de sulfato em bagaço de coco verde modificado com sal quaternário de amônio

Para determinar a eficiência no preparo do material adsorvente foi realizado um experimento fatorial completo em que foram escolhidos 3 fatores, dois níveis e os ensaios foram realizados em triplicata. Os fatores utilizados foram concentração do agente quaternizante (C), temperatura (T), pressão (P). O preparo do material adsorvente seguiu a adição de um sal quaternário de amônio, cloreto de 3-cloro-2-hidroxipropiltrimetilamônio (QUAT 188, Down Chemical), seguido de tratamento térmico e pressão em dois níveis (LIMA et al., 2012).

Vamos detalhar agora os procedimentos utilizados para a realização dos experimentos. O experimento fatorial completo pode ser executado através do software estatístico R seguindo os passos das Tabelas 7.24 e 7.25:

- **Passo 1:** com o software R instalado, instalar o pacote de experimento fatorial digitando o comando `library (qualityTools)` e pressionar Enter.

- **Passo 2:** definir o número de variáveis (k), o número de ensaios no ponto central e o número de replicatas, digite `exp1 = facDesign (k = 3 , centerCube = 0, replicate s = 3)` e pressione Enter. Para o nosso exemplo, o número de variáveis é 3, não tem ponto central e o número de replicatas também é 3.

- **Passo 3:** definir o nome das variáveis, unidades de medida e os níveis de variação, digite os comandos abaixo e digite Enter.

Os níveis dos fatores foram temperatura (60-80 °C), volume de agente quaternizante por grama de material (1-2 mL g⁻¹), pressão (720-760 mmHg).

- **Passo 4:** exibir o resumo do experimento na tela, commando summary (exp1), pressione Enter, a saída do programa será: A coluna “RunOrder” é a ordem dos seus experimentos, as colunas A, B e C são as variáveis com o nível de variação que você deverá testar e y é a coluna das respostas obtidas para os experimentos, que no momento está vazia e é preenchida com NA.

- **Passo 5:** colocar o resultado dos experimentos no vetor y abaixo e anexar ao seu experimento, digitar os resultados dos experimentos conforme está abaixo:

Tabela 7.24 - Passo 1-5 para planejamento fatorial completo no R.

```
#Passo 1 - Passo2 - Passo 3
```

```
# Experimento factorial completo
library (qualityTools)
exp1 = facDesign ( k = 3 , replicates = 3)
names (exp1 ) = c ( " Temperatura " , "Concentração" , "Pressão ")
units (exp1) = c ("°C" , "mL/g" , "mmHg")
lows (exp1 ) = c (60, 1,720)
highs (exp1 ) = c (80,2,760)
summary (exp1 )
```

#Saída no R

Information about the factors:

	A	B	C
low	60	1	720
high	80	2	760
name	Temperatura	Concentração	Pressão
unit	°C	mL/g	mmHg
type	numeric	numeric	numeric

StandOrder	RunOrder	Block	A	B	C	y
6	6	1	1	1	-1	1 NA
4	4	2	1	1	1	-1 NA
11	11	3	1	-1	1	-1 NA
24					

#Passo 4 - Passo 5

```
y = c (1.80, 1.80, 0.35, 1.40, 1.50, 0.55, 0.37, 1.55, 1.80, 1.74, 0.30, 1.85, 0.60,  
1.70, 1.60, 0.46, 1.75, 1.54, 1.90, 1.55, 0.40, 1.70, 1.52, 1.76)
```

```
response (expl) = data.frame (y)
```

```
summary (expl)
```

#Saída no R

Information about the factors:

	A	B	C
low	60	1	720
high	80	2	760
name	Temperatura	Concentração	Pressão
unit	°C	ml/g	mmHg
type	numeric	numeric	numeric

StandOrder	RunOrder	Block	A	B	C	y
6	6	1	1	1	-1	1.60
4	4	2	1	1	1	1.85
11	11	3	1	-1	1	1.40
24					

Os passo 6-9 são apresentados na Tabela 7.25.

- **Passo 6:** realizar teste de significância do modelo, digitando o código. Como resultado, são realizadas análise de variância do modelo e análise de resíduos.

- **Passo 7:** plotar os gráficos de efeitos principais e efeitos de interação.

- **Passo 8:** digitar o código para obter o gráfico de pareto e o gráfico plot normal.

- **Passo 9:** digitar o código para obter os gráficos de superfície de resposta e superfície de contorno (Figura 7.13).

Tabela 7.25 - Comandos para execução de planejamento fatorial completo.

#Passo 6

```
lm.1=lm (y~A*B*C,data = exp1)
summary (lm.1)
aov.lm1 = aov (lm.1)
summary (aov.lm1)
plot (lm.1)
lm.default(formula= y~A*B*C,data=exp1)
```

Residuals:

Min	1Q	Median	3Q	Max
-0.78667	-0.05833	-0.00333	0.11417	0.40333

Coefficients:

Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t)
(Intercept)	1.312083	0.053595	24.482 4.15e-14 ***
A	0.4170830	0.053595	7.782 7.92e-07 ***
B	0.0812500	0.053595	1.516 0.149024
C	-0.2387500	0.053595	-4.455 0.000399 ***
A:B	-0.002083	0.053595	-0.039 0.969473
A:C	0.209583	0.053595	3.911 0.001246 **
B:C	-0.067917	0.053595	-1.267 0.223209
A:B:C	0.055417	0.053595	1.034 0.316515

Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 0.2626 on 16 degrees of freedom

Multiple R-squared: 0.8629, Adjusted R-squared: 0.8029

F-statistic: 14.38 on 7 and 16 DF, p-value: 8.029e-06

#Passo 7

```
effectPlot (exp1 , classic = TRUE)
interactionPlot (exp1)
```

#Passo 8

```
paretoPlot (exp1, alpha = 0.01)
normalPlot (exp1, alpha = 0.01)
```

#Passo 9

```
wirePlot (A, B, y, data = exp1)
contourPlot (A, B, y, data = exp1)
wirePlot (A, B, y, data = exp1)
wirePlot (A, C, y, data = exp1)
```

```
wirePlot (B, C, y, data = exp1)
contourPlot (A, B, y, data = exp1)
contourPlot (A, C, y, data = exp1)
contourPlot (B, C, y, data = exp1)
```

O software R requer do analista a escolha do nível de significância dos efeitos, linha Signif codes. Ao nível de significância de 0,01 são significativos os efeitos A, C e A:C. C (pressão) tem um efeito coeficiente estimado negativo indicando que um aumento no valor da pressão de 720 mmHg para 760 mmHg ocasiona uma redução na resposta. A partir destes resultados é possível montar o modelo de regressão ajustado equação 7.23.

$$y = 1,31 + 0,20A - 0,12C + 0.104AC \quad (\text{Eq. 7.23})$$

Os outros termos foram omitidos do modelo, pois não são significativos. É possível verificar, através do gráfico dos efeitos principais, que o aumento da temperatura e pressão favorece a melhoria das propriedades de adsorção do adsorvente, enquanto que o efeito da pressão é negativo, indicando que um aumento da pressão implica perda de eficiência, para os efeitos de interação (Figura 7.13 (a)).

Resultado semelhante se obtém com o gráfico de probabilidade normal e gráfico de pareto, em que se pode perceber os efeitos mais significativos relacionados a A, AC e C (Figura 7.14).

Através do gráfico de superfície de resposta, é possível ver que o aumento na capacidade de adsorção é influenciado pela alteração nas variáveis de síntese do adsorvente, tais como redução de pressão, aumento de temperatura e interação da temperatura com a pressão. Na Figura 7.15 (a, b) as superfícies de respostas não apresentam curvatura, enquanto que a superfície de resposta de pressão x concentração apresenta uma pequena torção, indicando um efeito de interação.

Nos gráficos de contorno, é possível visualizar a curvatura mais acentuada na Figura 7.15 (a), e por meio das curvas de contorno

é possível verificar as curvas equipotenciais e encontrar o ponto de melhor rendimento no preparo do material adsorvente.

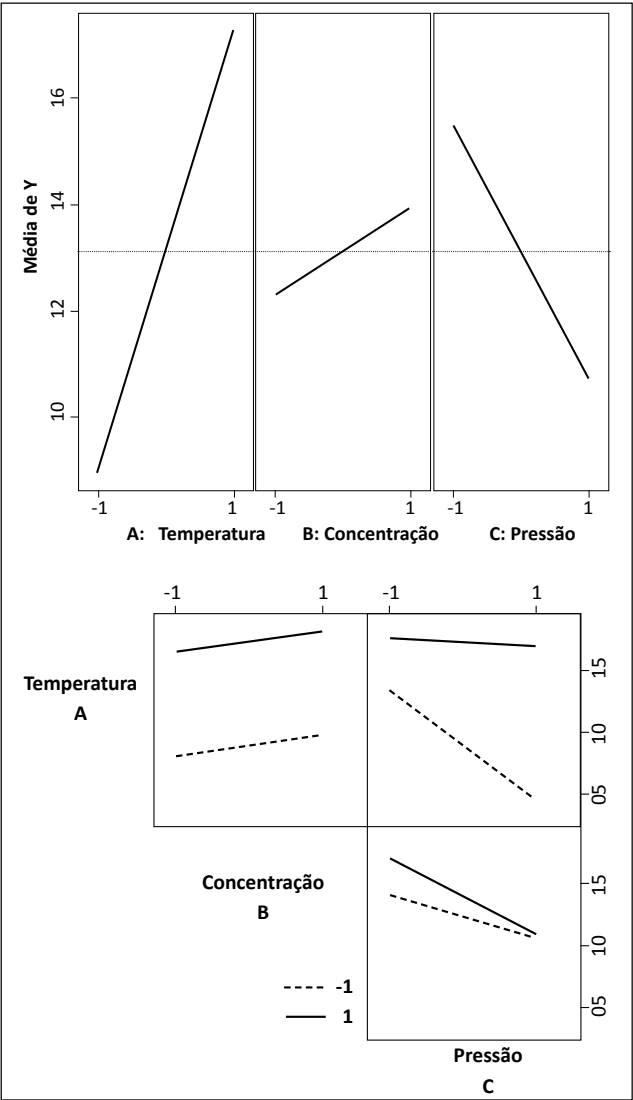


Figura 7.13 - Gráfico com efeitos principais e efeitos de interação para o experimento fatorial.
Fonte: Elaborada pelos autores.

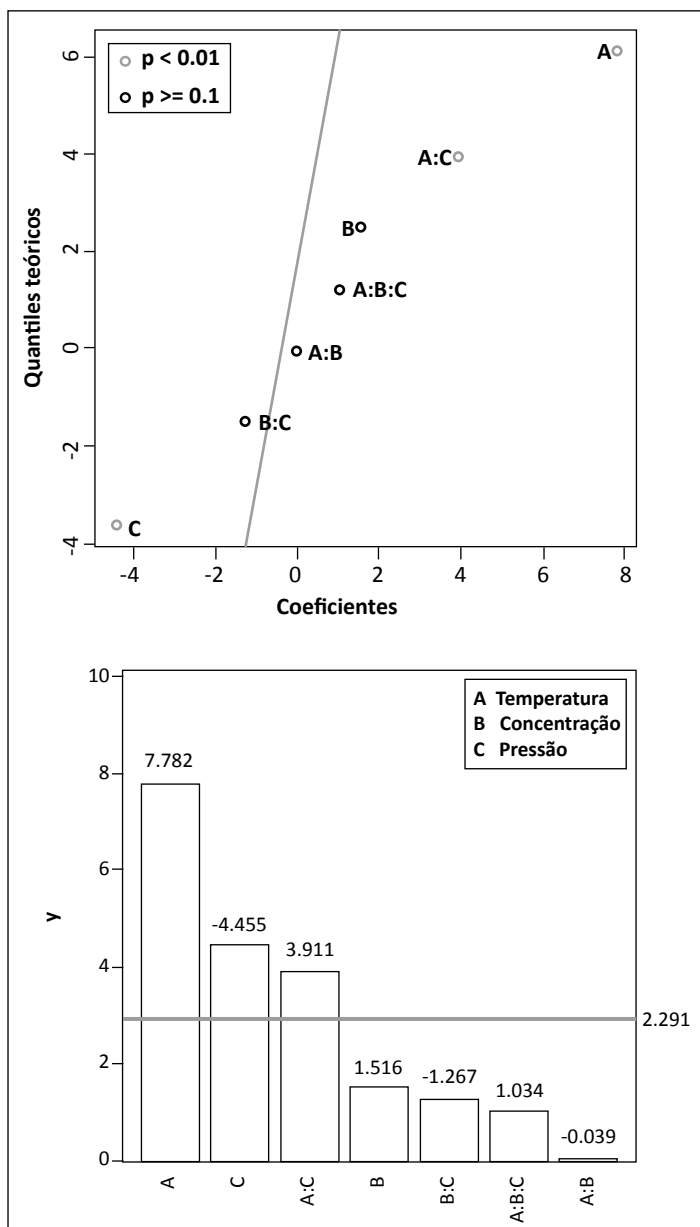


Figura 7.14 - Gráfico de probabilidade normal e pareto.

Fonte: Elaborada pelos autores.

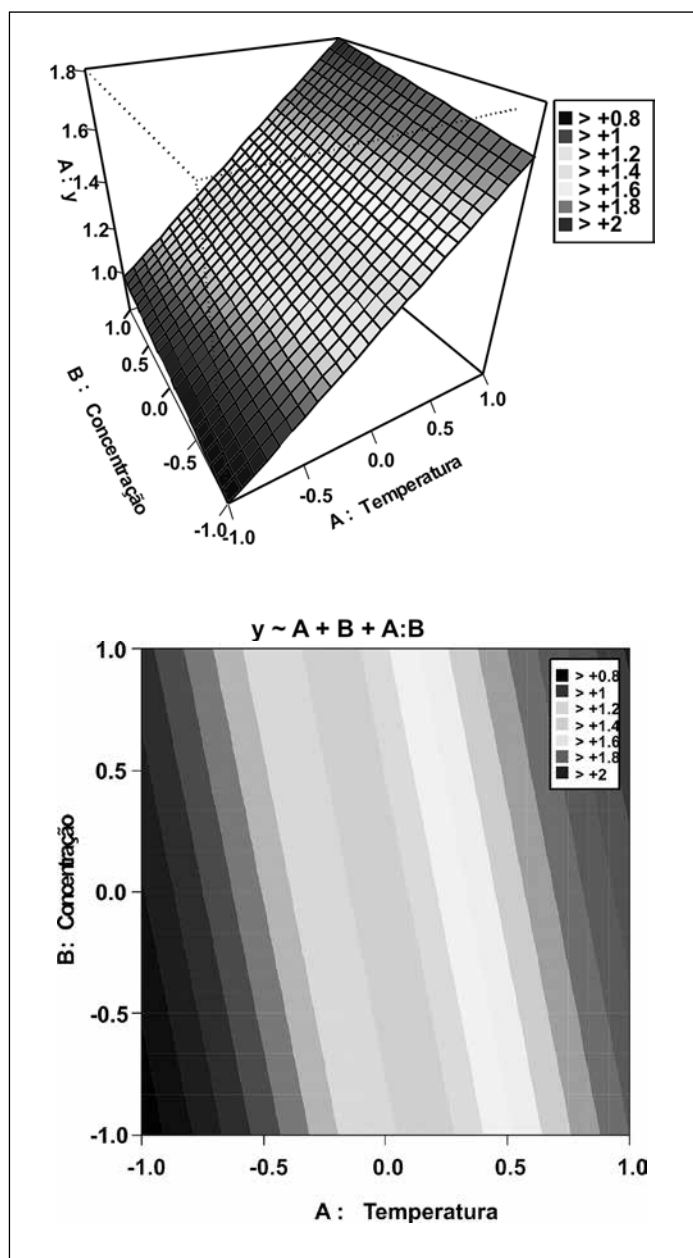


Figura 7.15 - Gráfico de superfície de resposta e gráfico de contorno.

Delineamento composto central rotacional (DCCR)

Para demonstração deste planejamento, será usada uma adaptação de um exemplo de otimização de um helicóptero de papel. As variáveis são: tamanho da asa, comprimento do corpo e largura do corpo (Figura 7.16). Os comandos para execução do planejamento aparecem na Tabela 7.26.

Tabela 7.26 - Bloco de comandos para delineamento composto central rotacional.

Delineamento composto central rotacional

#DCCR

library (qualityTools)

exp2 = rsmDesign (k = 3, alpha = "rotatable", cc = 2, cs = 2)

exp2 = randomize (exp2 , so = TRUE) # aleatorização

names (exp2) = c ("CA", "CC", "LC")

units (exp2) = c ("cm", "cm", "cm")

lows (exp2) = c (3,3,2) #optional

highs (exp2) = c (5,5,3) #optional

summary (exp2)

y = c (3.63,4.53,3.85,3.52,4.30, 5.96,2.52,2.63,2.07,2.63,2.07,3.29,3.30,2.85,2.41,
2.96,2.96,2.30)

response (exp2) = data.frame (y)

summary (exp2)

lm.1=lm (y~A*B*C, data = exp2)

summary (lm.1)

anova (lm.1)

aov.lm1 = aov (lm.1)

summary (aov.lm1)

plot (lm.1)

paretoPlot (exp2, alpha = 0.1)

normalPlot (exp2)

wirePlot (A, B, y, data = exp2) # gráfico de superfície

contourPlot (A, B, y, data = exp2) # gráfico de contorno

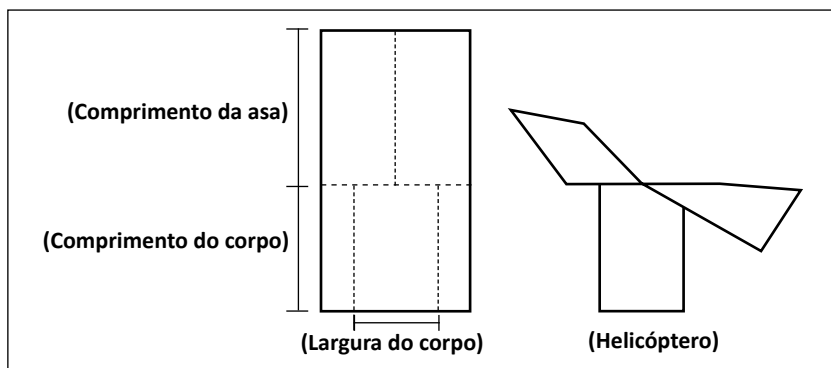


Figura 7.16 - Experimento com helicóptero de papel.

Fonte: Elaborada pelos autores.

Para o delineamento composto central rotacional a linha de comando “exp1= facDesign (k = 3, replicates = 3)” será substituída por “exp2 = rsmDesign (k = 2, alpha = “rotatable”,cc = 3,cs = 2)”. Como no experimento fatorial completo “k” indica o número de fatores, o valor de alfa indica como serão distribuídos os pontos axiais, podendo assumir “rotatable”, “orthogonal” ou um valor específico. “cc” é o mesmo comando “centercube”, “cs” é o número de pontos estrela. O restante dos comandos é idêntico ao experimento fatorial completo. Os resultados são apresentados na Figura 7.17, em que em (a) podemos perceber que apenas o comprimento do corpo foi significativo para o tempo de permanência do helicóptero no ar. Nas Figuras 7.17 (a), (b) e (c) são mostrados os gráficos de quantiles teóricos, superfície de resposta e de contorno, em que um menor comprimento de corpo e maior comprimento de asa indicam maior tempo de permanência no ar; este é apenas um exemplo para ilustrar a aplicação de DCCR.

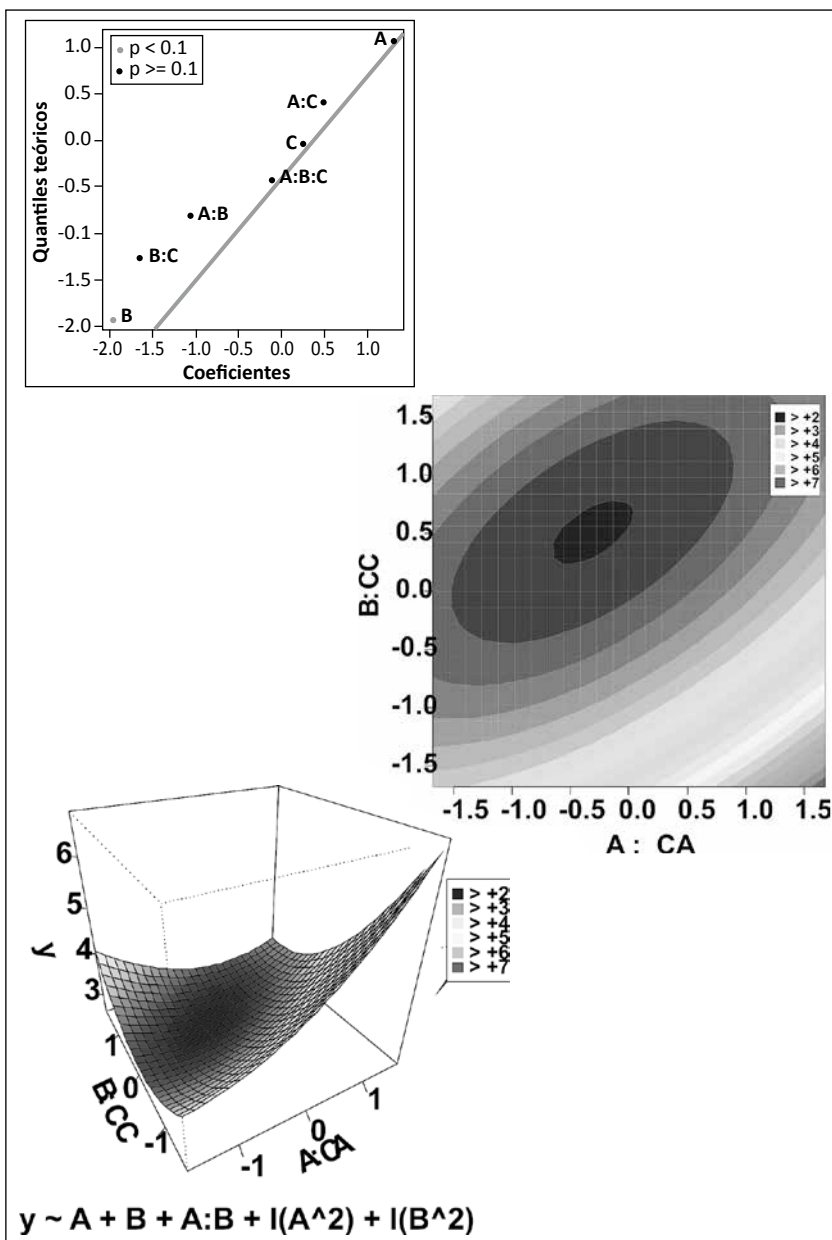


Figura 7.17 - Gráficos de superfície resposta e de contorno.
Fonte: Elaborada pelos autores.

Experimento tipo Box-Behnken

Experimento tipo Box-Behnken é uma alternativa ao DCCR e tem sido muito utilizado em vários trabalhos que envolvem otimização de superfície de resposta como, descoloração de corantes e investigação de propriedades de sílica mesoporosa (ARUNACHALAM; ANNADURAI, 2011; MICHAUX et al., 2013). Na Tabela 7.27 é apresentado o bloco de comandos para execução do planejamento, serão usadas as bibliotecas, `Doe.wrapper` e `rsm`, para mais detalhes consultar a ajuda do software digitando `help(função)`, para o nosso caso `help(Doe.wrapper)`, `help(rsm)` ou `??rsm`, para outros questionamentos consultar (LENTH, 2009).

Tabela 7.27 - Bloco de comandos para experimento do tipo Box-Behnken.

#Experimento tipo BoxBehnken

```
library(Doe.wrapper)
dat=bbd.design(nfactors= 3 , ncenter= 5 , ,randomize= TRUE ,seed= 12416 , factor.names=list(
A=c(-1, 1),B=c(-1,1),C=c(-1,1)))
y= c(15,15,17,13,15,18,17,19,17,23,23,12,13,23,19,15,18)
dat=add.response(dat,y, replace=FALSE)
datlm.l<- lm(y ~ (A + B + C)^2 + I(A^2) + I(B^2) + I(C^2) , data=dat)
summary(datlm.l)
dat.coded=code.design(dat)
dat.rsm=rsm(y ~ FO(x1, x2, x3) + TWI(x1, x2, x3) + PQ(x1, x2, x3),data=dat.coded)
summary(dat.rsm)
persp(dat.rsm , as.list(c( ~x2*x3)), contours="col", col=rainbow(30, end=5/6), atpos= 1 )
contour( dat.rsm, as.list(c( ~x2*x3 )), image= TRUE , atpos= 1 )
hist(resid(dat.rsm),xlab="Resíduos",ylab="Frequência",main="Histograma dos Resíduos")
qqnorm(resid(dat.rsm),xlab="Quantis teóricos",ylab="Quantis amostrais", main="Gráfico
Q-Q dos Resíduos")
qqline(resid(dat.rsm),col=2)
plot(fitted(dat.rsm),resid(dat.rsm),xlab="Valores ajustados",ylab="Resíduos",main="Resíduos
x Valores Ajustados")
abline(h=0,lty=2,col=2)
plot(resid(dat.rsm), type="o", xlab="Ordem", ylab="Resíduos",main="Resíduos x Ordem")
abline(h=0,lty=2,col=2)
steepest(dat.rsm, dist = c(0.1, 0.7, 1))
canonical.path(dat.rsm, dist = seq(-5, 5, by = 0.5))
```

Matrix Doehlert

A matriz Doehlert também pode ser utilizada em experimentos de adsorção, desde o preparo até a aplicação (BIANCHIN et al., 2008). Infelizmente poucos são os softwares que possuem este tipo de planejamento em suas rotinas. O software MODDE é um deles, como já foi citado anteriormente; para o planejamento com duas variáveis pode-se utilizar planilhas no Excel predefinidas ou quem tiver interesse em configurar o código no R também é possível.

Experimento de mistura

Um experimento de mistura é um tipo especial de experimento de superfície de resposta (MYERS; MONTGOMERY; ANDERSON-COOK, 2009). Os delineamentos de experimentos anteriormente mostrados são realizados com variáveis independentes, o que não ocorre para experimentos de mistura, em que a resposta depende apenas das proporções e não da quantidade total (SCHEFFÉ, 1958), e que a proporção pode ser por volume, peso ou por moles. Quando se determina a composição de um, a proporção do outro é automaticamente definida, pois as variáveis são dependentes; para o caso de um experimento de mistura de três componentes, quando se determina a composição de dois deles, o terceiro fica definido.

$$\sum_{i=1}^q x_i = 1 \quad (\text{Eq. 7.24})$$

Para um experimento de mistura de dois componentes a composição se situa em uma linha reta; para uma mistura de três componentes a composição se situa em um triângulo; e para uma mistura de 4 componentes a composição se situa em um tetraedro, Figura 7.18:

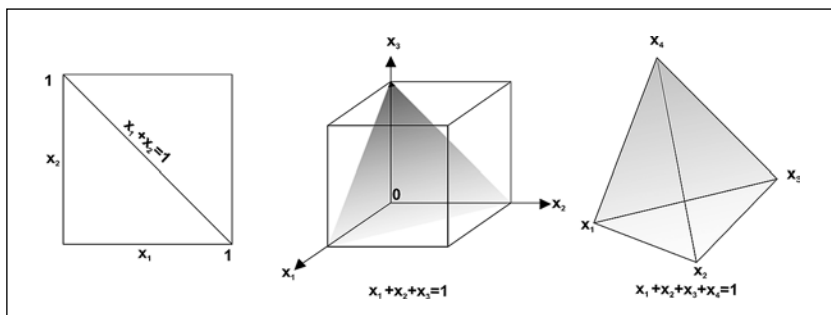


Figura 7.18 - Esquema de representação de experimento de mistura.

Fonte: Elaborada pelos autores.

A escolha da composição de solventes em HPLC (BORGES et al., 2007a), consórcio bacteriano para descoloração de corantes têxteis (AYED; ACHOUSAMI; BAKHROUF, 2011), preparação de materiais adsorventes (CHEN et al., 2010), remoção de mistura de íon em diferentes concentrações por membrana filtrante (SANTAFÉ-MOROS, et al., 2005), preparação de catalizadores (HOSSEINI et al., 2013; CARVALHO; RUOTOLO; FERNANDEZ-FELISBINO, 2013; DINGSTAD; EGELANDSDAL; NÆS, 2003) são exemplos de experimentos de mistura. Por exemplo, considere a preparação de um catalisador de Fe/Co composto por uma mistura de dois metais:

- Catalisador 1: 90% de ferro, 10% de cobalto;
- Catalisador 2: 50% de ferro, 50% de cobalto;
- Catalisador 3: 10% de ferro, 90% de cobalto.

O espaço fatorial para um experimento de mistura é um simplex, o termo “simplex design” é utilizado para N experimentos situados no simplex (SCHEFFÉ, 1958).

Serão abordados três tipos principais de experimentos de mistura: *simplex lattice designs*, *simplex-centroid design*, *extreme vertices designs*.

“Simplex Lattice Designs”

Os pontos são distribuídos uniformemente sobre o espaço fatorial, as proporções usadas para cada fator têm $m+1$ valores espaçados igualmente de 0 a 1, $x_i = 0, 1/m, 2/m, \dots, 1$ e todas as misturas possíveis com estas proporções para cada fator são usadas. Para um experimento com q fatores temos $\{q, m\}$, $\{3, 2\}$ com 3 fatores temos os pontos $0, 1/2, 1$, $(x_1, x_2, x_3) = (1, 0, 0), (0, 1, 0), (0, 0, 1), (1/2, 0, 0), (0, 1/2, 0), (0, 0, 1/2)$, Figura 7.19. Para um experimento $\{3, 3\}$ temos os pontos $0, 1/3, 2/3, 1$. O número de pontos do experimento será dado pela equação 7.25; para um experimento de mistura $\{3, 2\}$ teremos 6 pontos:

$$y = \binom{q + m - 1}{m} = \binom{3 + 2 - 1}{2} = \binom{4}{2} = \frac{4!}{2!(4-2)!} = 6 \quad (\text{Eq. 7.25})$$

Os polinômios de canônicos de Scheffé são usados para um modelo de regressão da mistura. São usados os modelos linear, quadrático, cúbico especial e cúbico completo, equações 7.26-7.29 (REIS; ANDRADE, 1996).

$$y = b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 \quad (\text{Eq. 7.26})$$

$$y = b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 \quad (\text{Eq. 7.27})$$

$$y = b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + \dots + b_{123}x_1x_2x_3 \quad (\text{Eq. 7.28})$$

$$y = b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + g_{12}(x_1 - x_2) + g_{13}(x_1 - x_3) + g_{23}(x_2 - x_3) + b_{123}x_1x_2x_3 \quad (\text{Eq. 7.29})$$

Interpretação dos coeficientes dos modelos de mistura:

$$y = b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 \quad (\text{Eq. 7.30})$$

- β_i é a resposta esperada quando $x_i = 1$ and $x_j = 0$ (“mistura pura”)
- $\beta_i + \beta_j + \beta_{ij}$ é a resposta esperada quando $x_i + x_j = 1$
- β_{ij} indica o efeito de “interação”
- - $\beta_{ij} > 0$: “mistura sinérgica”
- - $\beta_{ij} < 0$: “mistura antagônica”

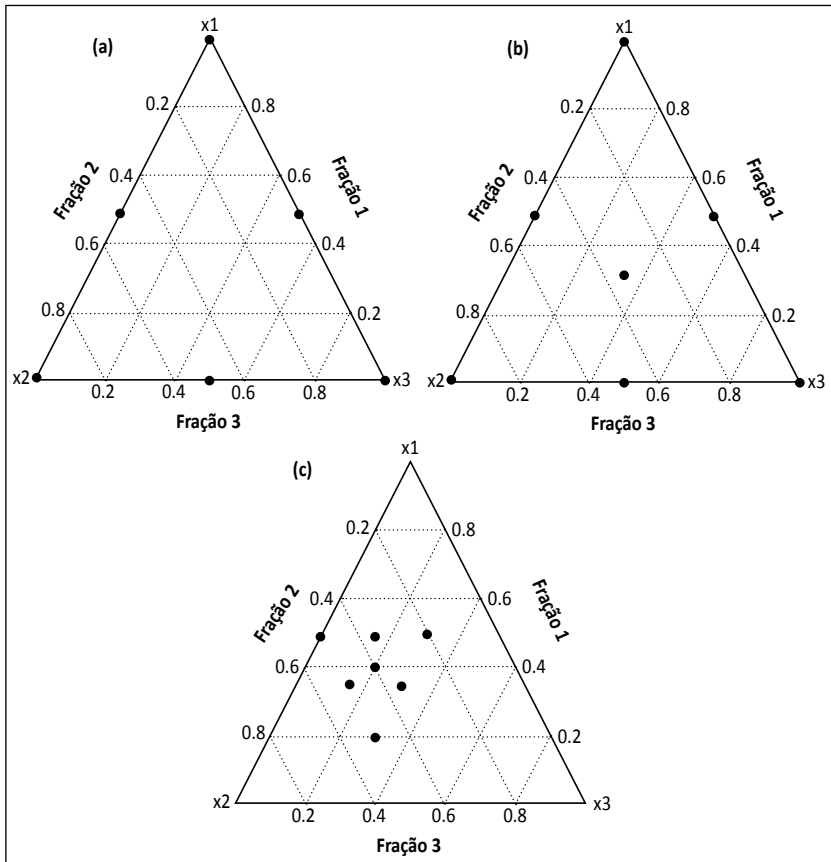


Figura 7.19 - Experimento de mistura tipo *lattice* (a), *centroid* (b), *extreme vértice* (c).
Fonte: Elaborada pelos autores.

“Simplex-Centroid Design”

Corresponde a um experimento de mistura de proporções iguais, com q componentes e $2^q - 1$ pontos (SCHEFFE, 1963) que representam a mistura de todos os possíveis subconjuntos de q componentes, presentes em iguais proporções; para um experimento de mistura de 3 componentes temos $2^3 - 1 = 7$ experimentos.

“Extreme Vertices Designs”

Um experimento de mistura deste tipo é um experimento que trabalha com pseudocomponentes. Neste caso, alguns fatores têm restrições. Por exemplo, suponha que estamos preparando uma resina trocadora de íons com as seguintes restrições para os componentes:

$$X_1 \leq 50\%;$$

$$1 \leq X_2 \leq 2\%;$$

$$X_3 \leq 4\%;$$

$$X_1 + X_2 + X_3 = 50\%;$$

Experimento Simplex Lattice x Simplex Centroid

- A estrutura simplex permite uma grade fina da região experimental;
- $\{p, m\}$ “Simplex lattice” não pode detectar sinergias de ordem superior m ;
- “Simplex centroid” pode ser executado sequencialmente (primeiro, misturas puras; depois, misturas binárias);
- Ambos os modelos têm a maioria dos seus pontos no limite (pelo menos um fator igual a 0).

Recomendações gerais para projetos de misturas

As principais recomendações são (NIST Handbook):

- permitir graus de liberdade suficientes (# pontos de design - # termos do modelo) para permitir uma estimativa precisa da variância;
- adicionar pontos no interior para aumentar a cobertura da região experimental;
- realizar o teste de falta de ajuste, se houver repetições;
- usar o modelo linear quando triagem; use modelos de ordem superior para otimização;
- pseudocomponentes podem ser usados quando há mais restrições sobre os ingredientes da mistura, como $0 \leq x_i \leq 0,3$.

Exemplos

Segue um exemplo de experimento de mistura do tipo “Simple lattice design” sem ponto central e sem pontos axiais, exemplo clássico de experimento de mistura (CORNELL J. A., 2002). Para execução do exemplo é necessário carregar a biblioteca através do comando `library (qualitTools)`, Tabela 7.28.

Tabela 7.28 - Experimento de mistura tipo *simple lattice*.

```
library (qualityTools) # Exemplo retirado de (Cornell J. A., 2002)
mdo = mixDesign(3,2, type = "lattice",center = FALSE, axial = FALSE, randomize =
FALSE, replicates = c(1,1,2,3))

#set names (optional)
names(mdo) = c("polyethylene", "polystyrene", "polypropylene")
Elongation = c (11.0, 12.4, 15.0, 14.8, 16.1, 17.7, 16.4, 16.6, 8.8, 10.0, 10.0,9.7, 11.8,
16.8, 16.0)
Response(mdo) = elongation
Summary(mdo)

lm.1 = lm (elongation ~A + B + C, data = mdo)
Summary(lm.1)
```

```
lm.1 = lm (elongation ~A + B + C + A* B + A* C + B*C, data = mdo)
Summary (lm.1)
contourPlot3 (A, B, C, elongation, data = mdo, form = "quadratic")
wirePlot3 (A, B, C, elongation, data = mdo, form = "quadratic", theta = 190)
wirePlot3 (A, B, C, elongation, data = mdo, form = "quadratic", phi = 390, theta = 0)
wirePlot3 (A, B, C, elongation, data = mdo, form = "quadratic", phi = 90)
```

A Figura 7.20 (a) representa o gráfico de contorno de um modelo linear; quadrático, Figura 7.20 (b); um modelo predefinido, Figura 7.20 (c); e a superfície de resposta, Figura 7.20 (d). Para gerar o modelo de regressão, os mesmos comandos que foram utilizados para experimento fatorial podem ser utilizados. Para gerar um experimento do tipo centroe, basta trocar o comando `type = "lattice"` por `type = "centroid"`.

O mesmo experimento pode ser realizado para o delineamento tipo *Simple centroid design*, alterando o comando `type = centroid`. Outra biblioteca que também pode ser utilizada no R é a *mixexp*. Nas Tabelas 7.31 são apresentadas as linhas de comando para os três principais tipos de experimentos, “simple lattice design”, “simple centroid design” e “extreme vértice design”.

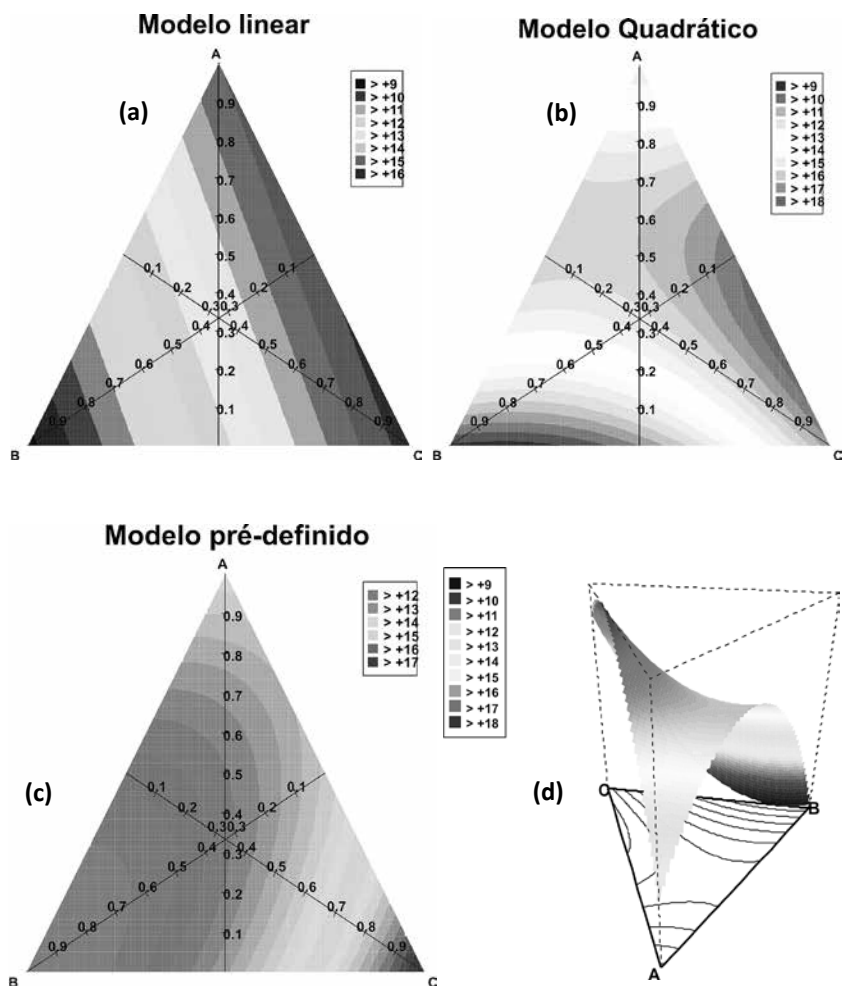


Figura 7.20 - Gráfico de experimento de mistura.
 Fonte: Elaborada pelos autores.

Tabela 7.29 - Bloco de comandos para experimento de mistura.

#Simplex lattice design	#Simplex centroid design
#simple Lattice design. library (mixexp) dat<-SLD (3,2) x1<-c (1,0.5,0,.5,.5, 0) x2<-c (0,.5,1,0,.5,0) x3<-c (0,0,0,.5,.5,1) DesignPoints (x=x1,y=x2,z=x3) dat<-data.frame (x1,x2,x3) DesignPoints (des=dat) y<-c (2.4,3.5,3.2,5.6,3.2,3) dat<-data.frame (x1,x2,x3, y) lm.1=lm (y~x1+x2+x3,data=dat) summary (lm.1) dat Effplot (dat,2,1) MixturePlot (dat\$x3,dat\$x2,dat\$x1,dat\$y, x3lab = "Fraction x3", x2lab = "Fraction x2", x1lab="Fraction x1", corner. labs=c ("x3","x2","x1"),constrts=FALSE,contrs=TRU E,cols=TRUE, mod=2,n.breaks=9)	#simple centroid design. Library (mixexp) dat<-SCD (3) x1<-c (1,0,0,0.5,0.5,0,0.3333333) x2<-c (0,1,0,0.5,0,0.5,0.3333333) x3<-c (0,0,1,0,0.5,0.5,0.3333333) Design Points (x=x1,y=x2,z=x3) dat<-data.frame (x1,x2,x3) DesignPoints (des=dat) y<-c (2.4,3.5,3.2,5.6,3.2,3,3) dat<-data.frame (x1,x2,x3, y) lm.1=lm (y~x1+x2+x3,data=dat) summary (lm.1) dat Effplot (dat,2,1) Mixture Plot (dat\$x3,dat\$x2,dat\$x1,dat\$y, x3lab = "Fraction x3", x2lab = "Fraction x2", x1lab="Fraction x1", corner.labs=c ("x3","x2","x1"),cons trts=FALSE,contrs=TRUE,cols=TRUE, mod=2,n.breaks=9)
#Extreme vértice design	
Extreme vértice design #Xvert (nfac,x1,x2,x3,x4,x5,x6,x7,x8,x9,x10,x11,x12,ndm) library (mixexp) dat<-Xvert (3,x1=c (0,.3), x2=c (.45,.65), x3=c (.05,.8)) x1<-c (0,0.3,0,0.3,0.15) x2<-c (0.45,0.45,0.65,0.65,0.55) x3<-c (0.55,0.25,0.35,0.05,0.3) DesignPoints (x = x1, y = x2, z = x3) dat<-data.frame (x1,x2,x3) dat Design Points (des=dat) y<-c (2.4,3.5,3.2,5.6,3) dat<-data.frame (x1,x2,x3, y) lm.1=lm (y~x1+x2+x3,data=dat) summary (lm.1) Effplot (dat,2,1) Mixture Plot (dat\$x3,dat\$x2,dat\$x1,dat\$y, x3lab="Fraction x3", x2lab="Fraction x2", x1lab="Fraction x1", corner.labs=c ("x3","x2","x1"),constrts=FALSE,contr s=TRUE,cols=TRUE, mod=2,n.breaks=9)	

Experimento fatorial com mistura

Em determinadas condições de um experimento de mistura não só a composição afeta a variável resposta, mas as condições nas quais são realizados os experimentos. Na Figura 21 (a) temos um fatorial 2^3 para cada ponto do “simplex lattice design”. Na Figura 21 (b) temos um planejamento do tipo “simplex lattice design” em cada ponto do fatorial 2^3 . Estes tipos de experimentos têm grande aplicação em separação cromatográfica, mas também têm aplicação em processos de adsorção aplicado a tratamento de esgoto (BORGES et al., 2007; RODRIGUES; MACIEL FILHO; MAUGERI, 1993 HEYDEN; QUESTIER; MASSART, 1998; CHEN; SU; HSU, 2012).

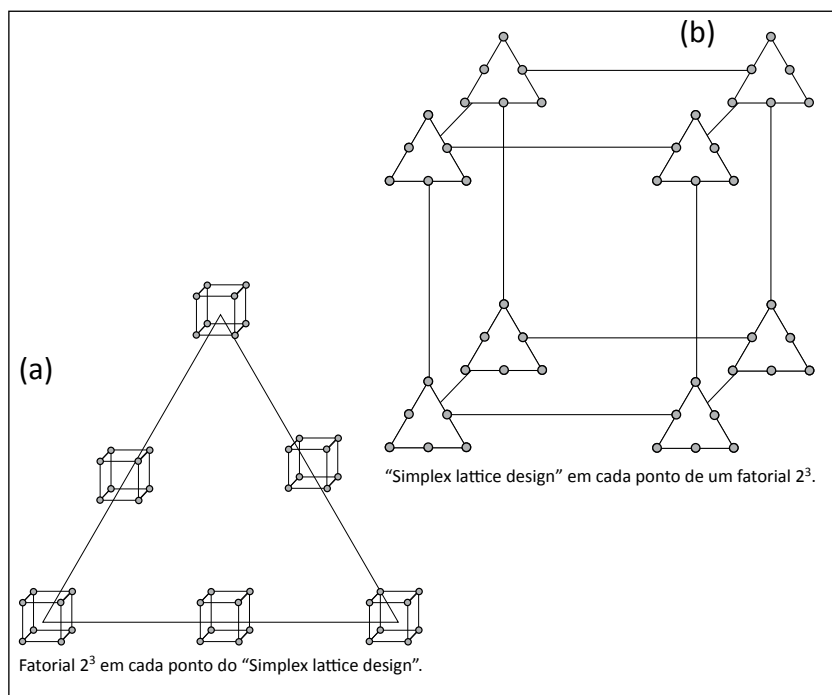


Figura 7.21 - Experimento fatorial de mistura.

Fonte: Elaborada pelos autores.

CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS ADSORVENTES

Ari Clecius Alves de Lima

Carla Bastos Vidal

Diego de Quadros Melo

Giselle Santiago Cabral Raulino

José Marcos Sasaki

Ronaldo Ferreira do Nascimento

No desenvolvimento de materiais adsorventes, a caracterização pode ocorrer basicamente em dois momentos distintos:

- a) Na etapa de preparação do material adsorvente;
- b) Após o ensaio de adsorção para verificar de que forma o adsorbato interage com o material adsorvente.

Na etapa de preparação, a caracterização tem por objetivo a confirmação de propriedades físico-químicas, tais como: área superficial e distribuição de poro através de adsorção de gases; verificação de mudança nas cargas superficiais do material por potencial zeta ou potencial de carga zero; estabilidade térmica dos materiais adsorventes por análises termométricas; incorporação de determinado grupo funcional ativo como sítio de adsorção por técnicas espectroscópicas; determinação de cristalinidade e identificação de fases por

técnicas de difração; verificação da topologia do material adsorvente por microscopia eletrônica.

Após a etapa de adsorção, é importante a verificação de como o adsorbato interage com o adsorvente e diversas técnicas podem ser tomadas para este fim, sendo as técnicas espectroscópicas as mais usadas.

Adsorção de gases

Através da análise de adsorção de gases é possível determinar a distribuição de poros, tamanho de poros e a área superficial. Os principais gases utilizados são nitrogênio, gás carbônico, hélio, argônio e oxigênio.

A teoria de Brunauer, Emmett e Teller (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938) é uma extensão dos fundamentos da teoria de Langmuir para permitir uma adsorção maior, para a formação de duas ou mais camadas na superfície. A teoria leva em consideração que as forças envolvidas na adsorção física são similares àquelas envolvidas na liquefação, ou seja, força de Van der Waals, e que a adsorção física não está limitada à formação de monocamada, mas pode continuar e formar multicamadas sobre a superfície do adsorvente. A equação de BET pode ser representada pela equação 8.1:

$$q_e = \frac{BC_e Q_{BET}}{(C_s - C_e) \left[1 + (B - 1) \left(\frac{C_e}{C_s} \right) \right]} \quad (\text{Eq.8.1})$$

Onde:

C_s : concentração de saturação de um adsorbato (mol L^{-1});

B : constante relacionada à energia de interação com a superfície;

Q_{BET} : capacidade máxima de adsorção do adsorbato na formação de monocamada (mol g^{-1}).

Através do formato da isoterma de BET é possível obter informações, como área específica e estrutura porosa do material. As

isotermas são obtidas por adsorção não específica com nitrogênio, cujo objetivo é expressar a quantidade de gás adsorvida pelo seu volume V_a em condição padrão de temperatura e pressão (0 °C e 760 Torr), enquanto que a pressão é expressa pela pressão relativa P/P_0 , ou seja, a relação entre pressão de trabalho e a pressão de vapor de gás na temperatura utilizada.

Quanto ao tipo de isoterma obtida por adsorção de gases, a IUPAC classifica as isotermas em 6 tipos, sendo que a isoterma ideal tipo I pode ser aplicada a materiais microporosos e as isoterma tipo IV e V a materiais mesoporosos (Figura 8.1).

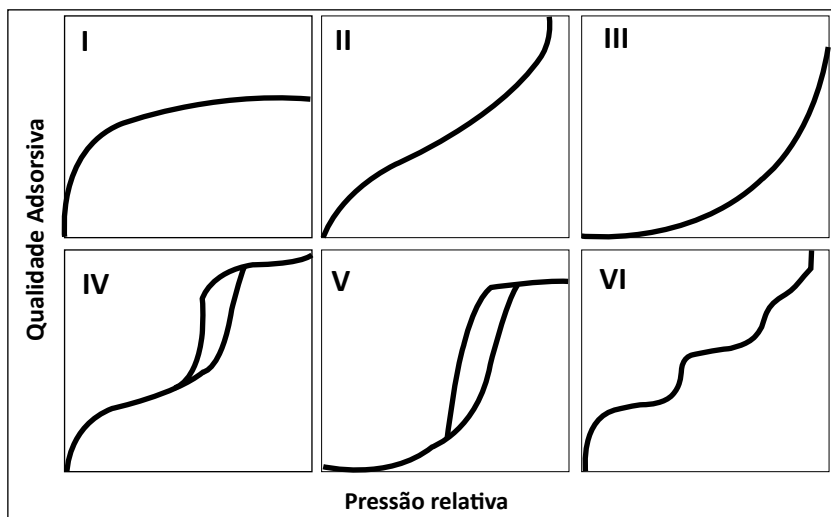


Figura 8.1 - Classificação das isotermas de acordo com a IUPAC.

Fonte: IUPAC (1985).

Classificação das isotermas

a) A isoterma do tipo I é característica de sólidos com microporosidade. Os materiais microporosos são muito utilizados para estocagem de gases como CO_2 , CH_4 , NH_4 e H_2 (DING; WANG, 2012)

devido à alta seletividade, em que o material adsorvente funciona como verdadeiras peneiras moleculares.

b) As isotermas do tipo II e IV são típicas de sólidos não porosos e de sólidos com poros razoavelmente grandes, respectivamente. As isotermas do tipo IV são típicas de materiais mesoporosos.

O exemplo da Figura 8.2 mostra um material mesoporoso em que a curva de adsorção apresenta histerese (sobreposição das curvas de adsorção e dessorção).

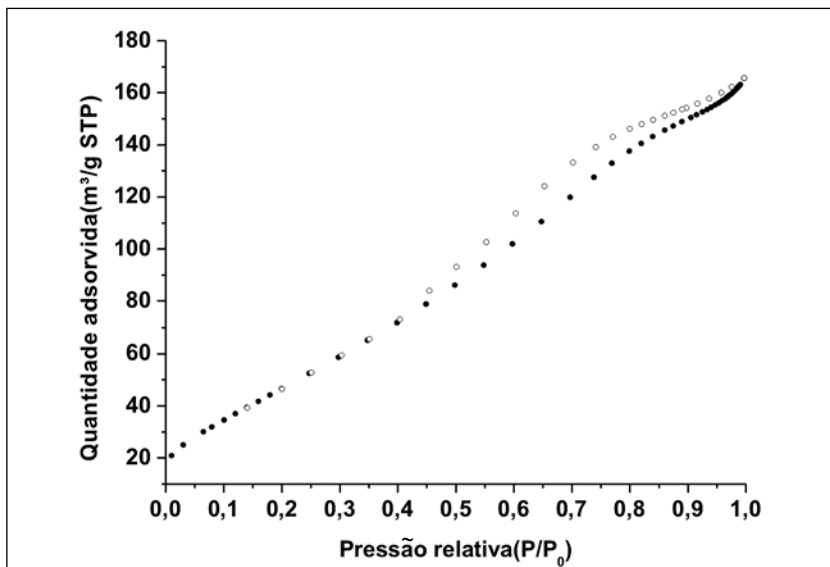


Figura 8.2 - Isotherma BET.

Fonte: Elaborada pelos autores.

c) As isotermas do tipo III e V são características de sistemas em que moléculas do adsorvato apresentam maior interação entre si do que com o sólido. Estes dois últimos não são de interesse para análise de estrutura porosa.

d) A isoterma do tipo VI é obtida através de adsorção do gás por um sólido não poroso de superfície quase uniforme.

De acordo com a IUPAC, os poros podem ser classificados como macroporos ($>500 \text{ \AA}$), mesoporos ($200\text{-}500 \text{ \AA}$) e microporos ($<200 \text{ \AA}$). O completo entendimento da relação entre tamanho de poro e diâmetro cinético do analito é importante na escolha do material adsorvente. Na Figura 8.3 podemos observar em escala a ordem de grandeza de microporos, mesoporos e macroporos.

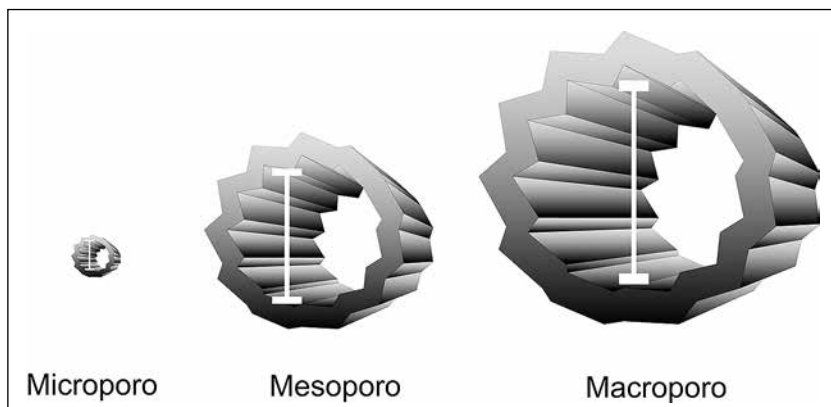


Figura 8.3 - Comparativo de tamanho de poros em escala micro, meso e macro.
Fonte: Elaborada pelos autores.

Materiais microporosos como “covalente organic framework” podem ter tamanho de poro que vai de 7 a 47 angstroms e área superficial de até $4000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (DING; WANG, 2012). Como citado anteriormente, esses materiais são adequados para estocagem de gases. Em meio líquido os materiais microporosos como “metal organic framework” podem ser utilizados na remoção de compostos, contendo nitrogênio de combustíveis, ou em sistemas de troca iônica (DING; WANG, 2012). A maioria dos materiais utilizados na literatura para trabalhos em meio líquido são macro ou mesoporosos, em que a seletividade está mais relacionada às interações com os grupos superficiais e não com o tamanho de poro. Dentre esses materiais, as biomassas são largamente utilizadas em processos adsorptivos devido à grande disponibilidade e baixo custo. Materiais à base de sí-

lica também são muito utilizados para adsorção em meio líquido. A Tabela 8.1 apresenta um comparativo desses materiais em relação à área superficial e tamanho de poro:

Tabela 8.1 - Comparativo de área superficial e tamanho de poro de adsorventes.

Biomassa	A (m ² g ⁻¹)	Tp (Å)	adsorvato	Referência
Bagaço de coco bruto	218	43	NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , PO ₄ ³⁻	(LIMA et al., 2012)
Bagaço de coco modificado com QUAT 188	221	43	NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , PO ₄ ³⁻	(LIMA et al., 2012)
SiO ₂	382,7	92,6	Pb ²⁺ , Cd ²⁺ , SO ₄ ²⁻ , H ₂ SO ₄	(GOMES et al., 2013)
Si-APTS	251,2	82,8	Pb ²⁺ , Cd ²⁺ , SO ₄ ²⁻ , H ₂ SO ₄	(GOMES et al., 2013)
Si-APTS-EDTA	177,6	73,6	Pb ²⁺ , Cd ²⁺ , SO ₄ ²⁻ , H ₂ SO ₄	(GOMES et al., 2013)
Zeólita Y	650,3	7,4	BTEX	(VIDAL et al., 2012)
Organossílica mesoporosa	484,03	74,89	HPA's	(VIDAL et al., 2011)

Um material com grande área superficial não implica que toda esta área está disponível para adsorção; por exemplo, fatores como impedimento estérico e sítio não específico para o adsorvato podem ser limitantes para o uso do material; modificações na superfície do material podem obstruir os poros, reduzindo a área superficial.

Determinação da área superficial pelo método BET

Um procedimento simples de análise de regressão pode ser adotado para determinação da área superficial pelo método BET:

1º passo:

Construir o gráfico a partir da equação abaixo:

$$\frac{\frac{P}{P^0}}{Q_m \left(1 - \frac{P}{P^0}\right)} = \frac{1}{Q_m C} + \frac{C-1}{Q_m C} \left(\frac{P}{P^0}\right) \quad (\text{Eq.8.2})$$

$$\frac{\frac{P}{P^0}}{Q_m \left(1 - \frac{P}{P^0}\right)} X \left(\frac{P}{P^0}\right) \quad (\text{Eq.8.3})$$

Onde P/p_0 é a pressão relativa do gás; Q_m é a capacidade máxima de adsorção e C a concentração do adsorvato.

O gráfico deve ser uma linha reta com coeficiente angular $s = \frac{C-1}{Q_m C}$ e intercepto $i = \frac{1}{Q_m C}$, como na Figura 8.4:

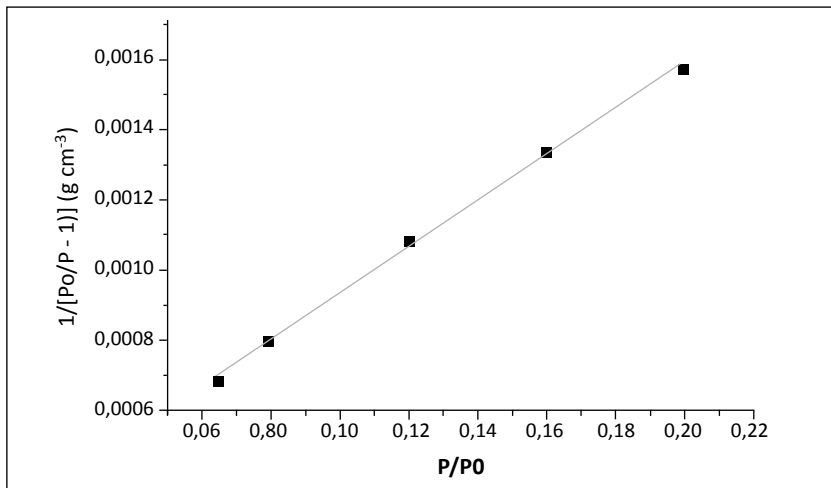


Figura 8.4 - Isoterma BET linear.

Fonte: Elaborada pelos autores.

Encontramos a capacidade máxima de adsorção por $Q_m = 1/(s+i)$ e $c = s/i + 1$ (equação 8.4). Em seu trabalho original BET encontrou uma relação linear para a faixa de P/P^0 de 0,05-0,35 (ROUQUEROL; ROUQUEROL; SING, 1999):

$$Q_m = \frac{1}{0,01712 + 0,00179} = 52,88 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1} \quad (\text{Eq 8.4})$$

A área de BET é dada pela equação 8.5:

$$A_{\text{BET}} = Q_m L \sigma \quad (\text{Eq. 8.5})$$

Onde:

L: constante de Avogadro;

σ : área média ocupada por cada molécula em uma completa monocamada.

A área da secção transversal pode ser calculada pela equação 8.6:

$$\sigma = f(M/\rho L)^{2/3} \quad (\text{Eq 8.6})$$

Onde:

f: fator de empacotamento; para um sistema hexagonal compacto é 1,091;

ρ : densidade absoluta do líquido adsorvido na temperatura operacional;

M: massa molar; para o nitrogênio à 77K é aproximadamente 162nm².

Quando os dados de volume são usados, a área superficial pode ser calculada pela equação 8.7:

$$A_{\text{BET}} = Q_M * 4,35 \quad (\text{Eq.8.7})$$

A constante 4,35 é a constante de Neimark para o nitrogênio em m² cm⁻³, obtido por substituição da área superficial na equação 8.6, obtendo a área superficial na equação 8.8.

$$A_{\text{BET}} = 52,88 * 4,35 = 230,03 m^2 g^{-1} \quad (\text{Eq.8.8})$$

Através do valor da área superficial é possível calcular o tamanho de partícula pela equação 8.9, (SPURR; MYERS, 1957). (KLUG; ALEXANDER, 1974):

$$d_{\text{BET}} = \frac{6000}{p * A(\text{BET})} \quad (\text{Eq.8.9})$$

Onde:

ρ : densidade teórica.

Determinação da carga superficial (Pzc E Potencial Zeta)

O potencial de carga zero é o potencial no qual a carga superficial do adsorvente é nula (FIOL, 2009). Para valores de pH abaixo do potencial de carga zero, o material terá um comportamento de cargas superficiais carregadas positivamente, e para valores de pH acima do potencial de carga zero o material terá cargas superficiais negativas. Existem vários métodos para a determinação do potencial de carga zero (FIOL; VILLAESCUSA, 2009), (BOURIKAS; KORDULIS; LYCOURGHOTIS, 2005), (VAKROS; KORDULIS; LYCOURGHOTIS, 2002) entre eles, a titulação potenciométrica das massas, a titulação das massas e a técnica de imersão (FIOL; VILAESCUSA), (TABAK et al., 2010).

O método da titulação potenciométrica das massas está representado na Figura 8.5. Para este exemplo, o potencial de carga zero é 3,5, indicando que, acima desse valor, a carga superficial do material é negativa. Para adsorção de ânions, o pH ideal é abaixo deste valor e a carga superficial do material é positiva.

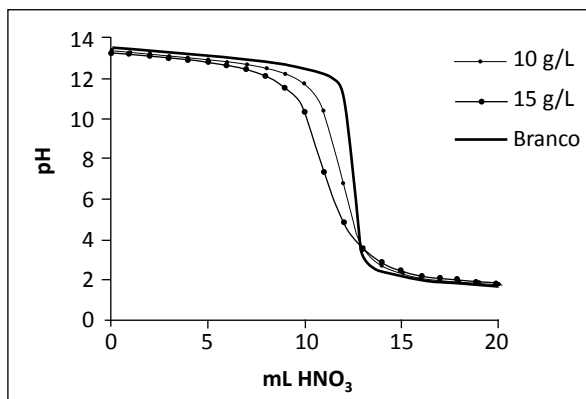


Figura 8.5 - Gráfico potencial de carga zero, método titulométrico.

Fonte: Elaborada pelos autores.

O potencial zeta é uma propriedade física que exibe uma partícula em suspensão. É uma propriedade muito importante em trabalhos de adsorção, pois, a partir dele, é possível determinar a carga superficial do adsorvente. Gomes et al., (2013), trabalhando com sílica modificada com EDTA, obteve potencial zeta em pH 5,0. Com estes dados foi possível adsorver os ânions SO_4^{2-} e H_2SO_4^- em pH 3,0 e os cátions Pb^{2+} e Cd^{2+} em pH 5,5.

Lima et al., (2012), utilizando biomassa para remoção de nitrato, sulfato e fosfato obteve potencial zeta em pH 4,76, obtendo, assim, um pH ótimo para adsorção abaixo deste valor em que a carga superficial do material está positiva, gerando interação eletrostática com os ânions (Figura 8.6).

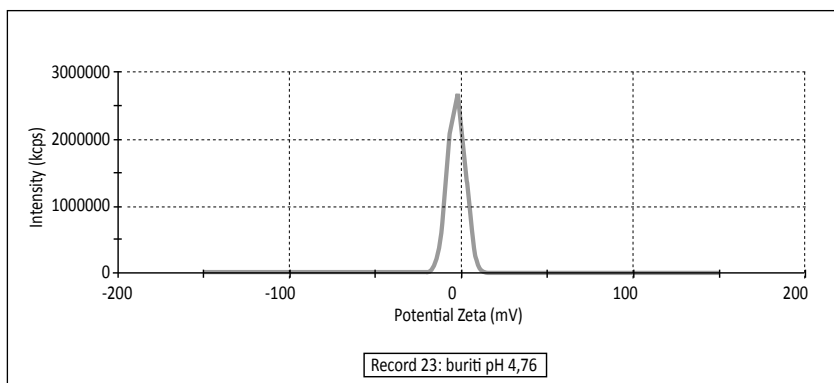


Figura 8.6 - Potencial de carga zero do buriti, pH 4,76.

Análises térmicas

É um conjunto de técnicas que tem por objetivo verificar o perfil de degradação do material no qual pode ser acompanhado o tempo e a temperatura. Importantes parâmetros termodinâmicos também podem ser obtidos desta análise, como tran-

sição de fases e até acompanhamento de reações químicas. A exposição à temperatura elevada pode, algumas vezes, alterar a estrutura química e, por consequência, as propriedades físicas dos materiais.

Outra aplicação muito importante das técnicas termogravimétricas é o monitoramento de sínteses que envolvem calcinação, muitas vezes necessárias na formação da estrutura do material, assim como na eliminação de intermediários de síntese (KUNBIN et al., 2010). Na síntese de zeólitas, a remoção do surfactante de síntese é necessária para desobstruir os poros. A análise termogravimétrica também tem por objetivo obter informações sobre a estabilidade da estrutura do material para determinada aplicação. Por exemplo, adsorventes para uso em meio líquido, em que não são usadas grandes temperaturas, não requerem grande resistência, mas adsorventes que serão usados para separação de gases ou catálise devem ser termicamente estáveis.

Moura e colaboradores (MOURA et al., 2011), em síntese de sílica mesoporosa, acompanharam as curvas de análise térmica gravimétrica (TGA) e análise térmica diferencial (DTG), e nas temperaturas de 35-100 °C foi removido solvente de síntese; de 180-300 °C foi removido o surfactante; de 300-400 °C, remoção de surfactante não removido; de 500-670 °C, remoção de grupos orgânicos, e de 670-880 °C, condensação de grupos silanóis vicinais, levando à formação de óxidos de silicone ou sílica. Lima [3], trabalhando com material lignocelulósico modificado com sal quaternário de amônio em atmosfera oxidante, obteve curvas TGA e DSC, como pode ser visto na Figura 8.7. Até 100 °C ocorre perda de massa devido à evaporação de água contida no material. De 200 a 300 °C há perda de material lignocelulósico e surfactante estabilizado a 400 °C. A primeira etapa é um processo endotérmico, em que ocorre a evaporação, enquanto na segunda etapa ocorre um processo exotérmico com liberação de energia.

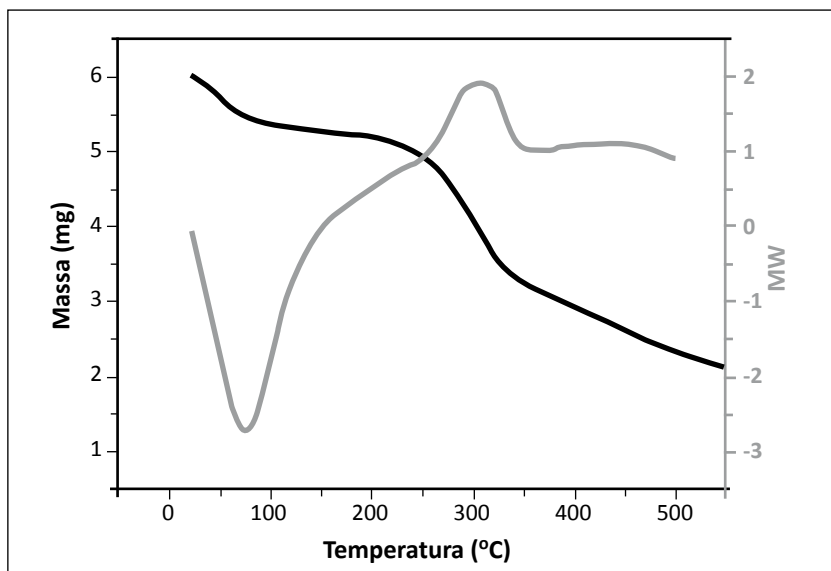


Figura 8.7 - TGA/DSC de material lignocelulósico.

Fonte: Elaborada pelos autores.

Análise por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

A importância dos grupos funcionais presentes nos materiais adsorventes é importante para ajudar a desvendar os mecanismos de adsorção. Através da análise de infravermelho é possível identificar compostos que contenham ligações covalentes, sejam eles orgânicos ou inorgânicos (PAVIA et al., 2010). A radiação infravermelha se refere àquela do espectro eletromagnético, situada entre a região do visível e a região de micro-ondas, como pode ser observado na Figura 8.8.

As regiões do infravermelho mais utilizadas na caracterização de adsorvente é o infravermelho médio que está situado no intervalo de número de onda de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ ($2,5 \text{ }\mu\text{m}$ a 25 m em termo de comprimento de onda). Nesta faixa, ocorrem mudanças nas ener-

gias vibracionais e rotacionais das moléculas, gerando um espectro (SILVERSTEIN; BASSIER; MORRILL, 1979) (Figura 8.9).

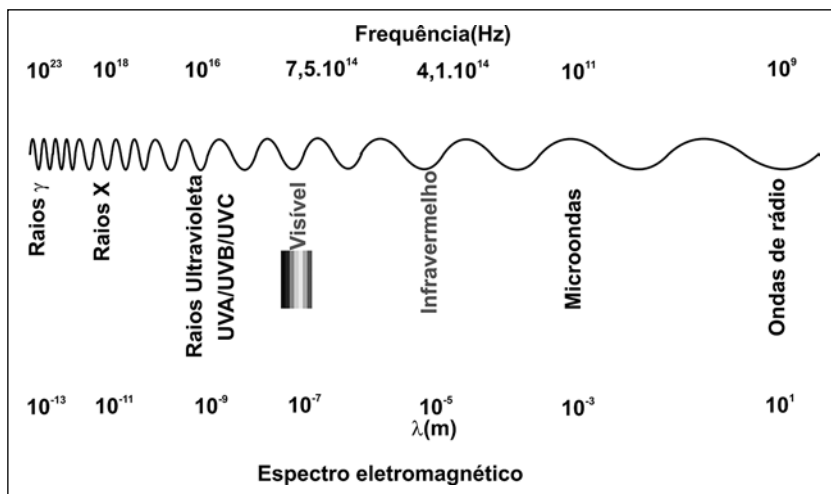


Figura 8.8 - Espectro Eletromagnético.

Fonte: Elaborada pelos autores.

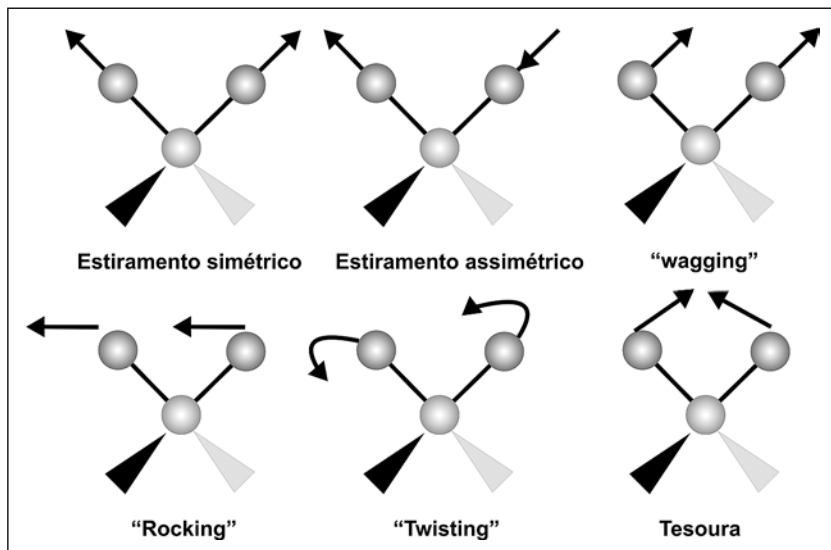


Figura 8.9 - Modos vibracionais por excitação da molécula com IV.

Fonte: Elaborada pelos autores.

A partir da análise de infravermelho é possível identificar grupamentos funcionais orgânicos que podem atuar como sítios de adsorção. Sousa e colaboradores (SOUSA et al., 2010; SOUSA et al., 2011) trabalharam com o pó da casca de coco verde tratado e não tratado em que foram determinados os principais grupamentos orgânicos presentes no material, mostrados na Tabela 8.2. O espectro de infravermelho do material tratado e não tratado observados na Figura 8.10 mostrou a presença de picos fracos e fortes na região de $3448 - 607\text{cm}^{-1}$, indicando a presença, dentre outros, de carbonilas, carboxilas, fenóis, ésteres e polissacarídeos. As bandas de 3448 e 3415cm^{-1} são características de estiramento axial de O-H de álcool ou fenol; as bandas em 2922 e 2924cm^{-1} , de grupos $-\text{CH}$; a banda em 1734cm^{-1} é característica de grupos aldeídos e cetonas; as bandas de 1681 e 1653cm^{-1} são bandas de carbonilas, ácidos carboxílicos e ésteres; as bandas em 1560 e 1520cm^{-1} , de aminas e amidas; as bandas em 1423 e 1377cm^{-1} , de deformação axial de $-\text{CN}$ de grupos aminos e amidas; as bandas em 1064 e 1039cm^{-1} , de grupos C-N e C-O e a banda em 897cm^{-1} , de estruturas de polissacarídeos.

Tabela 8.2 - Principais bandas do espectro de infravermelho observadas no pó da casca de coco verde tratado com NaOH e não tratado.

Número de onda cm^{-1}	Grupos funcionais
3448 e 3415	Estiramento axial de OH de álcool ou fenol
2922 e 2924	Grupos $-\text{CH}$
1734	Grupos aldeídos e cetonas
1681 e 1653	Carbonilas, ácidos carboxílicos e ésteres
1560 e 1520	Aminas e amidas
1423 e 1377	Deformação axial de-CN de grupos aminos e amidas
1064 e 1039	Grupos C-N e C-O
897	Polissacarídeos

Fonte: (SOUSA et al., 2011).

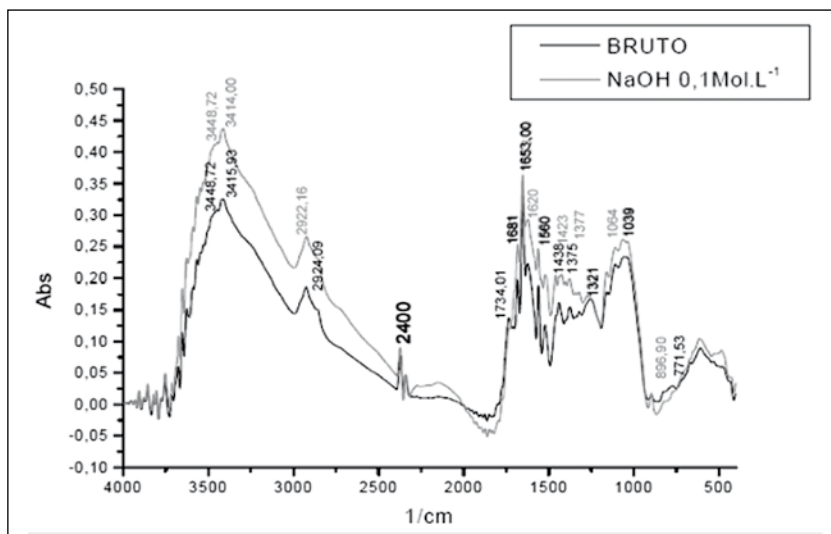


Figura 8.10 - Espectro de infravermelho do pó da casca de coco verde bruto e modificado com NaOH. Fonte: (SOUSA, et al., 2011).

Os grupos funcionais observados no material tratado e não tratado são os principais responsáveis pela adsorção dos íons metálicos em solução. O estudo do efeito do tratamento químico dado ao pó das cascas de coco verde mostrou que o tratamento básico dado ao material foi, em geral, melhor que os outros tratamentos. Resultados semelhantes foram obtidos por Moreira (MOREIRA; SOUSA; OLIVEIRA, 2009) com o objetivo de identificar os grupos funcionais constituintes no bagaço do pedúnculo de caju antes e após o tratamento com NaOH 0,1 mol L⁻¹. O biossorvente é um polímero natural constituído principalmente de celulose, hemicelulose e lignina. Dada a mistura de compostos, os espectros de absorção no infravermelho são bastante complexos (Figura 8.11).

Sousa Neto et al., (2012), obtiveram espectros de FT-IR do bagaço de coco (BC) e do bagaço de coco modificado (BCFP), conforme mostra a Figura 8.12. Diversos picos de absorção indicam a presença de diferentes tipos de grupos funcionais nos adsorventes. Os

mesmos citaram que os picos 3409, 2925, 1623, 1380, 1054 e 896 cm^{-1} estão associados com a celulose.

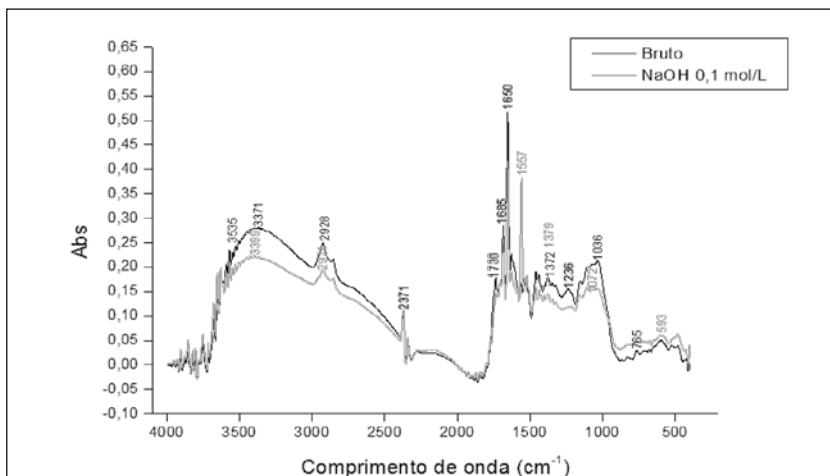


Figura 8.11 - Espectros no infravermelho do bagaço do pedúnculo de caju tratado e não tratado. Fonte: (MOREIRA; SOUSA; OLIVEIRA, 2009).

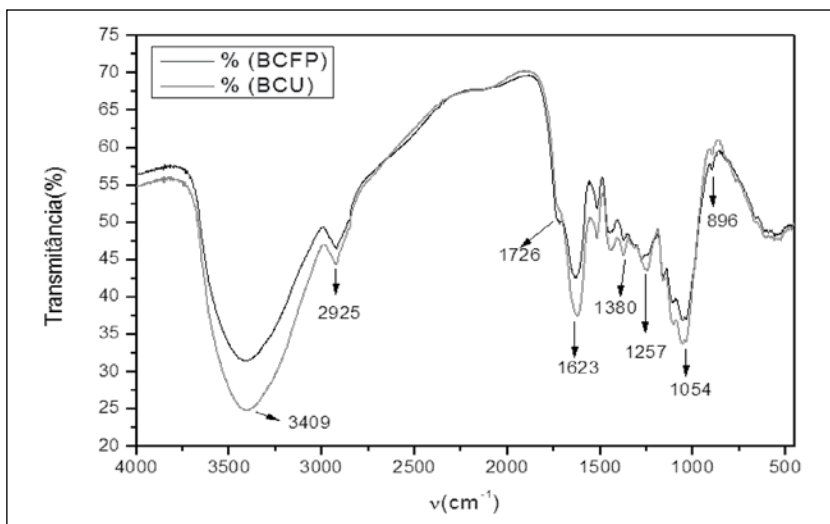


Figura 8.12 - Infravermelho dos adsorventes: bagaço de coco (BC) e bagaço de coco modificado BCFP. Fonte: (SOUSA NETO et al., 2012).

O tratamento alcalino de material lignocelulósico é um processo irreversível e leva a uma mudança na estrutura supramolecular e na sua morfologia, facilitando sua “solubilização”. Duas diferentes estruturas da cadeia de celulose (tipo I e tipo II) podem ser formadas (KROON-BATENBURG; KROON, 1997). O tratamento alcalino também remove componentes como lignina e hemicelulose. A solução aquosa NH_4OH / Tioureia celulose confere à celulose uma maior solubilidade (JIN; ZHA; GU, 2007). Isto se deve ao fato de manter a formação de ligações intramoleculares. Assim, é sabido que a conversão da celulose do tipo I para o tipo II é mais eficiente na presença da solução iônica de NaOH / Tioureia. Assim, o aumento da capacidade de adsorção em bagaço de coco submetidos a tratamento alcalino (LI – Líquido Iônico) pode ser atribuído à formação de celulose do tipo II, que tem grupos hidroxilas mais disponíveis para reagir com o metal.

O espectro na região do infravermelho do adsorbente tratado e não tratado com a solução alcalina é mostrado na Figura 8.13. Os valores de transmitância em 3390, 2922, 1514, 1435, 1377, 1247, 1049, e 898 cm^{-1} , visto no bagaço não modificado, estão em concordância com os resultados da literatura para materiais lignocelulósicos (SUN et al., 2001). A banda forte em 3427 cm^{-1} é atribuída ao estiramento de grupos hidroxila (álcool/fenol). A absorção em 2934 cm^{-1} decorre da C-H de alongamento. As absorções pequena em 1607, 1511, 1427, e 1323 cm^{-1} corresponde às vibrações do esqueleto aromático, e ao alongamento da ligação C-O no anel presente na lignina (SUN et al., 2003).

As bandas em 1377 e 1247 cm^{-1} são atribuídas à absorção por C-H e C-O devido ao alongamento do grupo acetil no hemiceluloses, respectivamente. A banda forte em 1049 cm^{-1} é atribuída ao alongamento C-O em celulose, hemicelulose e lignina ou alongamento C-O-C em celulose e hemicelulose. O pequeno ombro em 898 cm^{-1} é originado a partir das ligações β -glicosídicas entre as unidades de açúcar na hemicelulose e celulose.

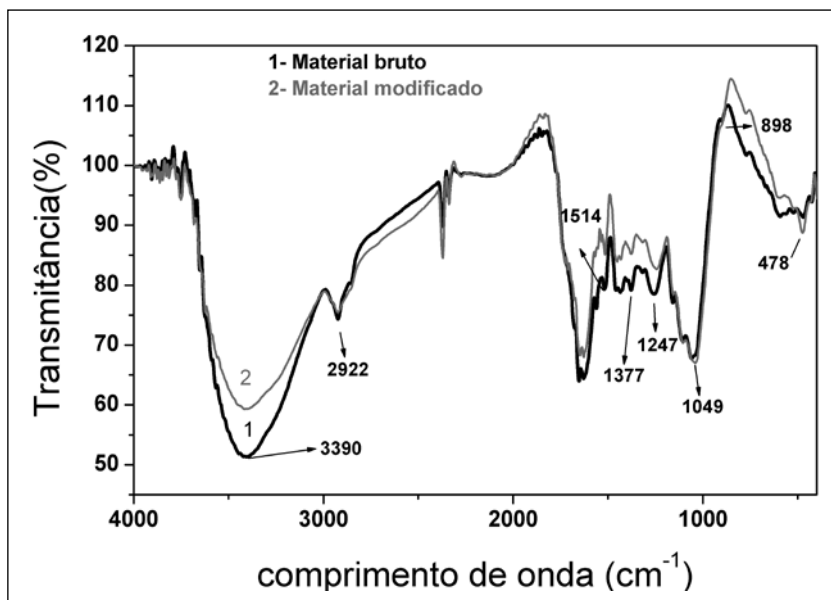


Figura 8.13 - FT-IR espectro de bagaço de coco bruto (1) e bagaço de coco tratado com solução iônica (2). Amostras preparadas em pastilhas de KBr a 1%(m/m).

Fonte: Lima et al. (2013).

Análise de Difração de Raios-X

Os materiais adsorventes podem estar na forma amorfa ou na forma cristalina, em que o termo cristalino se aplica a materiais que apresentam repetição regular no espaço tridimensional constituído de moléculas ou grupo de moléculas com ordenamento na sua estrutura.

A técnica de difração de Raios-X é uma técnica de caracterização de materiais que se utiliza de fenômenos de difração em materiais cristalinos, fornece a estrutura de um material suficientemente cristalino, análise qualitativa e quantitativa e tamanho de partícula. Os Raios-X interagem com os elétrons dos elementos químicos que constituem a amostra; em determinados cristais e condições experimentais é possível a localização de átomos leves. A técnica de

difração de nêutrons envolve a interação do nêutron com o núcleo dos átomos e é aplicada em situações em que a difração de Raios-X não fornece bons resultados. A difração de elétrons é uma técnica apropriada para investigar superfícies, chamada LEED-difração de elétrons de baixa energia (ATKINS, 1999).

O princípio da difração de Raios-X ocorre devido ao fenômeno de espalhamento da radiação eletromagnética coerente, provocada pela interação entre o feixe de raios-X incidente e os elétrons dos átomos componentes de um material; a partir desta análise, é possível identificar as fases e realizar uma análise semiquantitativa da fase. Na Figura 8.14 é mostrado um difratograma de Raios-X de uma argila antes e após uma modificação com dióxido de estanho:

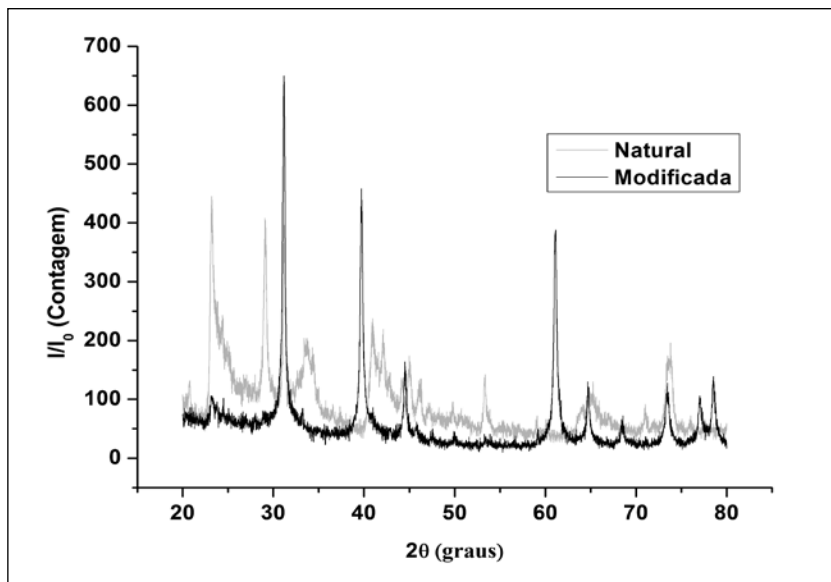


Figura 8.14 - Argila montmorilonita natural e argila modificada com óxido de estanho.
Fonte: Elaborada pelos autores.

A identificação das fases cristalinas pode ser realizada por programas específicos, por exemplo, X'Pert High Score Plus^(TM) utilizando biblioteca específica ICDD-PDF2.

O tamanho médio das partículas pode ser calculado pela equação de Scherrer (WILLIAMSON; HALL, 1953):

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (\text{Eq.8.10})$$

Onde

λ : comprimento de onda dos Raios-X;

θ : ângulo de Bragg;

β : largura a meia altura;

K: depende da forma do cristalito, da simetria e tipo de reflexão.

O gráfico de Williamson-Hall (WILLIAMSON; HALL, 1953), para a fase do dióxido de titânio, mostrado na Figura 8.15, foi obtido pelos valores calculados de $\cos(\theta)/\lambda$ versus $\sin(\theta)$. O tamanho de partícula (D) é obtido pelo coeficiente linear e a mi-

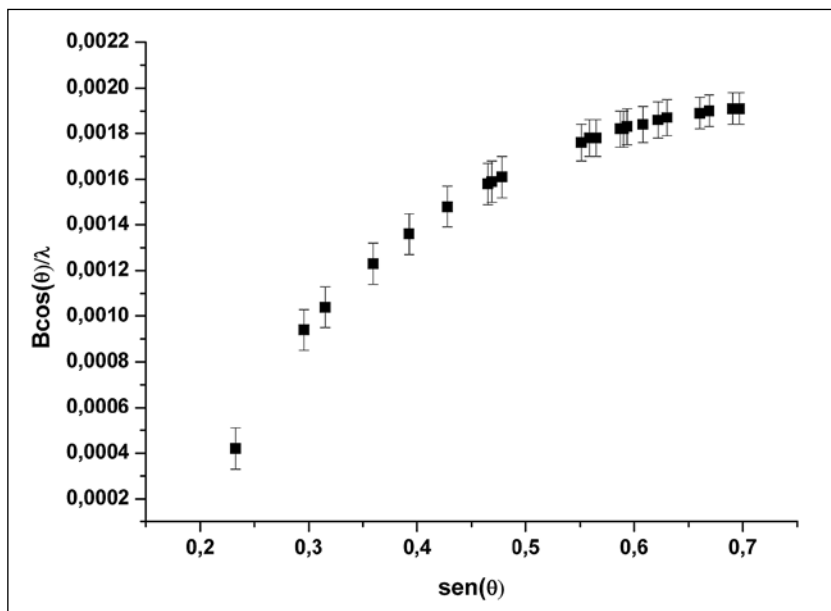


Figura 8.15 - Gráfico de Williamson-Hall para o dióxido de titânio.

Fonte: Elaborada pelos autores.

crodeformação (ϵ) pelo coeficiente angular, quando a amostra apresenta uma homogeneidade, ou seja, quando os valores obedecem à equação da reta (equação 8.11) (WILLIAMSON; HALL, 1953) (RIBEIRO; SASAKI; VASCONCELOS, 2012):

$$\frac{\beta \cos(\theta)}{\lambda} = \frac{K}{D} + \frac{4\epsilon}{\lambda} \sin(\theta) \quad (\text{Eq.8.11})$$

Para o gráfico de Williamson-Hall, um comportamento linear indica um material homogêneo de coeficiente angular positivo numa expansão da rede e negativo numa contração. Uma explicação mais detalhada sobre o uso do gráfico pode ser encontrada nas referências (RIBEIRO; SASAKI; VASCONCELOS, 2012) (GONÇALVES et al., 2012). Le et al. (2012), trabalhando com dióxido de titânio e carvão ativado de bagaço de coco na degradação de azul de metileno, obtiveram tamanho de partícula para a amostra P25 igual 22,4 nm, valor próximo ao encontrado pelo método da área superficial específica 20,74 nm.

O gráfico de Williamson-Hall (Figura 8.16), obtido para a fase de dióxido de titânio, é típico de uma distribuição não homogênea de tamanho de partículas e microdeformação. As larguras a meia altura (β) dos picos de difração, para as famílias de planos cristalográficos $\{hkl\}$, foram obtidas após refinamento da estrutura do dióxido de titânio (difratograma mostrado na Figura 8.16) com o uso do programa DBWS e da interface gráfica DBWStools (BLEICHER; SASAKI; SANTOS, 2000). Os valores calculados pelo refinamento tais como: parâmetros de rede, densidade e volume de célula unitária são mostrados na Tabela 8.3, juntamente com os valores que se encontram na literatura. Também são listados o sistema cristalino, o grupo espacial da fase de dióxido de titânio e os parâmetros de convergência do refinamento (R-P, R-WP, R-Expected e S). Na Figura 8.16 temos o gráfico dos valores observados e calculados para o refinamento.

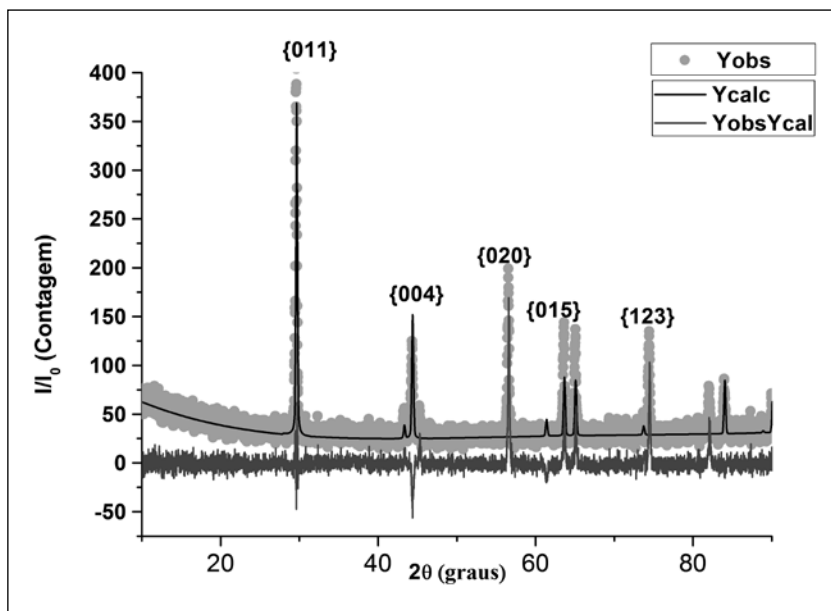


Figura 8.16 - Difratogramas de raios-X calculado (azul), observado (pontilhado) e da diferença do observado e calculado (verde) de uma amostra de dióxido de titânio.

Fonte: Elaborada pelos autores.

Tabela 8.3 - Tabela de dados de refinamento de dióxido de titânio.

Parâmetros	unidade	Microficha (ICSD 24276)	calculado
a	Å	3,776(2)	3,7754(3)
b	Å	3,776(2)	3,7754(3)
c	Å	9,486(6)	9,5035(3)
α	-	90	90
β	-	90	90
γ	-	90	90
Densidade	g.cm^{-3}	3,92	3,925
Volume da célula	10^6 pm^3	135,25	135,25(2)
Sistema	-	Tetragonal	-
Grupo espacial	-	I41/amd	-
R-P		14,23%	
R-WP		20,27%	
R-Expected		16,63%	
S		1,22	

Fonte: Elaborada pelos autores.

A representação tridimensional da célula unitária, ângulos de ligação e tamanho de ligação entre os átomos do dióxido de titânio (extraída da base de dados ICSDTM), pode ser obtida com o uso do software Jmol (Jmol: an open-source Java viewer for chemical structures in 3D. <http://www.jmol.org/>), (ver Figura 8.17).

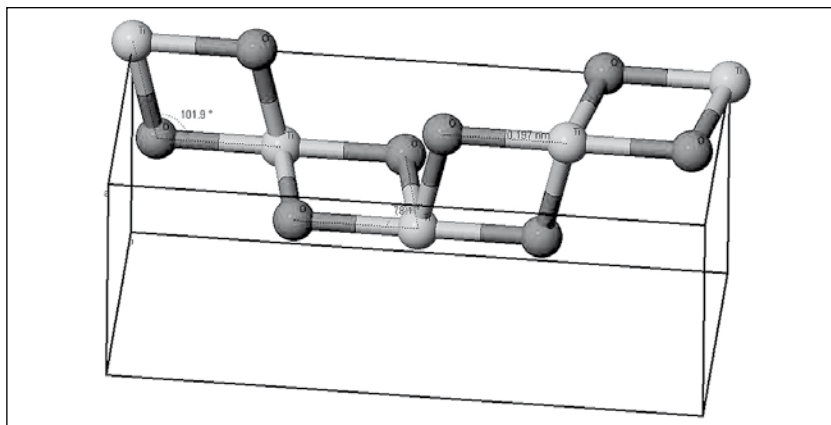


Figura 8.17 - Representação da célula unitária do dióxido de titânio (Ti em cinza claro e oxigênio em cinza escuro) mostrando os comprimentos de ligação e ângulos de ligação.

Fonte: Elaborada pelos autores.

Além da microestrutura de um cristal, a técnica de difração de Raios-X permite o cálculo da espessura da parede do poro (VIDAL et al., 2011; MOURA, et al., 2011; CORIOLANO et al., 2013; CASTRO et al., 2007). Para isto, devemos determinar o parâmetro de rede a_0 usando as equações 8.12 e 8.13; então, com uma estimativa do diâmetro de poro, a espessura da parede do poro é determinada pela equação 8.14; a equação 8.13 é válida para materiais com estrutura hexagonal, Figura 8.18:

$$d_{100} = \frac{\lambda}{\sin(\theta)} \quad (\text{Eq 8.12})$$

$$a_0 = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}} \quad (\text{Eq 8.13})$$

$$a_0 = W_t + d_p \Rightarrow W_t = a_0 - d_p \quad (\text{Eq 8.14})$$

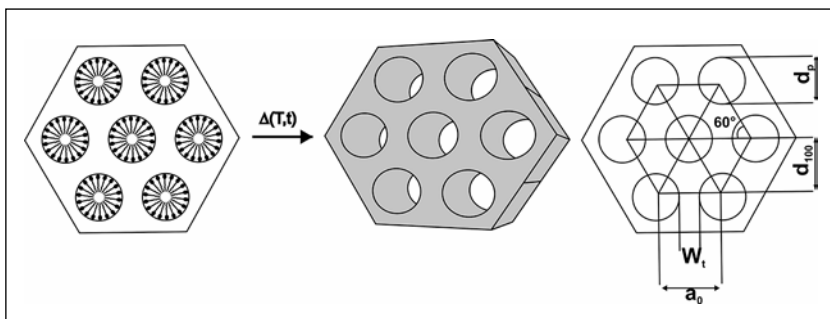


Figura 8.18 - Cálculo da espessura da parede do poro.

Fonte: Adaptado de (CASTRO et al., 2007).

Para materiais de baixa ordem cristalina, é possível identificar a fase, mas o difratograma apresenta picos largos. Por exemplo, a Figura 8.19 apresenta o difratograma de Raios-X de um material lignocelulósico, lignina e celulose microcristalina. A fase cristalina da celulose é determinada pela presença do pico característico mais intenso, que se encontra em $2\theta = 26^\circ$, identificado pela biblioteca ICDD 00-0050-2241. Alguns autores determinam o grau de cristalinidade do material pela equação 8.15. Entretanto, de acordo com a IUPAC (MEILLE et al., 2011), essa forma só deve ser usada quando as fases possuem a mesma constituição química e não são consideradas interfases, portanto não é adequada para materiais lignocelulósicos. Outras técnicas como calorimetria e espectroscopia de infravermelho também podem ser utilizadas na determinação do grau de cristalinidade do material.

$$w_c = \varphi_c \frac{\rho_c}{\rho} \quad (\text{Eq. 8.15})$$

Onde:

φ : fração em volume;

ρ_c : concentração em massa da amostra;

ρ : concentração em massa da fase cristalina.

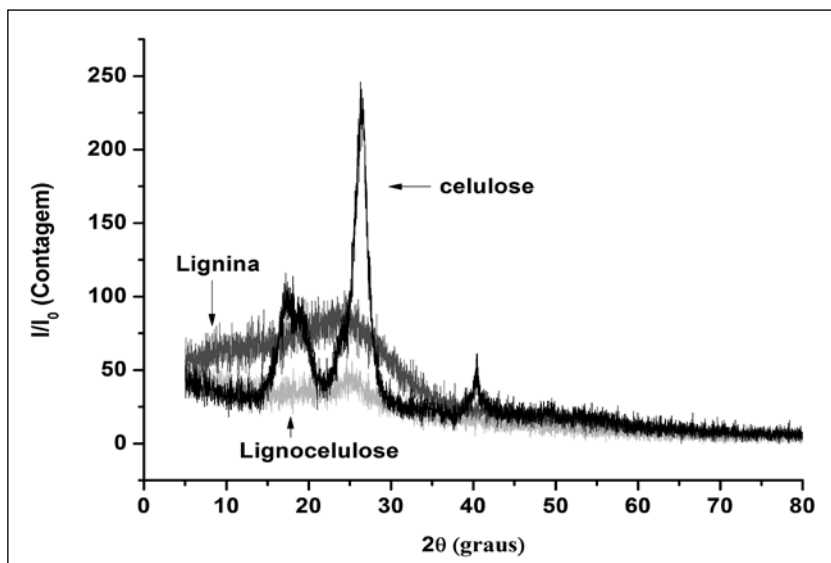


Figura 8.19 - Difratograma de Raios-X de material lignocelulósico.

Fonte: Elaborada pelos autores.

Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônico de varredura (MEV) é uma técnica de caracterização que utiliza um feixe de elétrons no lugar de fótons utilizados em um microscópio óptico convencional. Os aparelhos modernos permitem aumentos de 300.000 vezes ou mais, para a maior parte de materiais sólidos, podem fornecer informações como a composição, topografia, textura, características da superfície de uma amostra sólida, formando uma imagem tridimensional. Para a formação da imagem, é necessário interação do feixe de elétrons, como mostra a Figura 8.20.

É necessário que a amostra seja condutora. Para amostras não condutoras é possível torná-las condutoras através de vários processos de deposição de material condutor. As camadas depositadas podem melhorar o nível de emissão de elétrons, pois emitem mais elétrons que o material da amostra, facilitando a

construção da imagem. Geralmente, o mais utilizado é o recobrimento por deposição de íons metálicos de ouro (Au), liga de ouro-paládio (Au-Pd), platina (Pt) ou grafite. O revestimento com grafite é usado para recobrir regiões da superfície em que os átomos de ouro não têm cobertura efetiva, uma vez que são átomos maiores; ou ainda, quando não é desejada a incorporação de átomos na superfície como, por exemplo, para análise por Raios-X para determinação de ouro ou elemento próximo a ele na tabela periódica.

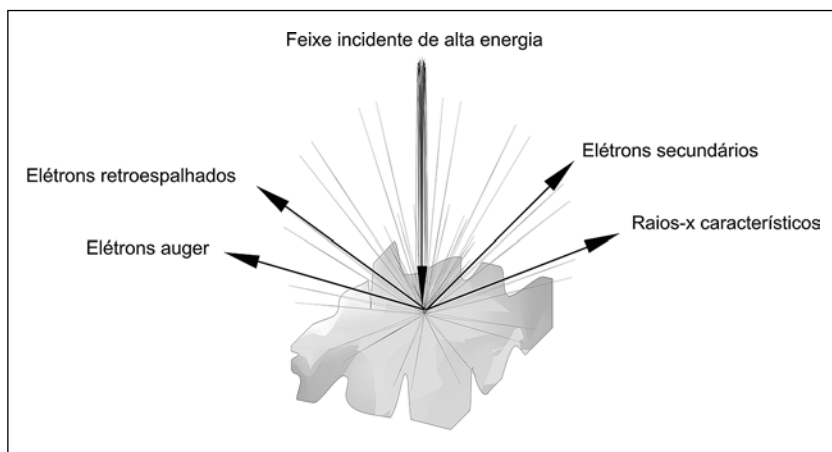


Figura 8.20 - Interação do feixe de elétrons com a amostra.

Fonte: Elaborada pelos autores.

Acoplado ao MEV, pode ser realizada uma análise elementar através da espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Um detector instalado na câmara de vácuo do microscópio mede a energia associada a esse elétron. Como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, é possível, no ponto de incidência do feixe, determinar quais elementos químicos estão presentes na área selecionada (Figura 8.21). Os picos referentes à platina são oriundos do recobrimento.

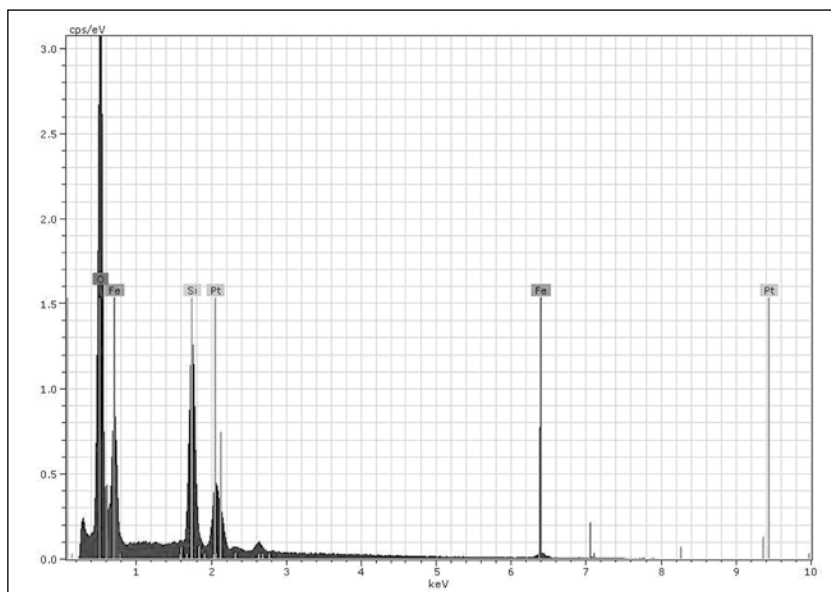


Figura 8.21 - Espectro de EDS.

Fonte: Elaborada pelos autores.

Através da topografia do material, é possível verificar a homogeneidade do material e a formação de poros. A Figura 8.22 mostra o pó da casca de coco verde bruto tratado com NaOH (SOUSA et al., 2011) em que o material é extremamente poroso, apresentando uma superfície bastante irregular com furos tubulares distribuídos ao longo de toda superfície do adsorvente.

A Figura 8.23 apresenta uma microscopia de pedúnculo de caju tratado com NaOH 0,1 mol L⁻¹ por 3 h (MOREIRA; SOUSA; Oliveira, 2009). Em geral, observou-se que o material apresentou diferente morfologia ao longo de sua superfície, mostrando-se poroso com tamanhos variados de poro, caracterizando uma superfície heterogênea.

Lima et al., (2012), realizando tratamento de bagaço de coco verde com cloreto de sódio/carbonato de sódio 1% e hidróxido de sódio 50%, observou que, no material tratado, as fibras estão na forma de agregados, indicando que o tratamento químico, provavel-

mente devido ao hidróxido de sódio, degradou a lignina, liberando as fibrilas (Figura 8.24).

Por meio de microscopia, é possível observar se, durante a síntese de zeólitas, a conversão foi parcial com presença de material amorfo. Na Figura 8.25a e 8.25b a micrografia de uma zeólita A mostra um material cristalino.

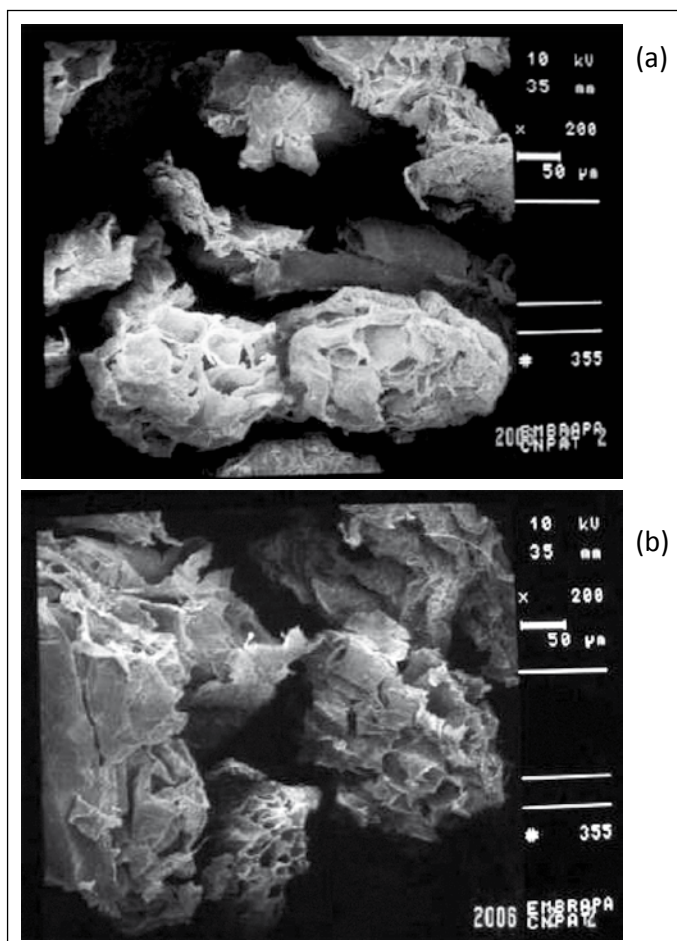


Figura 8.22 - (a) Superfície do material bruto de 60-99 mesh, (b) Superfície do material tratado com NaOH 0,1 mol L⁻¹ de 60-99mesh.

Fonte: Adaptado de (SOUSA et al., 2010).

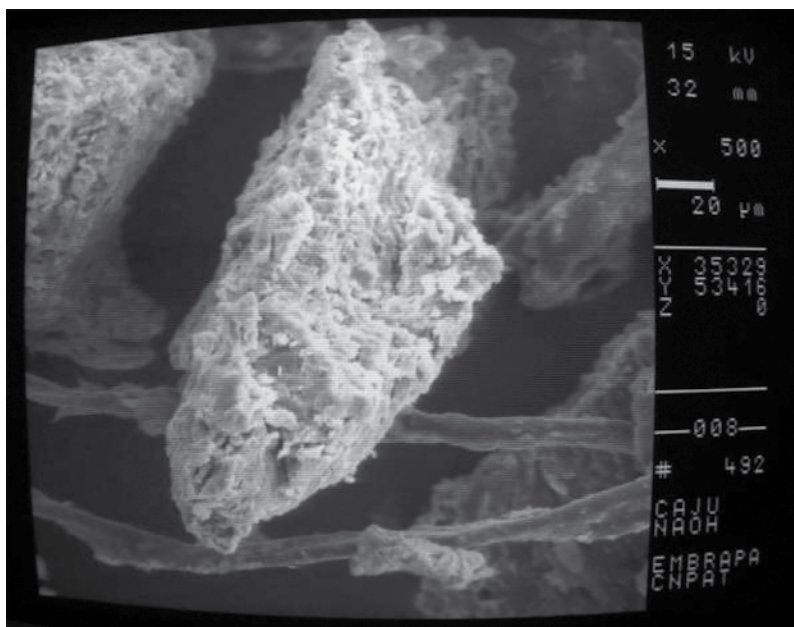


Figura 8.23 - Micrografia do BPC tratado com NaOH 0,1 mol L⁻¹/3 h com tamanho de partícula de 20 – 59 mesh (500X).
 Fonte: (MOREIRA; SOUSA; OLIVEIRA, 2009).

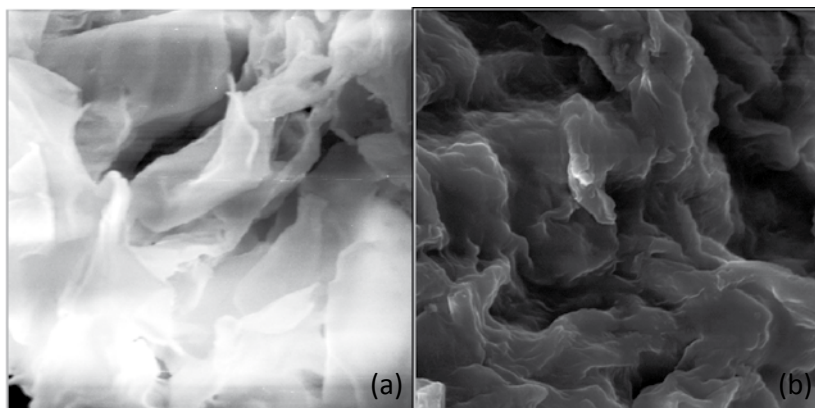


Figura 8.24 - Bagaço de coco bruto (a), bagaço de coco modificado (b).
 Fonte: Lima et al., (2012).

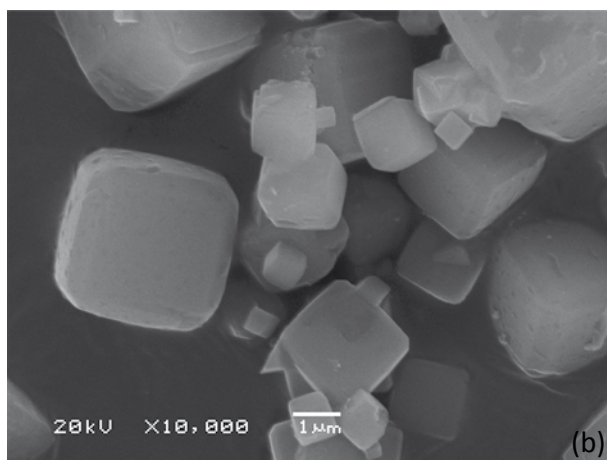
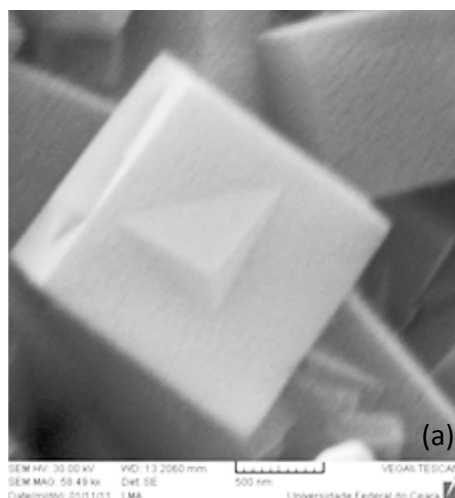


Figura 8.25 - Micrografia de uma zeólita A.
Fonte: Elaborada pelos autores.

BIBLIOGRAFIA

ACHEAMPONG, M. A. et al. Removal of Cu(II) by biosorption onto coconut Shell in fixed-bed column systems. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 19, p. 841-848, 25 maio 2013. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1226086X12003644>>. Acesso em: 10 jan. 2013.

ADAMSON, A. W.; GAST, A. P. *Physical Chemistry of Surfaces*. New York: Wiley, 1997.

AHARONI, C.; UNGARISH, M. Kinetics of activated chemisorption. Part 2. Theoretical models. *Journal of the Chemical Society*, v. 73, p. 456-464, 1977. Disponível em: <<http://pubs.rsc.org/en/Content/ArticleLanding/1977/F1/f19777300456#!divAbstract>>. Acesso em: 15 ago 2013.

AKSU, Z. E. A. Equilibrium modelling of individual and simultaneous biosorption of chromium (VI) and nickel (II) onto dried activated sludge. *Water Research*, v. 36, p. 3063-3073, jul. 2002. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135401005309>>. Acesso em: 20 maio 2013.

AKSU, Z.; GÖNEN, F. Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of

breakthrough curves. *Process Biochemistry*, v. 39, p. 599-613, 30 jan. 2004. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032959203001328>>. Acesso em: 16 jul 2013.

AKSU, Z.; GÖNEN, F. Binary biosorption of phenol and chromium(VI) onto immobilized activated sludge in a packed bed: Prediction of kinetic parameters and breakthrough curves. *Separation and Purification Technology*, v. 49, p. 205-216, maio 2006. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586605003163>>. Acesso em: 16 jul 2013.

ALI, R. K.; HULYA, K. Adsorption of Pb(II) ions from aqueous solution by native and activated bentonite: Kinetic, equilibrium and thermodynamic study. *Journal of Hazardous Materials*, v. 179, p. 332-339, 15 jul. 2010. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389410003158>>. Acesso em: 16 jul 2013.

ALLEN, S. J. et al. Comparison of optimised isotherm models for basic dye adsorption by kudzu. *Bioresource Technology*, v. 88, p. 143-152, jun. 2003. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S096085240200281X>>. Acesso em: 30 mar. 2013. Acesso em: 16 jul 2013.

ALMEIDA, C. A. P. *Caracterização do lutito barro branco e avaliação de sua capacidade como adsorvente de corantes usando o azul de metileno como modelo*. 2005. 179 f. tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2005. Disponível em: <<https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/102030/225104.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>. Acesso em: 16 jul 2013.

ALTIN, O.; OZBELGE, H. O.; DOGU, T. Use of general purpose adsorption isotherms for heavy metal-clay mineral interactions. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 198, p. 130-140, 1 fev. 1998. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979797952462>>. Acesso em: 16 jul 2013.

BRASIL. MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. Resolução n° 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a resolução n° 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. Brasília, DF, 1991. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em: 30 Mar. 2013. Acesso em: 16 jul 2013.

ANTONOPOULOU, M.; PAPADOPOULOS, V.; KONSTANTINOU, I. Photocatalytic oxidation of treated municipal wastewaters for the removal of phenolic compounds: optimization and modeling using response surface methodology (RSM) and artificial neural networks (ANNs). *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 87, p. 1385-1395, out. 2012. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/jctb.3755/abstract>>. Acesso em: 16 jul 2013.

APEEL, C.; MA, L. Q.; RHUEL, R. D. Point of zero charge determination in soils and minerals via traditional methods and detection of electroacoustic mobility. *Geoderma*, v. 113, p. 77-93, abr. 2003. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016706102003166>>. Acesso em: 7 ago. 2013.

ARUNACHALAM, R.; ANNADURAI, G. Optimized response surface methodology for adsorption of dyestuff from aqueous solution. *Journal of Environmental Science and Technology*, v. 4, p. 65-72, 2011. Disponível em: <<http://docsdrive.com/pdfs/ansinet/jest/0000/21082-21082.pdf>>. Acesso em: 7 ago. 2013.

ASNIN, L. D.; FEDOROV, A. A.; CHEKRYSHKIR, Y. S. Thermodynamics quantities of adsorption described by Freundlich isotherm. *Russian Chemical Bulletin*, v. 49, p. 178-180, 2000. Disponível em: <http://download.springer.com/static/pdf/687/art%253A10.1007%252FBBF02499089.pdf?auth66=1410115664_20e7df7786d687b41e5f6a08d115fbbc&ext=.pdf>. Acesso em: 7 ago. 2013.

- ATKINS, P. W. *Físico-química*. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1999. v. 3.
- AUTA, M.; HAMEED, B. H. Coalesced chitosan activated carbon composite for batch and fixed-bed adsorption of cationic and anionic dyes. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, v. 105, p. 199-206, 1 maio 2013. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927776512007163>>. Acesso em: 7 ago. 2013.
- AYED, L.; ACHOURSAMI; BAKHROUF, A. Application of the mixture design to decolourise effluent textile wastewater using continuous stirred bed reactor. *Water SA*, Pretoria, v. 37, n. 1 p. 21-26, jan. 2011. Disponível em: <http://www.oalib.com/paper/1348266#.VBCIC_ldW_Q>. Acesso em: 7 ago. 2013.
- AYOGB, S.; GUPTA, A. K.; BHAKAT, P. B. Analysis of breakthrough developments and modeling of fixed bed adsorption system for As(V) removal from water by modified calcined bauxite (MCB). *Separation and Purification Technology*, v. 52, p. 430-438, jan. 2007. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586606001869>>. Acesso em: 7 ago. 2013.
- AYRANCI, E.; HODA, N.; BAYRAM, E. Adsorption of benzoic acid onto high specific area activated carbon cloth. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 284, p. 83-88, 1 abr. 2005. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979704010537>>. Acesso em: 27 out. 2013.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. *Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria*. 3. ed. São Paulo: Unicamp, 2003.
- BASHA, S.; MURTHY, Z. V. P.; JHA, B. Sorption of Hg(II) from aqueous solutions onto Carica papaya: application of isotherms. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 47, n. 3, p. 980-986, 2008. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie071210o>>. Acesso em: 27 out. 2013.

BATES, D. M.; WATTS, D. G. *Nonlinear Regression Analysis and Its Applications*. New York: John Wiley & Sons, 1988.

BIANCHIN, J. N. et al. Otimização multivariada e aplicação do sorvente SiO₂-Nb₂O₅. *Eclética Química*, São Paulo, v. 33, n. 4, p. 25-32, 2008. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/eq/v33n4/v33n4a03.pdf>>. Acesso em: 27 out. 2013.

BINGOL, D.; TEKIN, N.; ALKAN, M. Brilliant Yellow dye adsorption onto sepiolite using a full factorial design. *Applied Clay Science*, v. 50, p. 315-321, nov. 2010. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169131710002553>>. Acesso em: 27 out. 2013.

BLEICHER, L.; SASAKI, J. M.; SANTOS, C. O. P. Development of a graphical interface for the Rietveld refinement program DBWS. *Journal of Applied Crystallography*, v. 33, p. 1189-2000. Disponível em: <<http://journals.iucr.org/j/issues/2000/04/00/ks0035/ks0035.pdf>>. Acesso em: 27 out. 2013.

BOHART, G. S.; ADAMS, E. Q. Some aspects of the behavior of charcoal with respect to chlorine. *Journal of the American Chemical Society*, v. 42, p. 523-543, 8 jan. 1920. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja01448a018>>. Acesso em: 27 out. 2013.

BOLSTER, C. H.; HORNBERGER, G. M. On the Use of Linearized Langmuir Equations. *Soil Science Society of America Journal*, v. 71, p. 1796-1806, 2006. Disponível em: <<https://dl.sciencesocieties.org/publications/sssaj/abstracts/71/6/1796?access=0&view=pdf>>. Acesso em: 27 out. 2013.

BONIOLO, M. R.; YAMAURA, M.; MONTEIRO, R. M. Biomassa residual para remoção de íons urânio. *Química Nova*, São Paulo, v. 33, n. 3, p. 547-551, 2010. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422010000300010&script=sci_arttext>. Acesso em: 27 out. 2013.

BORGES, C. N. et al. Mixture–mixture design for the fingerprint optimization of chromatographic mobile phases and extraction solutions for *Camellia sinensis*. *Analytica Chimica Acta*, v. 595, p. 28-37, 9 jul. 2007. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17605980>>. Acesso em: 27 out. 2013.

BORGES, C. N. et al. Unreplicated split-plot mixture designs and statistical models for optimizing mobile chromatographic phase and extraction solutions for fingerprint searches. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, v. 89, p. 82-89, 15 nov. 2007. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169743907001207>>. Acesso em: 27 out. 2013.

BOURIKAS, K.; KORDULIS, C.; LYCOURGHOTIS, A. Differential Potentiometric Titration: Development of a Methodology for Determining the Point of Zero One Titration Curve. *Environmental Science & Technology*, v. 39, p. 4100-4108, jun. 2005. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15984788>>. Acesso em: 27 out. 2013.

BOYD, G. E.; ADAMSON, A. W.; MYERS JÚNIOR, L. S. The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. II: Kinetics. *Journal of the American Chemical Society*, v. 69, p. 2836-2848, nov. 1947. Disponível em: <The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. I. Ion-exchange equilibria>. Acesso em: 24 set. 2013.

BOYD, G. E.; SCHUBERT, J.; ADAMSON, A. W. The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. I. Ion-exchange equilibria. *Journal of the American Chemical Society*, v. 69, p. 2818-2829, 1947. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja01203a064>>. Acesso em: 24 set. 2013.

BROWN, A. M. A step-by-step guide to non-linear regression analysis of experimental data using a Microsoft Excel spreadsheet.

Computer Methods and Programs in Biomedicine, v. 65, p. 191-200, jun. 2001. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169260700001243>>. Acesso em: 24 set. 2013.

BRUNAUER, E.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the Chemical Society*, v. 60, p. 309-319, fev. 1938. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja01269a023>>. Acesso em: 24 set. 2013.

BUFFLE, J. *Complexation reactions in aquatic systems: an analytical approach*. Chichester: J. Wiley/Ellis Horwood Ltd, 1988.

CEROVIC, L. S. et al. Point of zero charge of different carbides. *Colloids and Surfaces*, v. 27, p. 1-6, 5 abr. 2007. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775706007515>>. Acesso em: 24 set. 2013.

CARVALHO, M. M.; RUOTOLO, L. A. M.; FERNANDEZ-FELISBINO, R. Synthesis of aluminophosphate by the ionothermal method using factorial design. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 165, p. 163-167, 2013. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387181112005185>>. Acesso em: 24 set. 2013.

CASTRO, F. L. et al. Solid state fluorescence of a 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic diimide derivative encapsulated in the pores of mesoporous silica MCM-41. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 102, p. 258-267, 2007. Disponível em: <http://ac.els-cdn.com/S1387181106005786/1-s2.0-S1387181106005786-main.pdf?_tid=63e376e6-3919-11e4-addc-00000aab0f6c&acdnat=1410374374_7658640f24bf59ef3d6c71b13c3e983b>. Acesso em: 24 set. 2013.

CAVALCANTE JÚNIOR, C. L. *Separação de Misturas por Adsorção: dos Fundamentos ao Processamento em Escala Comercial*. 1998. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2008.

CAZETTA, A. L. et al. NaOH-activated carbon of high surface area produced from coconut shell: Kinetics and equilibrium studies from the methylene blue adsorption. *Chemical Engineering Journal*, v. 174, p. 117-125, 15 out. 2011. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894711010163>>. Acesso em: 24 set. 2013.

CESTARI, A. R. et al. The removal of reactive dyes from aqueous solutions using chemically modified mesoporous silica in the presence of anionic surfactant-the temperature dependence and a thermodynamic multivariate analysis. *Journal of Hazardous Materials*, v. 161, p. 307-316, 15 jan. 2009. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18471967>>. Acesso em: 24 set. 2013.

CHEN, R. et al. Application of simplex-centroid mixture design in developing and optimizing ceramic adsorbent for As(V) removal from water solution. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 131, p. 115-121, jun. 2010. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387181109005733>>. Acesso em: 24 set. 2013.

CHEN, W. J.; SU, W. T.; HSU, H. Y. Continuous flow electro-coagulation for MSG wastewater treatment using polymer coagulants via mixture-process design and response-surface methods. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 43, p. 246-255, mar. 2012. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876107011001374>>. Acesso em: 24 set. 2013.

CIOLA, R. *Fundamentos da catálise*. São Paulo: Moderna, 1981.

CLAUDINO, A. *Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes*. 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003. Disponível em: <<http://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/86346/192226.pdf?sequence=1>>. Acesso em: 24 set. 2013.

COONEY, D. O. *Adsorption Design for Wastewater Treatment*. Florida: CRC Press, 1999.

CORIOLOANO, A. C. F. et al. Development of HZSM-5/AlMCM-41 hybrid micronmesoporous material and application for pyrolysis of vacuum gasoil. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 172, p. 206-212, 15 maio 2013. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387181113000425>>. Acesso em: 24 set. 2013.

CORNELL, John A. *Experiments with mixtures: designs, models, and the analysis of mixture data*. 3. ed. New York: John Wiley & Sons, 2002.

CORNELL, J. A. *A primer on experiments with mixture*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2011.

CRINI, G. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. *Progress in Polymer Science*, v. 30, p. 38-70, jan. 2005. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S007967000400125X>>. Acesso em: 24 set. 2013.

DABROWSKI, A. Adsorption - from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 93, p. 135-224, out. 2001. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11591108>>. Acesso em: 24 set. 2013.

LIMA, A. C. A. de. et al. Modified coconut shell fibers: A green and economical sorbent for the removal of anions from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, v. 185, p. 274-284, 15 mar. 2012. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S138589471200040X>>. Acesso em: 24 set. 2013.

DELLE-SITE, A. Factors affecting sorption of organic compounds in natural sor-bent/water systems and sorption coefficients for selected pollutants. A review. *Journal of Physical and Chemical Reference*

Data, v. 30, p. 187-439, 2001. Disponível em: <<http://www.nist.gov/data/PDFfiles/jpcrd598.pdf>>. Acesso em: 16 nov. 2013.

DING, S. Y.; WANG, W. Covalent organic frameworks (COFs): from design to applications. *Chemical Society Reviews*, v. 42, p. 548-568, 2012. Disponível em: <<http://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/2013/cs/c2cs35072f>>. Acesso em: 16 nov. 2013.

DINGSTAD, G.; EGELANDSDAL, B.; NÆS, T. Modeling methods for crossed mixture experiments—a case study from sausage production. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, v. 66, p. 175-190, 28 jun. 2003. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169743903000315>>. Acesso em: 24 set. 2013.

DO, D. D. *Adsorption analysis: equilibria and Kinetics*. London: Imperial College Press, 1998.

DOGAN, M.; ALKAN, M.; DEMIRBAS, Ö. Adsorption kinetics of maxilon blue GRL onto sepiolite. *Chemical Engineering Journal*, v. 124, p. 89-101, nov. 2006. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894706003184>>. Acesso em: 16 nov. 2013.

DOMINGUES, V. M. F. *Utilização de um produto natural (cortiça) como adsorvente de pesticidas piretróides em águas*. 2005. 224 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto. 2005. Disponível em: <<http://repositorio-aberto.up.pt/bitstream/10216/12811/2/Texto%20integral.pdf>>. Acesso em: 16 nov. 2013.

DRAPER, N. R.; SMITH, H. *Applied regression Analysis*. 3. ed. New York: John Wiley, 1998.

DUBININ, M. M. The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically non-uniform surface.

Chemical Reviews, v. 60, p. 235-266, abr. 1960. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr60204a006>>. Acesso em: 16 nov. 2013.

DUBOC, E. et al. *Panorama Anual da Produção de Carvão Vegetal no Brasil e no Cerrado*. [S.l.]: Embrapa, 2007.

DUNDAR, M.; NUHOGLU, C.; NUHOGLU, Y. Biosorption of Cu(II) ions onto the litter of natural trembling poplar forest. *Journal of Hazardous Materials*, v. 151, p. 86-95, 28 fev. 2008. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S030438940700773X>>. Acesso em: 16 nov. 2013.

ERDOGAN, S. Y. et al. Optimization of nickel adsorption from aqueous solution by using activated carbon prepared from waste apricot by chemical activation. *Applied Surface Science*, v. 252, p. 1324-1331, 15 dez. 2005. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433205003971>>. Acesso em: 16 nov. 2013.

FEBRIANTO, J. et al. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. *Journal of Hazardous Materials*, v. 162, p. 616-645, 15 mar. 2009. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S030438940800928X>>. Acesso em: 16 nov. 2013.

FIOL, N.; VILAESCUSA, I. Determination of sorbent point zero charge: usefulness in sorption studies. *Environmental Chemistry Letters*, v. 7, p. 79-84, 2009. Disponível em: <http://download.springer.com/static/pdf/358/art%253A10.1007%252Fs10311-008-0139-0.pdf?auth66=1411060545_c2d108932d7f7f93f146cfa526c30975&ext=.pdf>. Acesso em: 16 nov. 2013.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, v. 156, p. 2-10, 1 jan. 2010. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894709006147>>. Acesso em: 16 nov. 2013.

FOUST, S. A. et al. *Princípios das Operações Unitárias*. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1982.

GABAI, B. Remoção de compostos orgânicos voláteis (VOCs) por adsorção. 2000. 91f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2000.

GASPAR, A. T. F. S. *Bioadsorção de cromo em algas marinhas utilizando coluna extratora*. 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)- Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003. Disponível em: <http://www.bibliotecadigital.unicamp.br/cgi-bin/search.cgi?q=Bioadsor%E7%E3o+de+cromo+em+algas+marinhas+utilizando+coluna+extratora&wf=000000000000000400&m=all&topico=7&t=0&t=610&t=32&t=27&t=34&t=611&t=45&t=43&t=40&t=42&t=41&t=44&t=33&t=543&t=29&t=35&t=48&t=31&t=30&t=28&t=36&t=38&t=39&t=37&ps=25&fmt=long&fl=m&uid=0&lg=pt_BR>. Acesso em: 16 nov. 2013.

GOMES, E. C. C. et al. Synthesis of bifunctional mesoporous silica spheres as potential adsorbent for ions in solution. *Chemical Engineering Journal*, v. 214, p. 27-33, 1 jan. 2013. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894712013903>>. Acesso em: 16 nov. 2013.

GOMIDE, R. *Operações Unitárias*. São Paulo: Edição do autor, 1980.

GONÇALVES, N. S. et al. Size strain study of NiO nanoparticles by X-ray powder diffraction line broadening. *Materials Letters*, v. 72, p. 36-38, 1 abr. 2012. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167577X11014716>>. Acesso em: 16 nov. 2013.

GUPTA, V. K. et al. Design parameters for fixed bed reactors of activated carbon developed from fertilizer waste for the removal of some heavy metal ions. *Waste management*, v. 17, p. 517-522, 1997. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X97100629>>. Acesso em: 16 nov. 2013.

GUPTA, V. K.; SRIVASTAVA, S. K.; TYAGI, R. Design parameters for the treatment of phenolic wastes by carbon columns (obtained from fertilizer waste material). *Water research*, v. 34, p. 1543-1550, 2000. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S004313549900322X>>. Acesso em:

GURGEL, L. V. A. *Mercerização e modificação química de celulose e bagaço de cana-de-açúcar com anidrido succínico e trietanolamina: Preparação de novos materiais quelantes para a adsorção de Pb (II), Cd (II), Cr (VI) e Cu (II)*. 2007. 203 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2007. Disponível em: <http://www.tede.ufop.br/tde_arquivos/10/TDE-2008-04-01T12%3A39%3A43Z-195/Publico/diss%20LEANDRO%20VINICIUS%20ALVES%20GURGEL%20%20%20%20%20%20%20%20%20PROT.pdf>. Acesso em: 16 nov. 2013.

HAMDAOUI, O.; NAFFRECHOUX, E. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. Part II. Models with more than two parameters. *Journal of Hazardous Materials*, v. 147, p. 401-411, 17 ago. 2007. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389407000684>>. Acesso em: 16 nov. 2013.

HAMEED, B. H.; TAN, I. A. W.; AHMADA, L. Adsorption isotherm, kinetic modeling and mechanism of 2,4,6-trichlorophenol on coconut husk-based activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, v. 144, p. 235-244, 15 out. 2008. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894708000594>>. Acesso em: 16 nov. 2013.

HARRIS, D. C. *Análise Química Quantitativa*. 6.ed. [S.l.]: LTC, 2005.

HEYDEN, Y. V.; QUESTIER, F.; MASSART, L. Ruggedness testing of chromatographic methods: selection of factors and levels. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, v. 18, p. 43-56,

out. 1998. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0731708598001745>>. Acesso em: 2 set. 2013.

HILL JÚNIOR, C. G. *An introduction to chemical engineering kinetics & reactor design*. New York: Jonh Wiley & Sons, 1977.

HO, Y. Isotherms for the sorption of lead onto peat: comparison of linear and non-linear methods. *Polish Journal of Environmental Studies*, v. 15, n. 1, p. 81-86, 2006. Disponível em: <<http://6csnfn.pjoes.com/pdf/15.1/81-86.pdf>>. Acesso em: 2 set. 2013.

HO, Y. S.; MCKAY, G. A kinetic study of dye sorption by biosorbent waste product pith. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 25, p. 171-193, 1 mar. 1999. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921344998000536>>. Acesso em: 2 set. 2013.

HO, Y. S.; PORTER, J. F.; MCKAY, G. Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: copper, nickel and lead single component systems. *Water, Air, & Soil Pollution*, v. 141, p. 1-33, 2002. Disponível em: <http://download.springer.com/static/pdf/705/art%253A10.1023%252FA%253A1021304828010.pdf?auth66=1411062196_6ed5169dc8ca7abf0eef55d8eca6835&ext=.pdf>. Acesso em: 2 set. 2013.

HO, Y.; OFOMAJA, A. E. Biosorption thermodynamics of cadmium on coconut copra meal as biosorbent. *Biochemical Engineering Journal*, v. 30, p. 117-123, jun. 2006. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369703X06000556>>. Acesso em: 2 set. 2013.

HOLANDA, C. A. *Aguapé (eichornia crassipes) como bioadsorvente do corante turquesa remazol*. 2010. 110 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Universidade Federal do Maranhão, Maranhão. 2010. Disponível em: <http://www.tedebr.ufma.br/tde_busca/arquivo.php?codArquivo=575>. Acesso em: 2 set. 2013.

HOSSEINI, S. A. et al. Optimization and statistical modeling of

catalytic oxidation of 2-propanol over CuMnCo₂-mO₄ nano spinels by unreplicated split design methodology. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 19, p. 166-171, 25 jan. 2013. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1226086X12002444>>. Acesso em: 2 set. 2013.

AYOGB, S.; GUPTA, A. K.; BHAKAT, P. B. Analysis of breakthrough developments and modeling of fixed bed adsorption system for As(V) removal from water by modified calcined bauxite (MCB). *Separation and Purification Technology*, v. 52, p. 430-438, 2007. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586606001869>>. Acesso em: 2 set. 2013.

I. TSIBRANSKA, E. H. Modelling of heavy metal adsorption into activated carbon from apricot stones in fluidized bed. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, v. 49, p. 1122-1127, 10 out. 2010. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0255270110001959>>. Acesso em: 2 set. 2013.

ISIK, M. Biosorption of Ni(II) from aqueous solutions by living and non-living ureolytic mixed culture. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, v. 62, p. 97-104, 15 mar. 2008. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927776507003839>>. Acesso em: 2 set. 2013.

ITODO, A. U.; ITODO, H. U.; GAFAR, M. K. Estimation of specific surface area using Langmuir isotherm method. *Journal of Applied Sciences and Environmental Management*, v. 14, n. 4, p. 141-145, 2010. Disponível em: <<http://www.ajol.info/index.php/jasem/article/view/63287/51169>>. Acesso em: 2 set. 2013.

Ji, F. et al. Preparation of cellulose acetate/zeolite composite fiber and its adsorption behavior for heavy metal ions in aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, v. 209, p. 325-333, 15 out. 2012. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894712010595>>. Acesso em: 2 set. 2013.

JIMENEZ, R. S.; BOSCO, S. M.; CARVALHO, W. A. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural escolecita – influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares. *Química nova*, São Paulo, v. 27, n. 5, p. 734-738, 2004. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v27n5/a11v27n5.pdf>>. Acesso em: 2 set. 2013.

JIN, H.; ZHA, C.; GU, L. Direct dissolution of cellulose in NaOH/thiourea/urea aqueous solution. *Carbohydrate Research*, v. 342, p. 851-858, 7 maio 2007. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008621507000171>>. Acesso em: 2 set. 2013.

JMOL: an open-source Java viewer for chemical structures in 3D. Disponível em: <<http://jmol.sourceforge.net/>>. Acesso em: 2 set. 2013.

KHATTRI, S. D.; SINGH, M. K. Colour removal from dye wastewater using sugar cane dust as an adsorbent. *Adsorption Science & Technology*, Brentwood, v. 17, n. 4, p. 269-282, 2009. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_nlinks&ref=000081&pid=S1516-8913201000040002300011&lng=en>. Acesso em: 2 set. 2013.

KIM, Y. E. A. Arsenic removal using mesoporous alumina prepared via a templating method. *Environmental Science and Technology*, v. 38, n. 3, p. 924-931, 2004. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es0346431>>. Acesso em: 2 set. 2013.

KINNIBURGH, D. G. General Purpose Adsorption Isotherms. *Environmental Science and Technology*, v. 20, n. 9, p. 895-904, set. 1986. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es00151a008>>. Acesso em: 2 set. 2013.

KIRAN, B.; KAUSHIK, A. Chromium binding capacity of *Lyngbya putealis* Exopolysaccharides. *Biochemical Engineering Journal*, v. 38,

p. 47-54, 15 jan. 2008. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369703X07002367>>. Acesso em: 2 set. 2013.

KLUG, H. P.; ALEXANDER, L. E. *X-ray Diffraction Procedure for Polycrystalline and Amorphous Materials*. 2. ed. New York: [s.n.], 1974.

KO, D. C. K.; LEE, V. K. C.; PORTER, J. F. A. M. G. Improved design and optimization models for the fixed bed adsorption of acid dye and zinc ions from effluents. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 77, p. 1289-1295, dez. 2012. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/jctb.v77:12/issuetoc>>. Acesso em: 2 set. 2013.

KROON-BATENBURG, L. M. J.; KROON, J. The crystal and molecular structures of cellulose I and II. *Glycoconjugate Journal*, v. 14, p. 677-690, jul. 1997. Disponível em: <<http://link.springer.com/article/10.1023%2FA%3A1018509231331>>. Acesso em: 2 set. 2013.

KUNBIN, Y. et al. Preparation of high surface area activated carbon from coconut shells using microwave heating. *Bioresource Technology*, v. 101, p. 6163-6169, 2010. Disponível em: <<http://link.springer.com/article/10.1023%2FA%3A1018509231331>>. Acesso em: 2 set. 2013.

KUNDU, S.; GUPTA, A. K. Analysis and modeling of fixed bed column operations on As(V) removal by adsorption onto ion oxide-coated cement (IOCC). *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 290, p. 52-60, 1 out. 2005. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979705003784>>. Acesso em: 2 set. 2013.

LAGERGREN, S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. *Handlingar*, v. 24, p. 1-39, 1898.

LANGMUIR, I. The dissociation of hydrogen into atoms. III. The mechanism of the reaction. *Journal of the American Chemical*

Society, v. 38, n. 6, p. 1145-1156, jun. 1916. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja02263a001>>. Acesso em: 2 set. 2013.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of American Chemical Society*, v. 40, n. 9, p. 1361-1403, set. 1918. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja02242a004>>. Acesso em: 2 set. 2013.

LE, H. A. et al. Photocatalytic degradation of methylene blue by a combination of TiO₂-anatase and coconut shell activated carbon. *Powder Technology*, v. 225, p. 167-175, jul. 2012. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032591012002355>>. Acesso em: 2 set. 2013.

LENTH, R. V. Response-Surface Methods in R, Using rsm. *Journal of Statistical Software*, v. 32, p. 1-17, 2009. Disponível em: <<http://www.jstatsoft.org/v32/i07/paper>>. Acesso em: 2 set. 2013.

LIMA, A. C. A. *Adsorção de ânions presente em efluente usando pó da casca de coco verde modificado*. 2009. 90 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento Ambiental) – Pós-graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2009. Disponível em: <http://www.teses.ufc.br/tde_busca/arquivo.php?codArquivo=3832>. Acesso em: 2 set. 2013.

LIMA, A. C. A. et al. Modified coconut shell fibers: A green and economical sorbent for the removal of anions from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, v. 185-186, p. 274-284, 15 mar. 2012. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S138589471200040X>>. Acesso em: 2 set. 2013.

CHENG- CHUNG, L. et al. Biosorption of chromium, copper and zinc by wine-processing waste sludge: Single and multi-component system study. *Journal of Hazardous Materials*, v. 171, p. 386-392, 15 nov. 2009. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19586716>>. Acesso em: 2 set. 2013.

LODEIRO, P.; HERRERO, R.; SARTRE DE VICENTE ME. Batch desorption studies and multiple sorption–regeneration cycles in a fixed-bed column for Cd(II) elimination by protonated *Sargassum muticum*. *Journal of Hazardous Materials*, v. 137, p. 1649-1655, 11 out. 2006. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16759799>>. Acesso em: 2 set. 2013.

LONG, C.; YU, W.; LI, A. Adsorption of n-hexane vapor by macroporous and hypercrosslinked polymeric resins: Equilibrium and breakthrough analysis. *Chemical Engineering Journal*, v. 221, p. 105-110, 1 abr. 2013. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894713001290>>. Acesso em: 2 set. 2013.

MAZUCHELLI, J.; ACHCAR, J. A. Algumas considerações em regressão não linear. *Acta Scientiarum*, Maringá, v. 24, n. 6, p. 1761-1770, 2002. Disponível em: <<http://eduem.uem.br/ojs/index.php/ActaSciTechnol/article/view/2551>>. Acesso em: 2 set. 2013.

MCBAIN, J. W. *The Sorption of Gases and Vapours by Solids*. Londres: George Routledge and Sons, 1932.

MCCOY, M. A.; LIAPIS, A. I. Evaluation of kinetic models for biospecific adsorption and its implications for finite bath and column performance. *Journal of Chromatography*, v. 548, p. 25-60, 12 jul. 1991. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021967301885915>>. Acesso em: 2 set. 2013.

MCKAY, G. *Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters*. Boca Raton: CRC Press, 1996.

MCQUARRIE, D. A.; SIMON, J. D. *Physical Chemistry: a molecular approach*. Califórnia: University Science Book, 1997.

MEILLE, S. V. et al. Definitions of terms relating to crystalline polymers (IUPAC Recommendations 2011). *Pure Appl. Chem.*, v. 83, n. 10, p. 1831-1871, 2011. Disponível em: <file:///C:/Users/Admin/Downloads/pac-rec-10-11-13.pdf>>. Acesso em: 2 set. 2013.

MELO, D. Q. *Remoção de Cu^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} utilizando esferas de sílica funcionalizadas com edta: estudo em batelada e coluna*. 2012. 75 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012. Disponível em: <http://www.teses.ufc.br/tde_busca/arquivo.php?codArquivo=7543>. Acesso em: 2 set. 2013.

MELO, D. Q. et al. Adsorption Equilibria of Cu^{2+} , Zn^{2+} , and Cd^{2+} on EDTA-Functionalized Silica Spheres. *Journal of Chemical Engineering Data*, n. 58, v. 3, p. 798-806, 1 mar. 2013. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jc3013364>>. Acesso em: 2 set. 2013.

MESKI, S. et al. Factorial design analysis for sorption of zinc on hydroxyapatite. *Journal of Hazardous Materials*, v. 186, p. 1007-1017, 28 fev. 2011. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S030438941001513X>>. Acesso em: 2 set. 2013.

MICHAUX, F. et al. Investigation of properties of mesoporous silica materials based on nonionic fluorinated surfactant using Box–Behnken experimental designs. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 174, p. 135-143, jul, 2013. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387181113001285>>. Acesso em: 2 set. 2013.

MOHAN, D.; CHANDER, S. Single component and multicomponent metal ions adsorption by activated carbons. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 177, p. 183-196, fev. 2001. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775700006701>>. Acesso em: 2 set. 2013.

MONTGOMERY, D. C. *Introdução ao controle estatístico da qualidade*. 4. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2004.

MONTGOMERY, D. C.; PECK, E. A.; VINING, G. G. *Introduction to linear regression analysis*. 4. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2006.

MORADI, O. et al. Isotherm, thermodynamic, kinetics, and adsorption mechanism studies of Ethidium bromide by single-walled carbon nanotube and carboxylate group functionalized single-walled carbon nanotube. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 395, p. 224-229, 1 abr. 2013. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23261335>>. Acesso em: 2 set. 2013.

MOREIRA, S. de A. *Adsorção de íons metálicos de efluente aquoso usando bagaço do pedúnculo de caju: estudo de batelada e coluna de leito fixo*. 2008. 133 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento Ambiental) - Pós- graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2008. Disponível em: <http://www.teses.ufc.br/tde_busca/arquivo.php?codArquivo=1383>. Acesso em: 2 set. 2013.

MOREIRA, S. de A.; SOUSA, F. W.; OLIVEIRA, A. G. Remoção de metais de solução aquosa usando bagaço de caju, *Química Nova*, São Paulo, v. 32, n. 7, p. 1717-1722, 2009. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422009000700007>. Acesso em: 2 set. 2013.

MOURA, C. P. et al. Adsorption of BTX (benzene, toluene, o-xylene, and p-xylene) from aqueous solutions by modified periodic mesoporous organosilica. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 363, p. 626-634, 15 nov. 2011. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979711009192>>. Acesso em: 2 set. 2013.

MOWLA, D.; KARIMI, G.; SALEHI, K. Modeling of the adsorption breakthrough behaviors of oil from salty waters in a fixed bed of commercial. *Chemical Engineering Journal*, v. 218, p. 116-125, 15 fev. 2013. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894712016683>>. Acesso em: 2 set. 2013.

MUHAMAD, H.; DOAN, H.; LOHI, A. Batch and continuous fixed-bed column biosorption of Cd²⁺ and Cu²⁺. *Chemical Engineering*

Journal, v. 158, p. 369-377, 15 abr. 2010. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894709008985>>. Acesso em: 2 set. 2013.

MULINARI, D. R.; SILVA, G. L. J. P.; SILVA, M. L. C. P. Adsorção de íons dicromato nos compósitos celulose/zro₂.nh₂o preparados pelos métodos da precipitação convencional e em solução homogênea, São Paulo, *Quimica Nova*, v. 29, n. 3, p. 496-500, maio/jun. 2006. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422006000300017>. Acesso em: 2 set. 2013.

MYERS, R. H.; MONTGOMERY, D. C.; ANDERSON-COOK, C. M. *Response Surface Metodology: Process and Production Otimization Using Design Experiemtn*. 3. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2009.

NAJA, G.; VOLESKY, B. Behavior of the Mass Transfer Zone in a Biosorption Column. *Environmental Science & Technology*, v. 40, p. 3996-4003, 2006. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/es051542p>>. Acesso em: 2 set. 2013.

SOUSA NETO, V. O. et al. Use of coconut bagasse as alternative adsorbent for separation of copper (II) ions from aqueous solutions: isotherms, kinetics, and thermodynamic studies. *Bioresources and technology*, v. 6, n. 3, p. 3376-3395, 2011. Disponível em: <http://www.ncsu.edu/bioresources/BioRes_06/BioRes_06_3_3376_Neto_OTSFKN_Coconut_Bagasse_Ads_Cu2_Water_Kinet_Thermo_1822.pdf>. Acesso em: 2 set. 2013.

NGAH, W. S. W.; HANAFIAH, M. A. K. M. Biosorption of copper ions from dilute aqueous solutions on base treated rubber (*Hevea brasiliensis*) leaves powder: kinetics, isotherm, and biosorption mechanisms. *Journal of Environmental Sciences*, v. 20, n. 10, p. 1168-1176, 2008. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19143339>>. Acesso em: 2 set. 2013.

MENOUD, P.; CAVIN, L.; RENKEN, A. Modelling of heavy metals adsorption to a chelating resin in a fluidized bed reactor. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, v. 37, p. 89-101, jan. 1998. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0255270197000421>>. Acesso em: 2 set. 2013.

PA[~]CURARIU, C. et al. Adsorption of phenol and p-chlorophenol from aqueous solutions on poly (styrene-co-divinylbenzene) functionalized materials. *Chemical Engineering Journal*, v. 222, p. 218-227, 15 abr. 2013. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S138589471300226X>>. Acesso em: 2 set. 2013.

PADMAVATHY, V. Biosorption of nickel (II) ions by baker's yeast: kinetic, thermodynamic and desorption studies. *Bioresource Technology*, v. 99, p. 3100-3109, 8 maio, 2008. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852407004981>>. Acesso em: 2 set. 2013.

PAVASANT, P. et al. Biosorption of Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , and Zn^{2+} using dried marine green macroalga *Caulerpa lentillifera*. *Bioresource Technology*, v. 97, p. 2321-2329, 1996. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16330209>>. Acesso em: 2 set. 2013.

PAVIA, D. L. et al. *Introdução a espectroscopia*. 4. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2010.

PILLAI, M. G. et al. Optimization and analysis of nickel adsorption on microwave irradiated rice husk using response surface methodology (RSM). *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 84, p. 291-301, 2009. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/jctb.2038/pdf>>. Acesso em: 2 set. 2013.

PLACKETT, R. L.; BURMAN, J. P. The design of optimum multifactorial experiments. *Biometrika*, v. 33, n. 4. p. 305-325, jun. 1946. Disponível em: <<http://www.jstor.org/stable/2332195>>. Acesso em: 2 set. 2013.

PREETHA, B.; VIRUTHAGIRI, T. Batch and continuous biosorption

of chromium (VI) by *Rhizopus arrhizus*. *Separation and Purification Technology*, v. 57, p. 126-133, out. 2007. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586607001451>>. Acesso em: 2 set. 2013.

R DEVELOPMENT CORE TEAM. R: A language and environment for statistical computing. Vienna: R Foundation for Statistical Computing, 2012. Disponível em: <<http://www.R-project.org>> 2 set. 2013.

RAMESH, A.; LEE, D. J.; WONG, J. W. C. Thermodynamic parameters for adsorption equilibrium of heavy metals and dyes from wastewater with low-cost adsorbents. *Journal of Colloid Interface Science*, v. 291, p. 588-592, 15 nov. 2005. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979705004789>>. Acesso em: 2 set. 2013.

RAULINO, G. S. C. *Sistema piloto de adsorção de íons de metais em coluna (leito fixo) utilizando como adsorvente o pó da casca de coco verde*. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2011.

REICHENBERG, D. Properties of ion exchange resins in relation to their structure. III. Kinetics of exchange. *Journal of American Chemical Society*, v. 75, n. 3, p. 589-597, 1953. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja01099a022>>. Acesso em: 2 set. 2013.

REID, R. C.; PRAUSNITZ, J.M.; POLING, B. E. *The Properties of Gases and Liquids*. 4. ed. Boston: McGraw-Hill, 1987.

REIS, C.; ANDRADE, J. C. Planejamento Experimental para misturas utilizando cromatografia em papel, *Química Nova*, São Paulo, v. 19, n. 3, p. 313-319, 1996. Disponível em: http://submission.quimicanova.sbq.org.br/qn/qnol/1996/vol19n3/v19_n3_16.pdf>. Acesso em: 2 set. 2013.

RIBEIRO, T. S.; SASAKI, J. M.; VASCONCELOS, I. F. Structural

disorder of ball-milled, nanosized, Fe-doped SnO₂:X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy characterization. *Journal of Materials Science*, v. 47, p. 2630-2636, 2012. Disponível em: <http://download.springer.com/static/pdf/707/art%253A10.1007%252Fs10853-011-6088-1.pdf?auth66=1412877391_70aa4de6e46d34e42894c5280e3d8ac0&ext=.pdf>. Acesso em: 2 set. 2013.

ROCHA, O. R. S. et al. Avaliação do processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo BF-2R. *Química Nova*, São Paulo, v. 35, n. 7, p. 1369-1374, 2012. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/qn/v35n7/v35n7a16.pdf>>. Acesso em: 2 set. 2013.

RODRIGUES, M. I.; MACIEL FILHO, R.; MAUGERI, F. Optimization of a process of continuous enzyme purification by surface response analysis. *Food Control*, v. 4, p. 144-148, 1993. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0956713593903014>>. Acesso em: 2 set. 2013.

RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. *Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos*. 2. ed. Campinas: Casa do pão, 2009.

MCLINTOCK, I. S. *Comments on the Elovich equation*. *Journal of Catalysis*, v. 16, p. 126-128, 1970. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0021951770902046#>>. Acesso em: 2 set. 2013.

ROTH, T. *QualityTools*: Statistics in Quality Science. R package version 1.53. Disponível em: <<http://cran.r-project.org/src/contrib/Archive/qualityTools/>>. Acesso em: 2 set. 2013.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. *Adsorption by Powders and Porous Solids*. San Diego: Academic Press, 1999.

RUTHVEN, D. M. *Principles of Adsorption and Adsorption Process*. New York: John Wiley & Sons, 1984.

SAADAT, S.; KARIMI-JASHNI, A. Optimization of Pb(II)

adsorption onto modified walnut shells using factorial design and simplex methodologies. *Chemical Engineering Journal*, v. 173, p. 743-749, 1 out. 2011. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894711009880>>. Acesso em: 2 set. 2013.

SADEGHI-KIAKHANI, M.; ARAMI, M.; , K. Dye Removal from Colored-Textile Wastewater Using Chitosan-PPI Dendrimer Hybrid as a Biopolymer: Optimization, Kinetic, and Isotherm Studies. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 127, p. 2607- 2619, 15 fev. 2013. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.37615/abstract>>. Acesso em: 2 set. 2013.

SANTAFÉ-MOROS, A. et al. Mixture design applied to describe the influence of ionic composition on the removal of nitrate ions using nanofiltration. *Desalination*, v. 185, p. 289-296, 1 nov. 2005. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916405006314>>. Acesso em: 2 set. 2013.

SCATCHARD, G. The attraction of proteins for small molecules and ions. *Annals of the New York Academy of Sciences*, v. 51, p. 660-672, 1949. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1749-6632.1949.tb27297.x/abstract;jsessionid=93A359F02A4A357316D675B0823849E7.f02t01>>. Acesso em: 2 set. 2013.

SCHEFFÉ, H. Experiments With Mixtures. *Journal of the Royal Statistical Society. Series B (Methodological)*, v. 20, p. 344-360, 1958. Disponível em: <<http://www.jstor.org/stable/2983895>>. Acesso em: 2 set. 2013.

SCHEFFE, H. The Simplex-Centroid Design for Experiments with Mixtures. *Journal of the Royal Statistical Society. Series B (Methodological)*, v. 25, p. 235-263, 1963. Disponível em: <URL: <http://www.jstor.org/stable/2984294>>. Acesso em: 2 set. 2013.

SEBER, G. A. F.; WILD, C. J. *Nonlinear Regression*. New York: Wiley, 2003.

SEKAR, M.; SAKTHI, V.; RENGARAJ, S. Kinetics and equilibrium adsorption study of lead (II) onto activated carbon prepared from coconut shell. *Colloid and Interface Science*, v. 279, p. 307-313, 15 nov. 2004. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979704005612>>. Acesso em: 2 set. 2013.

SILVERSTEIN, R. M. *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1979.

SOHN, S.; KIM, D. Modification of Langmuir isotherm in solution systems – definition and utilization of concentration dependent factor. *Chemosphere*, v. 58, p. 115-123, jan. 2005. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653504007520>>. Acesso em: 2 set. 2013.

SONG, H. et al. Adsorption thermodynamics of Methylene Blue onto bentonite. *Journal of Hazardous Materials*, v. 167, p. 630-633, 15 ago. 2009. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S030438940900051X>>. Acesso em: 2 set. 2013.

SOUSA NETO, V. O. et al. Use of Coconut Bagasse as alternative adsorbent for separation of copper (II) ions from aqueous solutions: Isotherms, kinetics and thermodynamic studies. *Bioresources*, v. 6, p. 3376-3395, 2011. Disponível em: <http://www.ncsu.edu/bioresources/BioRes_06/BioRes_06_3_3376_Neto_OTSFKN_Coconut_Bagasse_Ads_Cu2_Water_Kinet_Thermo_1822.pdf>. Acesso em: 2 set. 2013.

SOUSA NETO, V. O. et al. Coconut bagasse treated by thiourea/ammonia solution for cadmium removal: kinetics and adsorption equilibrium. *Bioresources*, v. 7, n. 2, p. 1504-1524, 2012. Disponível em: <https://ojs.cnr.ncsu.edu/index.php/BioRes/article/view/BioRes_07_2_1504_Neto_CHGBAFN_Coconut_Thiourea_Cd_Removal/1431>. Acesso em: 2 set. 2013.

SOUSA NETO, V. O. et al. Equilibrium and Kinetic Studies in Adsorption of Toxic Metal Ions for Wastewater Treatment. In: NAUSHAD, M; ALOTHMAN, Z. A. *A Book on Ion Exchange, Adsorption and Solvent Extraction*, New York, v. 1, p. 145-182. Disponível em: <file:///C:/Users/revi%C3%A3o%202/Downloads/Chapter%20-%20Ronaldo.pdf>. Acesso em: 2 set. 2013.

SOUSA, F. W. et al. Uso da casca de coco verde como adsorbente na remoção de metais tóxicos. *Química Nova*, São Paulo, v. 30, n. 5, p. 1153-1157, set./out. 2007. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422007000500019>. Acesso em: 2 set. 2013.

SOUSA, F. W. et al. Green coconut shells applied as adsorbent for removal of toxic metal ions using fixed-bed column technology. *Journal of Environmental Management*, v. 91, p. 1634-1640, ago. 2010. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479710000393>>. Acesso em: 2 set. 2013.

SOUSA, F. W. et al. Single and multielementary isotherms of toxic metals in aqueous solution using treated coconut shell powder. *Desalination and Water Treatment*, v. 36, p. 289-296, 2011.

SOUSA-NETO, V. *Modificação química da casca do coco bruto (Cocos nucifera) para remoção de cobre(II) de efluente sintético e industrial: estudo de isoterma de adsorção, cinética e coluna de leito fixo*. 2012. 170 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012. Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/bitstream/riufc/4428/1/2012_tese_vosousaneto.pdf>. Acesso em: 2 set. 2013.

SPURR, R. A.; MYERS, H. Quantitative analysis of anatase–rutile mixtures with an Xray diffractometer. *Analytical Chemistry*, v. 29, n. 5, p. 760-762, maio 1957. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ac60125a006>>. Acesso em: 2 set. 2013.

SRIDHAR, P. et al. Mathematical simulation of bioseparation in an affinity packed column. *Chemical and Engineering Technology*, v. 17, p. 422-429, dez. 1994. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ceat.v17:6/issuetoc>>. Acesso em: 2 set. 2013.

SRIVASTAVA, V. C. et al. Prediction of Breakthrough Curves for Sorptive Removal of Phenol by Bagasse Fly Ash Packed Bed. *Industral & Engineering Chemistry Research*, v. 47, n. 5, p. 1603-1613, 30 jan. 2008. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie0708475>>. Acesso em: 2 set. 2013.

TABAK, A. et al. Adsorption of Reactive Red 120 from aqueous solutions by cetylpyridinium-bentonite. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 85, p. 1199-1207, set. 2010. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/jctb.v85:9/issuetoc>>. Acesso em: 2 set. 2013.

TEÓFILO, R. F.; FERREIRA, M. M. C. Quimiometria II: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial, *Química Nova*, São Paulo, v. 29, n. 2, p. 338-350, mar./abr. 2006. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422006000200026>. Acesso em: 2 set. 2013.

THOMAS, H. C. Heterogeneous ion exchange in a flowing system. *Journal of American Chemical Society*, v. 66, n. 10, p. 1664-1666, out. 1944. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja01238a017>>. Acesso em: 2 set. 2013.

THOMAS, H. C. Chromatography: a problem in kinetics. *Annals of the New York Academy of Sciences*, v. 49, p. 161-182, 1948. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/nyas.1948.49.issue-2/issuetoc>>. Acesso em: 2 set. 2013.

TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. *Eletroquímica*. São Paulo: Universidade de São Paulo, 1998.

TOLEDO, B. I. et al. Bisphenol a removal from water by activated carbon, Effects of carbon characteristics and solution chemistry. *Environmental Science Technology*, v. 39, p. 6246–6250, 9 jul. 2005. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es0481169>>. Acesso em: 2 set. 2013.

TREYBAL, E. R. *Mass-transfer operations*. New York: McGraw-Hill, 1955.

TSIBRANSKA, I.; HRISTOVA, E. Modelling of heavy metal adsorption into activated carbon from apricot stones in fluidized bed. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, v. 49, p. 1122-1127, out. 2010. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0255270110001959>>. Acesso em: 2 set. 2013.

VADIVELAN, V.; KUMAR, K. V. Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 286, p. 90-100, jun, 2005. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979705000081>>. Acesso em: 2 set. 2013.

VAKROS, J.; KORDULIS, C.; LYCOURGHOTIS, A. Potentiometric mass titrations: a quick scan for determining the point of zero charge. *The Royal Society of Chemistry*, v. 17, p. 1980-1981, jun. 2002. Disponível em: <<http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2002/CC/b205398e#!divAbstract>>. Acesso em: 2 set. 2013.

VIDAL, C. B. et al. Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from aqueous solutions by modified periodic mesoporous organosilica. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 357, p. 466-473, 15 maio 2011. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979711001731>>. Acesso em: 2 set. 2013.

VIDAL, C. B. et al. BTEX removal from aqueous solutions by HDTMA-modified Y zeolite. *Journal of Environmental*

Management, v. 112, p. 178-185, dez. 2012. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479712003908>>. Acesso em: 2 set. 2013.

VIJAYARAGHAVAN, K. et al. Continuous sorption of copper and cobalt by crab shell particles in a packed column. *Environmental Technology*, v. 26, p. 267-276, 2005. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/09593332608618566#.VAhhaWMefHg>>. Acesso em: 2 set. 2013.

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of Sanitary Engineering Division ASCE*. v. 89, n. 2, p. 31-60, mar./abr. 1963. Disponível em: <<http://cedb.asce.org/cgi/WWWdisplay.cgi?13042>>. Acesso em: 2 set. 2013.

WILKE, C. R.; CHANG, P. Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions. *AIChE Journal*, California, n. 1, p. 264-270, jun. 2005. Disponível em: <<http://dns2.asia.edu.tw/~ysho/YSHO-English/1000%20CE/PDF/AICHe%20J1,%20264.pdf>>. Acesso em: 2 set. 2013.

WILLIAMSON, G. K.; HALL, W. H. X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram. *Acta metallurgica*, v. 1, p. 22-31, jan. 1953. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0001616053900066>>. Acesso em: 2 set. 2013.

YAN, G.; VIRARAGHAVAN, T. Heavy metal removal in a biosorption column by immobilized *M. rouxii* biomass. *Bioresource Technology*, v. 78, p. 243-249, jul. 2001. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852401000207>>. Acesso em: 2 set. 2013.

ZUBIETA, C. E. et al. Reactive dyes remotion by porous TiO₂-chitosan materials. *Journal of Harzadous Materials*, v. 152, p. 765-777, abr. 2008. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17764835>>. Acesso em: 2 set. 2013.

AUTORES

Ronaldo Ferreira do Nascimento

Possui graduação em Química Industrial pela Universidade Federal do Maranhão (1991) e doutorado em Química Analítica pelo Instituto de Química de São Carlos – USP (1997). Atualmente é professor associado IV do Departamento de Química Analítica e Físico Química da Universidade Federal do Ceará. Tem experiência na área de Química, com ênfase em Separação (Métodos cromatográficos), Química ambiental (análise traços), Adsorção (tratamento de efluente usando biopolímeros de baixo custo).

Giselle Santiago Cabral Raulino

Possui graduação em Química Industrial pela Universidade Federal do Ceará (2006) e mestrado em Engenharia Civil - área de concentração Saneamento Ambiental (2011). Atualmente é doutoranda em Engenharia Civil na área de concentração em Saneamento Ambiental pela Universidade Federal do Ceará. Tem experiência na área de Química, com ênfase em meio ambiente, análise de elementos traço e tratamento de efluentes.

Carla Bastos Vidal

Possui graduação em Tecnologia em Processos Químicos pelo Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Ceará- IFCE- (2008). Graduação em Licenciatura em Química pela Universidade Estadual do Ceará - (2011). Mestre em Engenharia Civil na área de concentração em Saneamento Ambiental pela Universidade Federal do Ceará (2011), atualmente é aluna de doutorado em Engenharia Civil na área de concentração em Saneamento Ambiental pela

Universidade Federal do Ceará. Tem experiência na área de Saneamento Ambiental, com ênfase em Química Ambiental, atuando principalmente nos seguintes temas: tratamentos avançados de efluentes industriais e de ETEs, modelagem de equilíbrio e cinética de adsorção, síntese de materiais adsorptivos de baixo custo.

Ari Clecius Alves de Lima

Possui graduação em Engenharia Química pela Universidade Federal do Ceará (2003) e mestrado em Engenharia Civil (Recursos Hídricos) pela Universidade Federal do Ceará (2009). Atualmente é Doutorando em Engenharia Civil. Tem experiência na área de Engenharia Sanitária, com ênfase em Saneamento Ambiental, atuando principalmente nos seguintes temas: adsorção, análise de regressão linear e não linear aplicada a modelos de adsorção, experimento fatorial, análise multivariada, cromatografia.

Diego de Quadros Melo

Possui Graduação em Licenciatura Plena em Química pela Universidade Estadual do Piauí (2009), Mestrado em Química Analítica pela Universidade Federal do Ceará (2012). Atualmente é aluno de Doutorado em Química Analítica da Universidade Federal do Ceará. Tem experiência na área de Química, com ênfase métodos cromatográficos, química ambiental (pré-concentração), adsorção, ensino de química.

COLABORADORES

Allen Lopes de Barros

Doutor em Química Analítica da Universidade Federal do Ceará.

Cícero Wellington Brito Bezerra

Professor Associado III do Departamento de Química da Universidade Federal do Maranhão.

José Marcos Sasaki

Professor Associado I do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará.

Vicente de Oliveira Sousa Neto

Professor do Departamento de Química da Universidade Estadual do Ceará no Centro de Ciências e Tecnologia da Região dos Inhamuns (CECITEC).



Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará - UFC
Av. da Universidade, 2932 - fundos, Benfica
Fone: (85) 3366.7485 / 7486
CEP: 60020-181 - Fortaleza - Ceará - Brasil

imprensa.ufc@pradm.ufc.br

A Universidade Federal do Ceará vem contribuindo de modo decisivo para a educação e para a ciência em nosso país. Como um dos seus avanços acadêmicos, merece destaque o crescimento da pós-graduação, que desempenha papel fundamental na formação de recursos humanos.

A pós-graduação brasileira tem sido avaliada de forma sistemática nas últimas décadas. Nesse processo, o livro passou a ser incluído como parte importante da produção intelectual acadêmica, principalmente na área das Ciências Sociais e Humanas, divulgando os esforços dos pesquisadores que veiculam parte de sua produção nesse formato.

A Coleção de Estudos da Pós-Graduação foi criada visando apoiar os programas de pós-graduação *stricto sensu* da UFC a partir de uma política acadêmico-científica, viabilizando a publicação da produção intelectual em forma de livro.

Em 2014, segundo ano de sua criação, a Coleção de Estudos da Pós-graduação apoiou a edição de 13 livros, envolvendo diversos cursos de mestrado e doutorado de diferentes áreas do conhecimento.

ISBN 978-85-7485-186-0

