

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ**  
**DEPARTAMENTO ACADEMICO DE QUÍMICA**  
**CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA**

**GIULIO WILGNER FERREIRA**

**MODELAGEM DA REMOÇÃO DE AZUL DE METILENO POR CARVÃO  
ATIVADO DE BORRA DE CAFÉ EM MICRO COLUNA DE LEITO FIXO**

**TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

**LONDRINA**

**2018**

**GIULIO WILGNER FERREIRA**

**MODELAGEM DA REMOÇÃO DE AZUL DE METILENO POR  
CARVÃO ATIVADO DE BORRA DE CAFÉ EM MICRO COLUNA DE  
LEITO FIXO**

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação apresentado à disciplina Trabalho de Conclusão de Curso 2, do Curso Superior de Licenciatura em Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Londrina, como requisito parcial para obtenção do título de Licenciado em Química.

Orientador: Prof. Dr. Janksyn Bertozzi

**LONDRINA**

**2018**

# **MODELAGEM DA REMOÇÃO DE AZUL DE METILENO POR CARVÃO ATIVADO DE BORRA DE CAFÉ EM MICRO COLUNA DE LEITO FIXO**

por

**GIULIO WILGNER FERREIRA**

Este Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) foi apresentado em 29/06/18 como requisito parcial para a obtenção do título de Licenciatura em Química. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

---

Professor Orientador

Prof. Dr. Janksyn Bertozzi

---

Membro titular

Prof. Dr. Alexei Lorenzetti Novaes Pinheiro

---

Membro titular

Profa. Dra. Priscila Schroeder Curti

- O Termo de Aprovação assinado encontra-se na Coordenação do Curso -

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus por tudo que ele tem feito na minha vida.

Agradeço minha família, que me deram apoio e incentivo nas horas difíceis. Sou grato também aos meus amigos, que não me deixaram ser vencido pelo cansaço. Obrigado a minha namorada, que me estimulou durante todo o tempo e compreendeu minha ausência pelo tempo dedicado aos estudos.

Agradeço ao professor Janksyn Bertozzi responsável pela orientação desse trabalho. Também sou grato aos docentes Alexei Lorenzetti Novaes Pinheiro e Priscila Schroeder Curti, que dedicaram tempo e contribuíram com as revisões do conteúdo.

Agradeço à Universidade Tecnológica Federal do Paraná, campus Londrina, por me proporcionar um ambiente criativo e amigável para os estudos. Sou grato à cada membro do corpo docente, à direção e a administração dessa instituição de ensino.

## RESUMO

FERREIRA, Giulio W. **MODELAGEM DA REMOÇÃO DE AZUL DE METILENO POR CARVÃO ATIVADO DE BORRA DE CAFÉ EM COLUNA DE LEITO FIXO.** 2018. X p. Trabalho de Conclusão de Curso (Curso de Licenciatura em Química). Universidade Tecnológica Federal do Paraná-UTFPR. Londrina, Paraná.

A utilização de resíduos gerado na produção de café solúvel para tratamento de efluentes tornou-se foco de interesse para muitos engenheiros e ambientalistas em todo o mundo. No presente estudo, carvão ativado produzido a partir de borra de café foi empregada como adsorvato de baixo custo para a remoção da molécula modelo de azul de metileno. Os experimentos de adsorção foram realizados a 293,15K utilizando coluna de 2,0 mm de diâmetro e 10 mm altura a solução em estudo é azul de metileno na concentração de 30 mg L<sup>-1</sup>, avaliou as vazões 1,0, 0,9, 0,8, 0,7 e 0,6 mL min<sup>-1</sup> e utilizou-se a técnica estatística ANOVA de um único fator para constatar o desempenho das vazões. Utilizou-se a modelagem matemática proposta por Thomas, Yoon-Nelson e Adams-Bohart para estudar o desempenho e a capacidade de adsorção da coluna. Os experimentos para compreender as interações moleculares da coluna se deu pela construção da isoterma. A curva de isoterma foi construída e variando a concentração entre 10, 20, 30, 40 e 50 mg L<sup>-1</sup> mantendo a vazão 0,8 mL min<sup>-1</sup> fixa, temperatura 293,15K fixa. Os parâmetros termodinâmicos foram obtidos variando a temperatura entre 293,15 298,15, 303,15, 308,15 e 313,15 K matendo a vazão 0,8 mL min<sup>-1</sup>, dimensões do micro cartucho 2,0 x 10 mm e concentração de 30 mg L<sup>-1</sup>. Os dados foram testados utilizando a modelagem de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Temkin, Flory-Huggins, Hill, Redlich-Peterson e Sips. Para o levantamento do mecanismo cinético utilizou-se os dados coletados para os teste de vazão e como modelagem utilizou-se pseudo-segunda ordem e intra-partícula.

Palavras chave: Coluna de leito fixo. azul de metileno. Adsorção em fluxo.

## ABSTRACT

FERREIRA, Giulio W. **MODELING OF METHYLENE BLUE REMOVAL BY ACTIVATED COFFEE LEAK COAL IN FIXED BED COLUMN**. 2018. X p. Trabalho de Conclusão de Curso (Curso de Licenciatura em Química). Universidade Tecnológica Federal do Paraná-UTFPR. Londrina, Paraná.

The use of waste in the production of soluble coffee for effluent treatment has become a focus of interest to many engineers and environmentalists around the world. However, electric shock was produced from breakfast as one of the major components of methylene liquid. The adsorption experiments were performed at 293.15 free of diameter and 10 mm in diameter, with flow rates of 1.0, 0.9, 0.8, 0.7 and 0.6 mL min<sup>-1</sup> and using a Statistical technique ANOVA of a factor to verify the flow performance. A mathematical model was proposed by Thomas, Yoon-Nelson and Adams-Bohart for the performance and adsorption capacity of the column. The experiments to understand how the molecular interactions of the column originate from the construction of the isotherm. The isotherm curve was constructed by varying the concentration between 10, 20, 30, 40 and 50 mg L<sup>-1</sup>, keeping 0.8 mL min<sup>-1</sup> fixed, 293.15K fixed temperature. The following were modified as the temperature ranging from 293.15 298.15, 303.15, 308.15 and 313.15 K ex. 0.8 ml min<sup>-1</sup>, microcarrier dimensions 2.0 x 10 mm and concentration of 30 mg L<sup>-1</sup>. The data were tested using a Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Temkin, Flory-Huggins, Hill, Redlich-Peterson and Sips modeling. For the kinetic mechanism survey, the data collected for the flow test were used and as the modeling was used pseudo-second order and intraparticle.

Key words: Fixed bed column. methylene blue. Flow adsorption.

## LISTA DE ABREVIATURAS

C.A: Carvão Ativado;

IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry;

P.D: Pressão disjuntora;

Uv/vis: Ultravioleta/visível;

ANOVA: Análise de variância .

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Leito fixo: (1) Fluido (amostra); (2) Bomba peristáltica; (3) Válvula; (4) Material inerte; (5) Sólido (adsorvente); (6) Material inerte; (7) Detector; (8) Descarte .....	20
Figura 2: Curva de ruptura .....	21
Figura 3: Curva de isotermas .....	25
Figura 4: Sobreposição dos espectros de infravermelho dos carvões ativados com KOH e posterior tratamento térmico .....	31
Figura 5: Estrutura carvão ativado .....	32
Figura 6: Estrutura do azul de metileno.....	33
Figura 7: Imagem digitalizada do aparato experimental utilizado nos estudos de adsorção em leito fixo de azul de metileno em C.A de borra de café.....	36
Figura 8: Curva analítica de azul de metileno na faixa de concentração de 0,6 a 0,05 mg L <sup>-1</sup> .....	39
Figura 9: Cuva de vazões.....	40
Figura 10: Modelo de Adams-Bohart.....	48
Figura 11: Modelo de Yoon-Nelson.....	52
Figura 12: Modelo de Thomas.....	56
Figura 13: Pseudo-primeira ordem.....	58
Figura 14: Pseudo-segunda ordem .....	58
Figura 15: Difusão intra partícula .....	59
Figura 16: Modelo de isoterma .....	65
Figura 17: Curvas dos parâmetros termodinâmicos .....	67
Figura 18: Energia de ativação.....	68
Figura 19: Parâmetros termodinâmicos .....	69



## LISTA DE TABELAS E QUADROS

Tabela 1: Dados das vazões .....	41
Tabela 2: ANOVA para vazões .....	43
Tabela 3: Modelo de Adams-Bohart.....	48
Tabela 4: Modelo de Yoon-Nelson .....	52
Tabela 5: Modelo de Thomas .....	57
Tabela 6: Cinética difusão intra partícula .....	59
Tabela 7: Modelagem de isoterma .....	61
Tabela 8: Dados dos modelos de isotermas .....	66
Tabela 9: Energia de ativação .....	68
Tabela 10: Dados termodinâmicos .....	69

;

;

## SÍMBOLOS

$q_{\%}$  = Capacidade de adsorção em % da concentração relativa ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$Q$  = Vazão ( $\text{mL min}^{-1}$ );

$C_0$  = Concentração de entrada ( $\text{mg L}^{-1}$ );

$t_{\%}$  = Tempo em % da concentração relativa (min);

$m$  = Massa do carvão ativado (g);

$q_{total}$  = Capacidade de adsorção total ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$q_{exp}$  = Capacidade de adsorção experimental ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$C_t$  = Concentração variando no tempo ( $\text{mg L}^{-1}$ );

$k_{AB}$  = Constante cinética de Adams-Bohart ( $\text{L mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ );

$F$  = Velocidade linear ( $\text{m s}^{-1}$ );

$h$  = Altura da coluna (m);

$N_0$  = Concentração correspondente a saturação da coluna ( $\text{mg L}^{-1}$ );

$k_{YN}$  = Constante cinética de Yoon-Nelson ( $\text{min}^{-1}$ );

$t_{0,5}$  = Tempo necessario para atingir 50% da coluna de fluxo (min);

$k_{TH}$  = Constante cinética de Thomas ( $\text{mL min}^{-1} \text{mg}^{-1}$ );

$q_{th}$  = Capacidade de adsorção de Thomas ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$A$  = Espécie A (adimensional);

$P$  = Espécie P (adimensional);

$k_1$  = Constante cinética primeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ );

$[A]$  = Concentração espécie A ( $\text{mg L}^{-1}$ );

$k_2$  = Constante cinética segunda ordem ( $\text{L mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ );

$q_e$  = Capacidade de adsorção no equilíbrio químico ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$q_t$  = Capacidade de adsorção variando no tempo ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$k_{pi}$  = Constante cinética intra partícula ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0,5}$ );

$I$  = Constante de integração (adimensional);

$\Delta H^0$  = Entalpia padrão ( $\text{J mol}^{-1}$ );

$\Delta S^0$  = Entropia padrão ( $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ );

$\Delta G^0$  = Energia livre de Gibbs padrão (J);

$k_T$  = Constante de cinética de Ozawa-Flynn-Wall ( $\text{mL min}^{-1} \text{mg}^{-1}$ );

$E$  = Energia de ativação ( $\text{J mol}^{-1}$ );

$R$  = Constante universal dos gases ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ );

$T$  = Temperatura (K);

$A_p$  = Parâmetro pre-exponencial (adimensional);

$a$  = Constante (adimensional);

$\beta$  = Constante (adimensional);

$j$  = Constante (adimensional);

$\theta$  = Grau de recobrimento (adimensional);

$\theta_{ads}$  = Grau de recobrimento devido adsorção (adimensional);

$v_{ad}$  = Velocidade de adsorção ( $\text{mg min}^{-1}$ );

$k_a$  = Constante de adsorção ( $\text{mL min}^{-1}$ );

$N$  = Número de sítios ativos (adimensional);

$v_{de}$  = Velocidade de dessorção ( $\text{mg min}^{-1}$ );

$k_{de}$  = Constante de dessorção ( $\text{mL min}^{-1}$ );

$\theta_{de}$  = Grau de recobrimento devido dessorção (adimensional);

$q_e$  = Capacidade de adsorção no equilíbrio químico ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$q_{max}$  = Capacidade máxima de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$K_L$  = Constante de Langmuir ( $\text{L mg}^{-1}$ );

$K_F$  = Constante de Freundlich ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$n_F$  = Coeficiente de heterogeneidade da superfície (adimensional);

$k_{ad}$  = Constante cinética de adsorção proposta por Dubinin-Radushkevich ( $\text{mol}^2 \text{J}^{-2}$ );

$K_T$  = Constante de equilíbrio de Temkin ( $\text{L g}^{-1}$ );

$b_T$  = Calor de adsorção (J);

$K_{FH}$  = Constante de equilíbrio de Flory-Huggins ( $\text{L g}^{-1}$ );

$n_{FH}$  = Expoente de reação (adimensional);

$K_D$  = Constante de dissociação (adimensional);

$q_{sH}$  = Capacidade de adsorção por sítios ativo ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$n_H$  = Coeficiente de Hill (adimensional);

$K_R$  = Constante de equilíbrio Redlich-Peterson ( $\text{L g}^{-1}$ );

$a_R$  = Constante de afinidade ( $\text{mg}^{-1}$ );

$\beta_s$  = Constante do modelo híbrido (adimensional);

$K_s$  = Constante de equilíbrio de Sips ( $\text{L g}^{-1}$ );

$n_s$  = Grau de heterogeneidade (adimensional).

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>14</b>
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	<b>16</b>
2.1 OBJETIVOS GERAIS .....	16
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	16
<b>3. JUSTIFICATIVA</b> .....	<b>17</b>
<b>4. REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	<b>18</b>
4.1 ADSORÇÃO .....	18
4.2 SISTEMA LEITO FIXO .....	20
4.3 CINÉTICA QUÍMICA .....	23
4.4 ISOTERMAS .....	25
4.5 ENERGIA DE ATIVAÇÃO .....	29
4.6 PARÂMETROS TERMODINÂMICOS .....	30
4.7 CARVÃO ATIVADO COM KOH COM TRATAMENTO TÉRMICO POSTERIOR .....	31
4.8 AZUL DE METILENO .....	33
4.9 ANOVA .....	33
4.10 ESPECTROFOTOMETRIA DE UV/VIS .....	34
<b>5. PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS</b> .....	<b>35</b>
5.1 MATERIAIS E MÉTODOS .....	35
5.1.1 Materiais .....	35
5.1.2 Aparato experimental .....	35
5.1.3 Procedimento experimental .....	36
5.1.4 Procedimento experimental para determinar vazão ótima .....	36
5.1.5 Procedimento isoterma .....	37
5.1.6 Procedimento energia de ativação .....	38
5.1.7 Análise estatística .....	38
<b>6. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>39</b>
6.1 DETERMINAÇÃO DA VAZÃO ÓTIMA .....	39
6.2 MODELAGEM MATEMÁTICA .....	44
6.3 CINÉTICA QUÍMICA .....	57
6.4 ISOTERMA .....	60
6.5 ENERGIA DE ATIVAÇÃO E PARÂMETROS TERMODINÂMICOS .....	67
<b>7. CONCLUSÃO</b> .....	<b>71</b>

<b>8. REFERÊNCIAS.....</b>	<b>72</b>
----------------------------	-----------

## 1. INTRODUÇÃO

O processo industrial de produção de café solúvel gera uma grande quantidade de resíduo, um desses é a borra de café. A borra de café é uma biomassa (matéria orgânica) com alta homogeneidade e baixo teor de cinzas, tornando-o ideal para produção de carvão ativado (C.A). (BRUM, et al., 2007).

O C.A geralmente é utilizado como adsorvente catalisador ou suporte de catalisador. Sua grande área superficial rica em carbonos e poros proporcionam adsorção de forma eficiente, essas propriedades são importantes para o processo de retenção seletiva. (BRUM, et al., 2007)

A adsorção é um fenômeno de transferência de moléculas que estão contida em uma solução para a superfície de um sólido, o processo se dá por meio do contato e da afinidade entre os poros do carvão e as moléculas em estudo. A distribuição dos diâmetros dos poros podem variar de 2 a mais de 50 nm, segundo a International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), os microporos tem diâmetro aproximadamente 2nm e são os de alta capacidade de adsorção e os mais seletivos, pois conseguem adsorver moléculas de dimensões pequenas como gases e solventes comuns. Os mesos poros tem diâmetro entre 2 a 5nm são importantes para o tratamento de corantes e alguns produtos químicos, também são importantes para a adsorção de moléculas grandes e poucos seletivos, os macroporos tem diâmetro maior 50nm são considerados de baixa importância para o processo de adsorção. (ATKNIS, 2012), (CLAUDINO, 2003)

Na literatura existem inúmeros estudos de interações entre soluções e superfícies porosas, esses estudos se dão pelo desenvolvimento de isotermas (temperatura constante). As isotermas são construídas variando a concentração da solução mantendo a massa do C.A fixa. A variação da concentração é importante pois quando o sistema está com alta diluição as interações das moléculas com a superfície é mais intensa. Quando o sistema está com uma concentração alta tem-se uma intensa interação entre as próprias moléculas. Quando o sistema tem uma concentração intermediária as moléculas adsorvidas interagem com as moléculas da solução. Através das isotermas é possível obter informações sobre as interações moleculares possibilitando compreender os mecanismo do processo de adsorção. (ATKNIS, 2012), (LIMA, 2013)

No presente trabalho os estudos de adsorção são realizados em uma micro coluna de leito fixo (coluna de fluxo com uma fase sólida empacotada). O sistema obedece as leis da hidrodinâmica, ou seja, a vazão pode ser mensurada em qualquer ponto da coluna e as colisões que produz uma reação química permitem determinar o modelo cinético da coluna.

Os modelos cinéticos de adsorção em fluxo geralmente são de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem ou difusão intra partícula. Os modelos fornecem informações do mecanismo de adsorção e da taxa de adsorção, bom como a capacidade de adsorção da coluna, informação fundamentais para aplicações industriais.

O objetivo do presente trabalho é estudar as interações moleculares e o modelo cinético do C.A de borra de café utilizando como molécula modelo composto azul de metileno.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 Objetivos Gerais

Estudar a cinética de adsorção de azul de metileno em C.A de borra de café, avaliar o melhor modelo que descreva a cinética de adsorção e determinar parâmetros das equações dos modelos a partir da modelagem matemática.

### 2.2 Objetivos Específicos

Para a consolidação do objetivo geral, faz-se necessária à execução das etapas pertinentes ao trabalho proposto. Portanto, os seguintes objetivos específicos deverão ser alcançados:

- Otimização da vazão para adsorção de azul de metileno em C.A em micro coluna de leito fixo;
- Construção da isoterma de adsorção em leito fixo;
- Identificar modelo matemático que descreva os resultados da isoterma de adsorção;
- Elucidar o mecanismo de adsorção do azul de metileno sobre o C.A;
- Determinar os parâmetros termodinâmicos para a adsorção de azul de metileno em C.A de borra de café.



### 3. JUSTIFICATIVA

A compreensão quantitativa das propriedades do C.A no processo de tratamento de efluente utilizando sistema em fluxo é crucial para avaliar o destino ambiental de substâncias contaminantes.

Os estudos de moléculas modelos é importante para o entendimento dos experimentos de transporte de massa em colunas, cujo os perfis de retenção de moléculas pode ser utilizado para decifrar o tipo de afinidade que o sólido empacotado na coluna tem. Existem vários critérios que governam a afinidade entre adsorvente (sólido) e adsorvato (solução ou gás) como por exemplo pH, temperatura, concentração, pressão, densidade de cargas das moléculas formadoras de adsorvente ou adsorvato. (HAMEED, AHMAD e LATIFF, 2007).

Para compreender o tipo de interação molecular no processo de adsorção realizamos a construção de isotermas variando a concentração da solução. Este conhecimento é determinante para conhecer as propriedades do C.A. Outros conhecimentos imprescindível são a entalpia, entropia e a energia de Gibbs do processo. Esses fornecem informações se o processo é favorável ou não, vai ser mais eficiente ou menos eficiente se elevarmos a temperatura. (ATKNIS, 2012), (LIMA, 2013)

A cinética química diz respeito a velocidade de adsorção e conseqüentemente a capacidade de adsorção. Geralmente as colunas de fluxos seguem cinética de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem ou difusão intra partícula, partindo do modelo cinético pode-se determinar a capacidade máxima do processo de adsorção. (ATKNIS, 2012), (LIMA, 2013)

A aplicação dos conhecimentos mencionados acima é essencial para o tratamento de efluente de forma efetiva ou no desenvolvimento de sensores. O sucesso de um projeto piloto para tratamento de contaminantes estas relacionado aos conhecimentos mencionados, permitindo o desenvolvimento do projeto com maior eficiência.

## 4. REFERENCIAL TEÓRICO

### 4.1 ADSORÇÃO

A adsorção é um processo espontâneo que ocorre sempre que uma superfície de um sólido é exposta a um gás ou a um fluido. (ATKINKS, PAULA, 2012).

Existem dois tipos de classificação para o processo de adsorção, a adsorção física e a adsorção química. O quadro 1 é um comparativo dos tipos de processo de adsorção.

Quadro 1: Comparativo dos tipos de processos de adsorção

Tipo de adsorção	Física	Química
Interação moleculares	Van Der Waals	Ligações Covalentes
Entalpia de adsorção	20 kJ	200 kJ
Molécula	Retém sua identidade	Não retém sua identidade
Processo	Rápido e reversível	Lento, pode ser reversível ou não
Recobrimento da superfície	Multicamadas	Monocamada

Fonte: Autoria própria (2018).

Na adsorção física ocorrem interações de Van Der Waals entre o adsorvato e o adsorvente, as forças de Van Der Waals são atrativas ou repulsivas, atuando de longo alcance, sendo forças relativamente fracas e a energia liberada é da mesma ordem de grandeza que a entalpia de condensação. Essas pequenas energias podem ser absorvidas por meio das vibrações da rede do adsorvente e dissipadas como movimento térmico. (IVETIC, SRDIC e ANTOV, 2014).

A molécula que se desloca sobre a superfície perde gradualmente energia cinética e é adsorvida. A entalpia de adsorção física pode ser medida pela elevação da temperatura de uma amostra com capacidade calorífica conhecida. Essa interação molecular adsorvente não é forte o suficiente para romper ligações

químicas. Desta forma as moléculas fisicamente adsorvidas mantêm sua identidade, mas podem ser deformadas por campo de força da superfície. (IVETIC, SRDIC e ANTOV, 2014)

Na adsorção química, as moléculas se unem à superfície do adsorvente por ligações químicas (covalente) e se acomodam em sítios que propiciem o número máximo de moléculas adsorvidas ao substrato (superfície). Para as ligações químicas se estabelecerem é necessário uma distância de curto alcance entre o adsorvente e o adsorvato, pelo fato da ligação ser específica a sua entalpia de adsorção química é da ordem de magnitude de aproximadamente 200kJ. (IVETIC, SRDIC e ANTOV, 2014)

As leis da cinética química de adsorção preveem três tipos de comportamento para sistemas isotérmicos em fluxo, sendo elas: vazões acima das condições ótimas de adsorção, vazões inferiores as condições ideais e vazões ótimas para a adsorção da molécula.

Quando o sistema está com vazões acima das condições ótimas para adsorção, a pressão gerada na superfície do carvão é suficiente para as moléculas entrarem em contato com toda zona de transferência de massa, entretanto o tempo de contato pode ser insuficiente para ocorrer o equilíbrio químico, desta forma o processo de adsorção se torna incompleto resultando em menor adsorção da solução. (STYLIANOU, et al., 2007) e (INGLEZAKIS, GRIGOROPOULOU, 2004)

Quando o sistema está com a vazão abaixo da ótima, a pressão exercida sobre a superfície do carvão é menor, logo as moléculas não conseguem entrar em contato com toda zona de transferência de massa realizando o efeito chamado de canalização, este processo o fluxo segue os caminhos preferenciais, tendo tempo de alcançar o equilíbrio químico, entretanto a zona de transferência de massa diminui, retardando a adsorção da solução. (STYLIANOU, et al., 2007) e (INGLEZAKIS, GRIGOROPOULOU, 2004).

Quando o sistema está com a vazão ideal, proporcionando melhores condições para adsorção, pressão gerada na superfície do carvão é suficiente para as moléculas entrarem em contato com toda zona de transferência de massa e ter tempo suficiente para alcançar o equilíbrio químico, ocorrendo o processo de adsorção em maior extensão das moléculas da solução. (STYLIANOU, et al., 2007) e (INGLEZAKIS, GRIGOROPOULOU, 2004).

A Capacidade de adsorção da coluna pode ser determinada pela equação 1.

$$q_{\%} = \frac{Q t_{\%} C_0}{1000 m} \quad (1).$$

Onde  $q_{\%}$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é a capacidade de adsorção em % da concentração relativa,  $t_{\%}$  (s) é o tempo em % da concentração relativa,  $C_0$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) é a concentração de entrada na coluna,  $m$  (g) é a massa de adsorvente e  $Q$  ( $\text{mL min}^{-1}$ ) é a vazão. (INGLEZAKIS, GRIGOROPOULOU, 2004).

A capacidade de adsorção experimental e total podem ser determinadas indiretamente utilizando as equações 2 e 3.

$$q_{total} = \frac{Q}{1000} \int_{t=0}^{t_{total}} C_0 dt \quad (2)$$

$$q_{exp} = \frac{q_{total}}{m} \quad (3)$$

Onde  $q_{total}$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é a capacidade de adsorção total,  $q_{exp}$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é a capacidade experimental. (STYLIANOU ET AL.; 2007).

## 4.2 SISTEMA LEITO FIXO

A construção de uma curva de ruptura é caracterizada pelo bombeamento de forma contínua de um gás ou solução através de uma coluna recheada com sólido adsorvente. Na saída da coluna a concentração do adsorvato é monitorada como demonstra a figura 1, geralmente este sistema é chamado de coluna de leito fixo. (VASQUES, 2008).

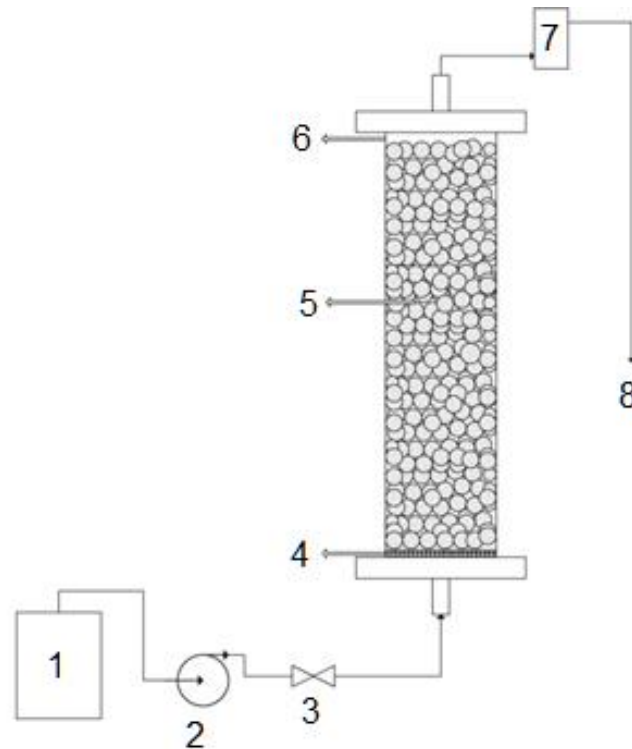


Figura 1: Leito fixo: (1) Fluido (amostra); (2) Bomba peristáltica; (3) Válvula; (4) Material inerte; (5) Sólido (adsorvente); (6) Material inerte; (7) Detector; (8) Descarte.

Fonte: Stylianou et al. (2007)

A curva de ruptura é construída pelo monitoramento da concentração da amostra ao longo do tempo. A literatura expressa a curva de ruptura pela concentração relativa vs tempo ou volume como demonstra a figura 2. (VASQUES, 2008).

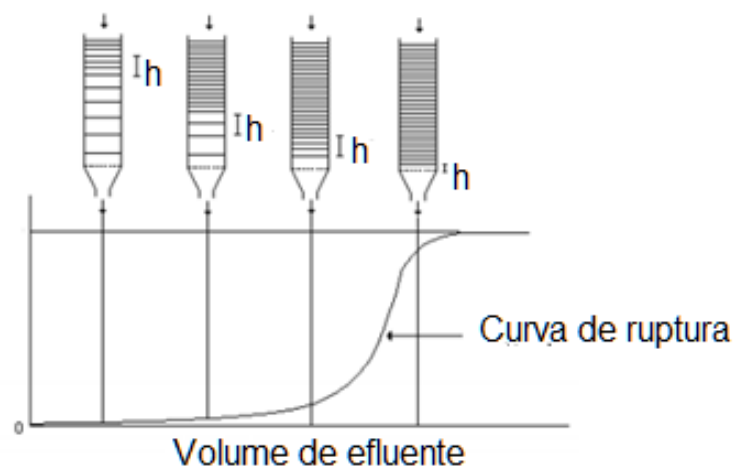


Figura 2: Curva de ruptura

Fonte: Vasques (2008).

O estudo da curva de ruptura possibilita determinar qual vazão ideal para o sistema, como mencionado na secção 4.1. A pressão exercida sobre a superfície do adsorvente está diretamente relacionada com a capacidade de adsorção. Os termos com porcentagens (%) mencionados nas equações acima está relacionado com a concentração relativa ( $\frac{C_t}{C_0}$ ) que varia de 0 até 1. (VASQUES, 2008).

Os dados obtidos através das curvas de ruptura são utilizados para determinar a capacidade de adsorção e seu comportamento é comparado a modelos conhecidos, permitindo obter informações do mecanismo de adsorção. Os modelos mais utilizados são o de Thomas, Adams-Bohart e Yoon-Nelson. (AHMAD e HAMEED, 2010).

O modelo de Adams-Bohart foi proposto em 1920 para descrever adsorção em leito fixo do gás cloro em carvão, este modelo é o mais simples conhecido na literatura, porem não satisfaz a equação da continuidade. (AHMAD e HAMEED, 2010).

A equação 4 é a equação fundamental para o desenvolvimento dos modelos de Yoon-Nelson e Thomas, este apresenta a relação  $\frac{C_t}{C_0}$  vs  $t$  geralmente linear até 10% da curva ou seja até a ruptura. (AHMAD e HAMEED, 2010).

$$\ln \frac{C_t}{C_0} = K_{AB} C_0 t - K_{AB} N_0 \frac{h}{F} \quad (4)$$

Onde  $k_{AB}$  ( $L \text{ mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ) é a constante de cinética,  $F$  ( $m \text{ s}^{-1}$ ) é a velocidade linear da coluna calculada pela razão entre vazão e área da secção transversal da coluna,  $h$  é a altura da coluna e  $N_0$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) é a concentração correspondente a saturação da coluna. (AHMAD e HAMEED, 2010).

O modelo de Yoon-Nelson foi proposto em 1984 baseando-se no pressuposto que o aumento da vazão é proporcional ao incremento da probabilidade de cada molécula ser adsorvida e também da probabilidade do adsorvato penetrar no adsorvente. A equação 5 representa esse modelo. (CARPINÉ, 2011).

$$\ln \left( \frac{C_t}{C_0 - C_t} \right) = K_{YN} t - t_{0,5} K_{YN} \quad (5)$$

Onde  $k_{YN}$  ( $\text{min}^{-1}$ ) é a constante de Yoon-Nelson e  $t_{0,5}$  é o tempo de 50% da curva.

Em 1944 Thomas desenvolveu a modelagem matemática da equação 6 para descrever o comportamento das vazões e determinar a vazão ótima para o sistema. (CARPINÉ, 2011)

Após um levantamento bibliográfico dos modelos para validação das curvas de vazões verificou-se que o modelo de Thomas é o mais utilizado, este descreve o desempenho da coluna fluxo baseando-se nas seguintes hipóteses:

- O efeito difusivo e a resistência externa no processo de transferência de massa são irrelevantes;
- O modelo de adsorção segue os princípios das reações de pseudo-segunda ordem e utiliza a isoterma de Langmuir no equilíbrio;
- Propriedades físicas constantes do adsorvato e do adsorvente;
- Condições isobáricas e isotérmica no processo;
- A dispersão axial e radial é insignificante na coluna de leito fixo.

$$\frac{c}{c_0} = \frac{1}{1 + e^{\left[\frac{k_{TH}}{Q}(q_{th}m - c_0t)\right]}} \quad (6)$$

Onde  $k_{TH}$  ( $\text{mL min}^{-1} \text{mg}^{-1}$ ) é a constante de Thomas e  $q_{th}$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é a capacidade de adsorção de Thomas. (CARPINÉ, 2011)

#### 4.3 Cinética Química

A Cinética de adsorção é o estudo das taxas de adsorções que auxiliam o entendimento dos fatores que influenciam o processo de adsorção. O estudo da cinética química inclui o monitoramento cuidadoso das condições experimentais de processos químicos que influenciam a velocidade das interações químicas e, portanto, ajudam a atingir o equilíbrio dentro de um período de tempo específico. (Hameed, Mahmoud e Ahmad, 2008).

Estudos cinéticos com a ajuda de modelos matemáticos apropriados produzem informações sobre o possível mecanismo de adsorção e os diferentes estados de transição no caminho para a formação do adsorvente e adsorvato e ajudam a descrever as interações. A cinética de adsorção é estudada utilizando os modelos pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e intra partícula. (Hameed, Mahmoud e Ahmad, 2008).

Os resultados experimentais obtidos de uma reação química pode descrever um mecanismo cinético. A cinética química depende da ordem de reação e da

molecularidade. A ordem de reação está relacionada com os dados experimentais da cinética química, sendo este um conceito macroscópico, já a molecularidade é uma abordagem microscópica e relaciona-se ao número de moléculas que participam da reação química. (ATKNIS e PAULA, 2012).

As reações químicas de primeira ordem são aquelas que dependem unicamente da concentração de umas das espécies envolvida na reação. A equação 7 química abaixo demonstra um sistema de reação. (ATKNIS e PAULA, 2012).



Observa-se para formação de  $P$  a espécie  $A$  deve ser consumida, ou seja, variar ao longo do tempo e essa variação se associa a constante cinética  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ). A equação 8 representa a variação da concentração da espécie  $A$ . (ATKNIS e PAULA, 2012).

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] \quad (8)$$

Integrando a equação 8 em relação ao tempo, sendo o limite inferior zero e o limite superior  $t$  e a concentração de inicial  $[A]_i$  até final  $[A]_f$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) obtém-se a equação 9. (Hameed, Mahmoud e Ahmad, 2008).

$$\ln [A]_f = \ln[A]_i - k_1 t \quad (9)$$

Como o sistema em estudo é um processo de adsorção fica evidente que a concentração da espécie  $A$  pode ser escrita com a variação da capacidade de adsorção da superfície, logo escreve-se a equação 10. (Hameed, Mahmoud e Ahmad, 2008).

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (10)$$

Onde  $q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é a capacidade de adsorção no equilíbrio químico e  $q_t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é a capacidade de adsorção que varia com o tempo. Para as reações de segunda ordem pode-se considerar dois mecanismos básicos como demonstra a equação 11 e 12. (ATKNIS e PAULA, 2012).



A equação 11 é a mais utilizada na literatura para coluna de leito fixo, desta forma utilizou-se para descrever o processo de variação da concentração da espécie  $A$  em relação ao tempo, observa-se agora que a constante de cinética química é  $k_2$  ( $\text{L mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ). Escrevendo a equação cinética tem-se a equação 13. (ATKNIS e PAULA, 2012).



$$-\frac{d[A]}{dt} = k_2[A]^2 \quad (13)$$

Integrando em relação ao tempo com intervalo inferior de zero e superior de  $t$  e intervalo inferior de concentração inicial e intervalo superior de concentração final, tem-se a equação 14. (ATKNIS e PAULA, 2012).

$$\frac{1}{[A]_f} - \frac{1}{[A]_i} = k_2 t \quad (14)$$

Novamente substituindo a concentração da espécie A pela diferença de capacidade de adsorção ( $q_e - q_t$ ) e rearranjando para linearizar, obtém-se a equação 15. (Hameed, Mahmoud e Ahmad, 2008).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_2 q_e^2} \quad (15)$$

Quando o sistema não segue os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, os autores recorrem para o modelo de difusão intra partícula. O modelo de difusão intra partícula é derivada da Lei de Fick, sendo esta uma descrição da taxa de variação do processo de adsorção utilizando apenas a difusão intra particular que está representada na equação 16. (ARAUJO e YOKOYAMA; 2006)

$$q_t = k_{pi} t^{1/2} + I \quad (16)$$

Onde  $k_{pi}$  ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0,5}$ ) é a constante de cinética química e  $I$  (adimensional) é uma constante de integração.

#### 4.4 ISOTERMAS

As isotermas são as medidas do volume de um gás ou massa de um soluto adsorvido a temperatura constante em função da pressão do gás ou da concentração do soluto, representadas por uma curva, cujo objetivo é descrever o fenômeno que governa o processo de adsorção ou dessorção e a mobilidade de uma molécula no meio poroso. As curvas de isotermas são fortemente afetadas pelo tipo de interação molecular, seja entre adsorvato e adsorvato ou entre adsorvente e adsorvato. O termo isoterma tem como significado temperatura constante. (FOO e HAMEED, 2010).

As principais informações que podem ser extraídas da curva de isoterma é o mecanismo de adsorção, propriedades da superfície, grau de afinidade dos adsorventes. A figura 3 demonstra alguns modelos de curvas representando o grau

de afinidade do processo de adsorção. Atualmente existe um grande número de modelos de isotermas. (FIGUEIREDO, 2014).

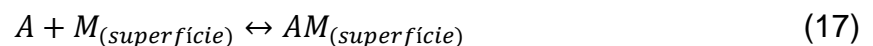


Figura 3: Curvas de isotermas

Fonte: Figueiredo (2014)

Os modelos de isotermas estudados no presente trabalho são Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Temkin, Flory-Huggins, Hill, Redlich-Peterson e Sips.

A isoterma de Langmuir é a mais conhecida na literatura, o modelo utiliza três pressupostos, a superfície do adsorvato é homogênea, as moléculas não interagem entre si e o preenchimento da superfície ocorre apenas na monocamada. No equilíbrio dinâmico tem-se a equação 17. (ATKNIS e PAULA, 2012)



No processo de adsorção tem-se a variação do grau de recobrimento ( $\theta$ ) por unidade de tempo ( $\frac{d\theta}{dt}$ ). Langmuir concluiu que a velocidade de adsorção é proporcional à concentração parcial da espécie A e ao número de sítios de adsorção livre  $N(1 - \theta)$ , podendo desta forma escrever a equação 18. (ATKNIS e PAULA, 2012)

$$v_{ad} = \frac{d\theta_{abs}}{dt} = k_a C_0 N(1 - \theta) \quad (18)$$

O processo inverso da adsorção é conhecido como dessorção. A velocidade de dessorção é proporcional a constante de dessorção ( $k_d$ ), número de sítios ativos e ao grau de recobrimento, representado na equação 10. No equilíbrio a soma da

velocidade de adsorção e velocidade de dessorção é igual a zero, possibilitando escrever a equação 20. (ATKNIS e PAULA, 2012)

$$v_{de} = \frac{d\theta_{de}}{dt} = k_d N \theta \quad (19)$$

$$k_d C_0 N (1 - \theta) = k_d = N \theta \quad (20)$$

Rearranjando a equação 20 e linearizando obtém-se a equação 21.

$$\frac{C_0}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{max}} + \frac{C_0}{q_{max}} \quad (21)$$

Onde  $q_e$  (mg g<sup>-1</sup>) é a capacidade de adsorção no equilíbrio químico,  $q_{max}$  (mg g<sup>-1</sup>) capacidade máxima de adsorção e  $K_L$  (L mg<sup>-1</sup>) é a constante de Langmuir.

O modelo de adsorção proposto por Freundlich assume a heterogeneidade da superfície do carvão, entretanto sua teoria não descreve sobre a capacidade de adsorção máxima. (equação 22). (RYU, et al., 2016).

$$q_e = K_F C_0^{1/n_F} \quad (22)$$

Onde  $K_F$  (mg g<sup>-1</sup>) é a constante relacionada com a afinidade de adsorção e  $n_F$  (adimensional) é o coeficiente de heterogeneidade da superfície. (RYU, et al., 2016).

O modelo de adsorção proposto por Dubinin-Radushkevich é proposto inicialmente para descrever as interações entre vapores no estado subcríticos com superfície de microsporos. O mecanismo de adsorção segue o modelo de preenchimento gradual considerando uma distribuição de energia Gaussiana sobre uma superfície heterogênea. Um grande número de bibliografias apresentam ajuste significativo desse modelo para soluções com ampla faixa de concentrações. Apresenta, limitações relacionadas as propriedades assintóticas insatisfatórias e da não previsão da lei de Henry em baixa pressões. A equação 23 é a magnitude da energia de adsorção (energia livre para transferir 1 mol de soluto para a superfície do carvão). (GÜNAY; ARSLANKAYA; TOSUN; 2007) e (FOO; HAMEED; 2010).

$$E = \frac{1}{\sqrt{2k_{ad}}} \quad (23)$$

A constante de isoterma de adsorção tem valor de energia entre 8 e 16 KJ/mol, é uma estimativa para previsão do mecanismo de adsorção,  $k_{ad}$  (mol<sup>2</sup> J<sup>-2</sup>). A equação 24 representa uma função  $E_{(C_0,T)}$  (J mol<sup>-1</sup>) da concentração e da temperatura. (GÜNAY; ARSLANKAYA; TOSUN; 2007) e (FOO; HAMEED; 2010).

$$E_{(C_0,T)} = RT \ln \left[ 1 + \frac{1}{C_0} \right] \quad (24)$$

O modelo de adsorção proposto por Temkin considera as interações entre adsorvente-adsorvente, este modelo assume que o calor de adsorção em função da temperatura de todas as moléculas na camada diminui linearmente (equação 25).

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln K_T C_0 \quad (25)$$

Onde  $K_T$  ( $L g^{-1}$ ) é a constante de equilíbrio,  $b_T$  (J) é o calor de adsorção. (FOO; HAMEED; 2010).

O modelo proposto por Flory–Huggins descreve o grau de recobrimento da superfície do carvão e a espontaneidade do processo de adsorção pela equação 26.

$$\frac{\theta}{C_0} = K_{FH}(1 - \theta)^{n_{FH}} \text{ e } \Delta G^\circ = -RT \ln(K_{FH}) \quad (26)$$

Onde  $K_{FH}$  ( $L g^{-1}$ ) e  $n_{FH}$  (adimensional) são as constantes de equilíbrio de adsorção e o expoente de reação. O grau de recobrimento  $\theta$  (adimensional) é determinado utilizando a equação 27. (VIJAYARAGHAVAN ET AL.; 2006) e (FOO; HAMEED; 2010).

$$\theta = \left(1 - \frac{C_{\%}}{C_0}\right) \quad (27)$$

O modelo proposto por Hill prevê ligações de diferentes espécies com uma superfície homogênea, considerando adsorção como um processo cooperativo devido à capacidade de ligação dos ligantes num sítio ativado. O modelo prevê três possibilidades (equação 28): (RINGOT ET AL.; 2007) e (FOO; HAMEED; 2010).

$$q_e = \frac{q_{sH} C_e^{n_H}}{K_D + C_e^{n_H}} \quad (28)$$

$n_H > 1$  a cooperatividade da ligação química é favorável para o processo de adsorção;

$n_H=1$  não existe cooperatividade;

$n_H < 1$  a cooperatividade da ligação química é desfavorável para o processo de adsorção.

Os parâmetros  $K_D$  (adimensional),  $q_{sH}$  ( $mg g^{-1}$ ),  $n_H$  (adimensional) significam a constante de dissociação por sítios ativo, capacidade máxima de adsorção por sítio ativo saturado e coeficiente Hill de cooperatividade da ligação química, respectivamente. (RINGOT ET AL.; 2007) e (FOO; HAMEED; 2010).

Redlich–Peterson propõem um modelo híbrido entre Langmuir e Freundlich com três parâmetros  $K_R$  ( $L g^{-1}$ ),  $a_R$  ( $mg^{-1}$ ) e  $\beta_s$  (adimensional). Quando  $\beta_s=1$  a equação assume a forma de Langmuir e quando  $\beta=0$  a equação assume a forma de

Freundlich (equação 29),  $K_R$  é a constante de adsorção e  $a_R$  é a constante de afinidade. (NG, CHEUNG; MCKAY; 2002) e (FOO; HAMEED; 2010).

$$q_e = \frac{K_R C_0}{1 + a_R C_0^g} \quad (29)$$

O modelo de adsorção proposto por Sips também é híbrido utilizando o modelo de Langmuir e Freundlich, entretanto, para adsorvato em baixas concentrações, a equação se reduz a isoterma de Freundlich. Quando a concentração do adsorvato é alta, a equação se reduz a isoterma de Langmuir. A equação 30 representa o modelo de Sips. (FOO; HAMEED; 2010).

$$q_e = \frac{K_s C_0^{n_s}}{1 + q_{max} C_0^{n_s}} \quad (30)$$

Onde  $K_s$  ( $L g^{-1}$ ) é a constante de Sips e  $n_s$  (adimensional) é o grau de heterogeneidade da superfície. O valor de  $n_s$  pode variar de 0 a 1, sendo  $n_s = 1$ , o sistema é homogêneo e segue o modelo de Langmuir.

#### 4.5 ENERGIA DE ATIVAÇÃO

O método de Ozawa-Flynn-Wall permite analisar a energia de ativação do sistema, que posteriormente auxiliam na determinação da entalpia ( $\Delta H^0$ ), energia de Gibbs ( $\Delta G^0$ ) e entropia ( $\Delta S^0$ ). O modelo permite avaliação direta da energia de ativação partindo da aproximação de Doyle da integral exponencial, entretanto os erros resultantes geralmente são maiores do que o esperado. Para diminuir o erro resultante utiliza-se a correção de Flynn. (POURMORTAZAVI. et, al., 2007), (VENKATESH, RAVI e TEWARI, 2013), (SANTOS, CAROLINA e MORAIS, 2015) e (OTERO, et al, 2008).

Partindo da equação química (equação 31) genérica é possível deduzir a taxa de variação de uma espécie química ao longo do tempo (equação 32).



$$\frac{d[A]}{dt} = f_{(A)} k_{(T)} \quad (32)$$

A equação de Arrhenius fornece informações sobre a constante de cinética química e a energia de ativação (equação 33).

$$k_{(T)} = A_p e^{\left(-\frac{E}{RT}\right)} \quad (33)$$

Onde  $[A]$  é o grau de conversão da espécie química,  $T$  é a temperatura (K),  $f_{(\alpha)}$  é uma função que determina o tipo de reação,  $k_{(T)}$  é a constante de cinética

química,  $A_p$  é um parâmetro pre-exponencial,  $E$  é a energia de ativação ( $\text{J mol}^{-1}$ ) e  $R$  é a constante dos gases ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ). POURMORTAZAVI. et, al., 2007), (VENKATESH, RAVI e TEWARI, 2013), (SANTOS, CAROLINA e MORAIS, 2015) e (OTERO, et al, 2008).

A equação 33 é utilizada para sistemas com taxa de aquecimento constante ( $T = T_0 + \beta t$ ), assumindo a validade da equação de Arrhenius (equação 33) para a dependência de temperatura da taxa de reação, escreve-se uma função dependendo da espécie química e substitui a equação 32 na 31 para se obter a equação 34. POURMORTAZAVI. et, al., 2007), (VENKATESH, RAVI e TEWARI, 2013), (SANTOS, CAROLINA e MORAIS, 2015) e (OTERO, et al, 2008).

$$G_{(\alpha)} = \int_0^A \frac{dA}{f(A)} = A_p/\beta \int_{T_0}^T e^{(-\frac{E}{RT})} dt \quad (34)$$

Os intervalos de integrações são definidos de acordo com a taxa de variação da espécie que pode ser nula ou um valor  $A$  e o limite inferior da temperatura pode ser definido para constante de cinética química igual a zero, pela equação de Arrhenius ( $T_0 = 0$ ) e o limite superior e dada para uma temperatura  $T$  qualquer. A equação 35 é obtida calculando a integral e aplicando o logaritmo. (POURMORTAZAVI. et, al., 2007), (VENKATESH, RAVI e TEWARI, 2013), (SANTOS, CAROLINA e MORAIS, 2015) e (OTERO, et al., 2008).

$$\ln G_{(A)} = \ln\left(\frac{A_p E}{T}\right) - \ln \beta + \ln(p_{(x)}) \quad (35)$$

A função  $p_{(x)}$  surgiu devido os procedimentos de integração e pode ser interpretado como um parâmetro de correção de Doyle, onde  $p_{(x)} \approx -5,3305 + 1,052x$ , de acordo com a dedução de Doyle  $x = E/RT$ , substituindo na equação 35, tem-se a equação 36. POURMORTAZAVI. et, al. 2007), (VENKATESH, RAVI e TEWARI, 2013), (SANTOS, CAROLINA e MORAIS, 2015) e (OTERO, et al., 2008).

$$\ln \beta = \ln\left(\frac{A_p E}{R}\right) - \ln(G_{(A)}) - 5,3305 + 1,052E/RT \quad (36)$$

Rearranjando a equação 36, obtém-se a equação 37.

$$\ln \beta = \ln\left(\frac{A_p E}{R G_{(A)}}\right) - j + Ea/RT \quad (37)$$

#### 4.6 PARÂMETROS TERMODINÂMICOS

A temperatura é um fator que pode afetar as interações entre adsorvente e adsorbato, geralmente influenciando a estabilidade do molécula modelo. A mudança de energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) é um importante parâmetro termodinâmico de um processo com a ajuda do qual se pode descrever se o processo é espontâneo ou não. Se para um processo  $\Delta G < 0$ , o processo é espontâneo e se  $\Delta G > 0$ , o processo não é espontâneo. O parâmetro termodinâmico de adsorção da energia de Gibbs, está relacionado à entalpia ( $\Delta H$ ) e ( $\Delta S$ ) pela equação 38 e ao coeficiente de distribuição  $K_d$  pela equação 39. (ATKNIS e PAULA, 2012).

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (38)$$

$$\Delta G = -RT \ln (K_d) \quad (39)$$

Portanto a equação 40 representa a equação de Van't Hoff.

$$\ln K_d = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (40)$$

O coeficiente de distribuição pode ser calculado pela equação 41.

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (41)$$

#### 4.7 CARVÃO ATIVADO COM KOH COM TRATAMENTO TÉRMICO POSTERIOR

A produção de café gera grandes quantidades de resíduos prejudiciais ao meio ambiente, uma estimativa levantada no segundo Simpósio de Pesquisa dos Cafés do Brasil destaca para cada tonelada de café verde são produzidos cerca de 480 kg de borra. (JOSÉ, 2014).

A borra contém elevadas concentrações de açúcares, matéria orgânica, compostos orgânicos e inorgânicos, quando destinada incorretamente pode ser causadora de poluição, tendo potencial para causar graves problemas ambientais. (FERREIRA, 2011).

A reutilização desse resíduo tem alavancado inúmeras pesquisas, alguns pesquisadores buscam alternativas utilizando o resíduo em rações de animais, outros buscam a utilização como fertilizante orgânicos. (FERREIRA, 2011).

O grão de café está entre os materiais considerados bons precursores para a fabricação de C.A, devido ao seu elevado teor de carbono.

O tratamento térmico consiste em submeter o carvão a altas temperaturas e condições atmosféricas controladas, a fim de alterar os grupamentos químicos;

principalmente pela alteração de grupamentos envolvendo átomos de oxigênio. (BOEHM, 1994), (SATO, et al.; 2007), (WIBOWO, 2007).

Na figura 4 são apresentados os espectros de infravermelho sobrepostos do C.A de borra de café ativado com KOH e posterior ao tratamento térmico.

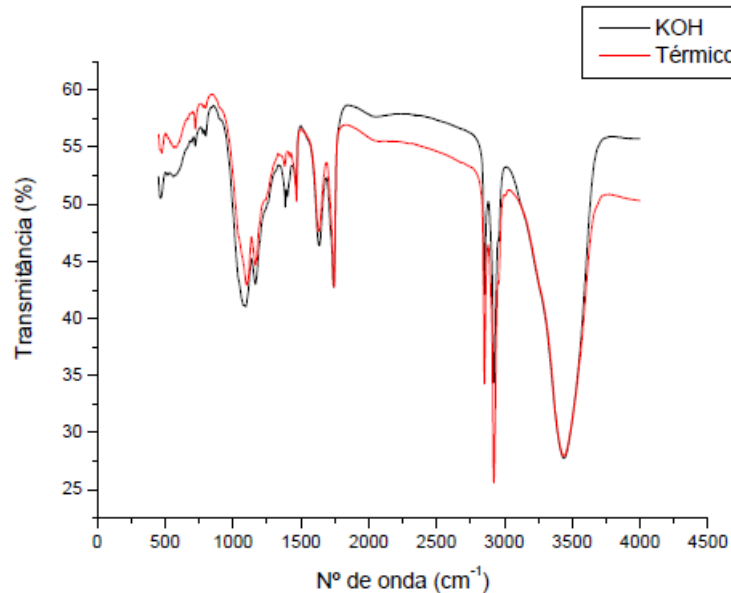


Figura 4: Sobreposição dos espectros de infravermelho dos carvões ativados com KOH e posterior tratamento térmico.

Fonte: Boligon (2015)

O espectro indica banda de absorção de picos característico de  $C = C$  de anel aromático ( $1743\text{ cm}^{-1}$ ), estiramento de  $C - O$  de álcoois e fenóis ( $1083$  e  $1165\text{ cm}^{-1}$ ), ligações  $C = O$  provavelmente éster ( $2856$  e  $2926\text{ cm}^{-1}$ ). (BOLIGON, 2015).

As estruturas dos C.As são basicamente constituídas por camadas hexagonais, que estão interligadas pelos vértices dos átomos do carbono. Esta região pode acomodar uma série de elementos como oxigênio, nitrogênio e hidrogênio. A figura 5 demonstra a estrutura da superfície do C.A. (MOLETTA, 2011).



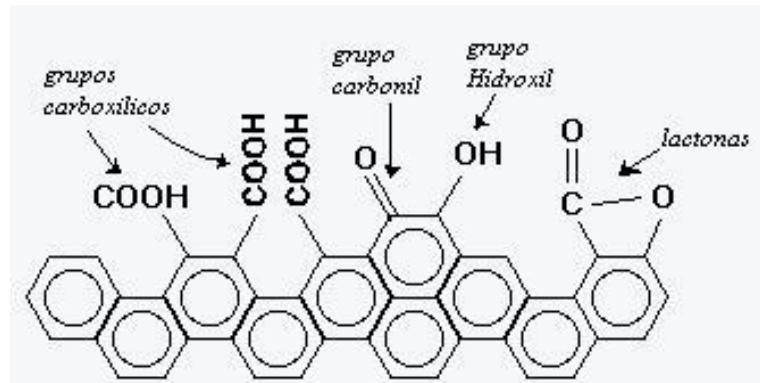


Figura 5: Estrutura carvão ativado

Fonte: Moletta (2011).

#### 4.8 AZUL DE METILENO

Azul de metileno é uma nomenclatura usual, a nomenclatura determinada pela IUPAC é 3,7-bis(Dimetilamino)-cloreto de fenotiazina-5-io, cuja composição química é  $C_{16}H_{18}SN_3Cl \cdot 3H_2O$ . A figura 6 representa a estrutura da molécula de azul de metileno.(ALFREDO ET. AL; 2014) e (GIFFHORN, 2009).

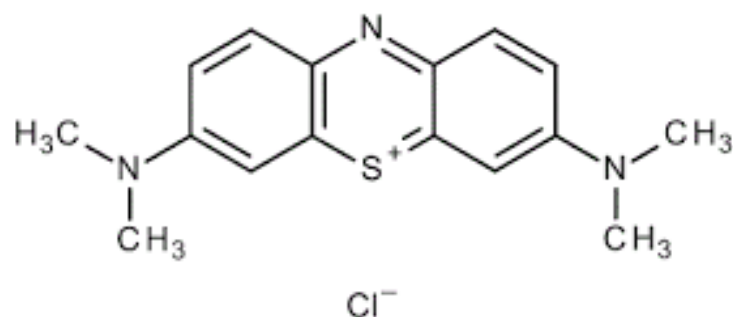


Figura 6: Estrutura do azul de metileno

Fonte: Alfredo et al (2015)

A escolha da molécula de azul de metileno está relacionado com sua baixa toxicidade e que é uma molécula tradicionalmente utilizada em estudos de caracterização de C.A. através de isotermas de adsorção, o grande número de trabalhos descrevendo suas propriedades, tornando mais fácil a discussão do modelo matemático do C.A de borra de café em leito fixo. .(ALFREDO, et al., 2014), (GIFFHORN, 2009).

#### 4.9 ANOVA

ANOVA vem do inglês *analysis of variance*, no português pode ser interpretada como análise de variância. A análise de variância é uma técnica estatística para comparar três ou mais tratamentos. Suponha  $n$  níveis diferentes de um único fator que se deseja comparar. Dentro de cada nível existem uma série de tratamento e a resposta para cada um dos  $n$  tratamentos é uma variável aleatória. (MONTGOMERY, DOUGLAD e RUNGER, 2003).

Os  $n$  níveis de um fator podem ser escolhido de duas maneiras diferentes. Primeira para testar as hipóteses acerca das médias dos tratamentos e a segundo é para estimar os efeitos dos tratamentos. Estamos interessados em testar a igualdade das médias dos  $n$  tratamentos, logo deve-se testar as hipóteses. (MONTGOMERY, DOUGLAD e RUNGER, 2003).

Se a hipótese nula for verdadeira, cada observação consistirá na média global, isso é equivalente a dizer que todas as  $n$  observações são tomadas de uma distribuição normal. Por conseguinte, se a hipótese nula for falsa, a mudança nos níveis do fator não tem efeito na resposta média. (MONTGOMERY, DOUGLAD e RUNGER, 2003).

#### 4.10 ESPECTROFOTOMETRIA DE UV/VIS

A espectrofotometria de Uv/Vis estuda a interação entre a matéria e a radiação eletromagnética. A luz ultravioleta e a luz visível proveniente da radiação eletromagnética fornece transições eletrônicas no analito, promovendo desta forma os elétrons para um orbital de maior energia. Cada molécula tem capacidades distintas de absorver a radiação eletromagnética e promover seus elétrons, sendo assim cada molécula apresenta um pico de absorção máxima em um certo comprimento de onda fixo. (GOMES, 2015).

O comprimento de onda da radiação da luz ultravioleta fica entre 180 e 400nm e a luz visível apresenta o comprimento de onda na região entre 400 e 780 nm. (GOMES, 2015).

A técnica é baseada na lei de Lambert-Beer. A lei de Lambert-Beer é aplicada para um comprimento de onda fixo e partindo do pressuposto que a molécula absorver radiação, tem-se uma diferença de intensidade, pois a

intensidade inicial vai ser diferente da final, porque ocorreu absorção da radiação. (GOMES, 2015).

A lei de Lambert-Beer correlaciona absorvância com a concentração utilizando uma equação linear. A absorvância é proporcional a concentração, para satisfazer essa proporção é colocado uma constante, essa é o produto do caminho óptico e a absorvidade molar. (GOMES, 2015).

## **5. PROCEDIMENTOS METEDOLÓGICOS**

No presente trabalho foram realizados experimentos com o propósito de estudar a modelagem do azul de metileno em micro coluna de leito fixo. Para tais experimentos utilizou-se os materiais e métodos apresentados a seguir.

### **5.1 MATERIAIS E MÉTODOS**

#### **5.1.1 Materiais**

Os materiais utilizados são: bomba peristáltica lab made, cânula de polietileno 0,80mm, banho ultra termostático de marca SOLAB e modelo SL-I52/i, balança analítica marca Marte e modelo ATX 224, béquer, cartucho de extração (micro coluna de leito fixo) com diâmetro de 2 mm e 1 cm de altura, cubeta de fluxo, cronômetro e espectrofotômetro da marca Perkin Elmer modelo Lambda 25.

Os reagentes utilizados são: água destilada, corante azul de metileno, lã de vidro e C.A com KOH com tratamento térmico posterior de borra de café.

#### **5.1.2 Aparato experimental**

A solução de azul de metileno foi preparada no balão volumétrico de 1000 mL, transferido para o béquer e a temperatura da solução foi termostaticada utilizando banho ultra termostático. O banho foi ajustado de forma manter a temperatura constante em 20°C. O cartucho com 2 mm de diâmetro e altura de 10 mm foi acoplado as cânulas de saída da bomba peristáltica e mergulhado no banho por tempo suficiente até atingir o equilíbrio termostático. O eluato da micro coluna é

direcionado através de uma cânula acoplada a uma cubeta de fluxo acondicionada no porta amostra do espectrofotômetro de uv/vis. O aparato experimental utilizado no presente trabalho é apresentado na figura 7.



Figura 7: Imagem digitalizada do aparato experimental utilizado nos estudos de adsorção em leito fixo de azul de metileno em C.A de borra de café.

Fonte: A autoria própria (2018)

### 5.1.3 Procedimento experimental

O procedimento experimental é dividido em três etapas. A primeira etapa é a construção da curva de ruptura e a determinação da vazão ótima, a segunda é o desenvolvimento da isoterma, a terceira é a determinação dos parâmetros termodinâmicos.

### 5.1.4 Procedimento experimental para determinação da vazão ótima

Inicialmente preparou-se uma solução de azul de metileno com concentração de  $30\text{mg L}^{-1}$ .

Realizou-se medida da absorbância de uma alíquota da solução de azul de metileno  $30\text{ mg L}^{-1}$  na faixa de 200 a 800 nm em espectrofotômetro. Como o previsto pela literatura o pico de maior absorbância foi de 665nm, logo as demais medidas foram realizadas no comprimento de onda fixo de 665nm.

O preparo da micro coluna se deu utilizando um tubo de 2,0mm de diâmetro interno e aproximadamente 30mm de comprimento, uma das extremidades do tubo foi estrangulada de forma facilitar a construção do micro cartucho. Utilizou-se lã de vidro como material inerte nas extremidades do cartucho. O objetivo da lã de vidro é sustentar C.A evitando o sangramento da coluna. Pesou-se 5 mg de C.A, diretamente na micro coluna para evitar perda de massa.

O micro cartucho foi acoplado à bomba peristáltica utilizando tubos de silicone de 2,0 mm de diâmetro interno e tubo de polipropileno de 0,8 mm de diâmetro interno e foi imerso em banho termostático com temperatura ajustada para 20 °C, aguardou-se tempo suficiente até atingir o equilíbrio térmico.

Após a estabilização térmica a micro coluna foi ambientada bombeando água desionizada por tempo suficiente para que todo o ar da superfície ou da cânula fosse removido. Como o sistema obedece a equação da continuidade a vazão foi monitorada a saída do ar da cânula de saída do eluato da micro coluna.

A vazão foi monitorada coletando a água eluída através da micro coluna por um intervalo de tempo de um minuto em seguida a massa da água coletada foi mensurada em uma balança analítica, como a densidade da água é conhecida o volume de solução é calculado e a vazão é determinada. Com a vazão fixa removeu-se a cânula de entrada da água destilada com o objetivo de passar ar até ser totalmente preenchido só então colocou-se a cânula na solução de azul de metileno.

O monitoramento do espectrofotômetro só foi iniciado após o sistema estar sem ar e completamente preenchido com a solução de azul de metileno. A vazão era determinada a cada 5 minutos, para garantir que não variasse ao longo do trabalho.

O procedimento descrito acima foi realizado para as vazões de 1,0, 0,9, 0,8, 0,7 e 0,6 mL min<sup>-1</sup>. No presente trabalho optou-se por realizar estudo dessa faixa de vazões, pois para vazões superiores a 1,0 mL min<sup>-1</sup> e inferiores a 0,6 mL min<sup>-1</sup> os resultados de eficiência da adsorção demonstraram se expressivamente inferiores quando comparada a faixa estudada.

#### 5.1.5 Construção da isoterma de adsorção

O procedimento para a construção da isoterma é similar o descrito na seção 5.1 variando a concentração entre 10, 20, 30, 40 e 50 mg L<sup>-1</sup> de azul de metileno, mantendo-se a temperatura 20°C e vazão 0,8 mL min<sup>-1</sup>.

#### 5.1.6 Procedimento parâmetros termodinâmicos

O estudo dos parâmetros termodinâmicos segue os procedimentos descritos no item 5.1.4 variando a temperatura entre 20, 25, 30, 35 e 40 °C, mantendo-se constante a vazão 0,8 mL min<sup>-1</sup> e a concentração 30 mg L<sup>-1</sup>.

#### 5.1.7 Análise estatística

Os dados experimentais foram tratados utilizando a técnica estatística ANOVA. Foram selecionados oito níveis, sendo estes 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140 e 160 min. Cada nível utiliza-se uma série de 10 repetições. Assume-se como hipótese nula quando as médias populacionais são iguais e assume-se como hipótese alternativa quando as médias populacionais divergem.

## 6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 6.1 DETERMINAÇÃO DA VAZÃO ÓTIMA

Utilizou-se a curva de calibração figura 8 e a lei de Lambert Beer para obter a equação da concentração variando com o tempo ( $C_t = \frac{Abs_t + 2,43 \cdot 10^{-5}}{0,625}$ ), onde  $Abs_t$  é a absorvância determinada pelo espectrofotômetro. (GOMES, 2015)

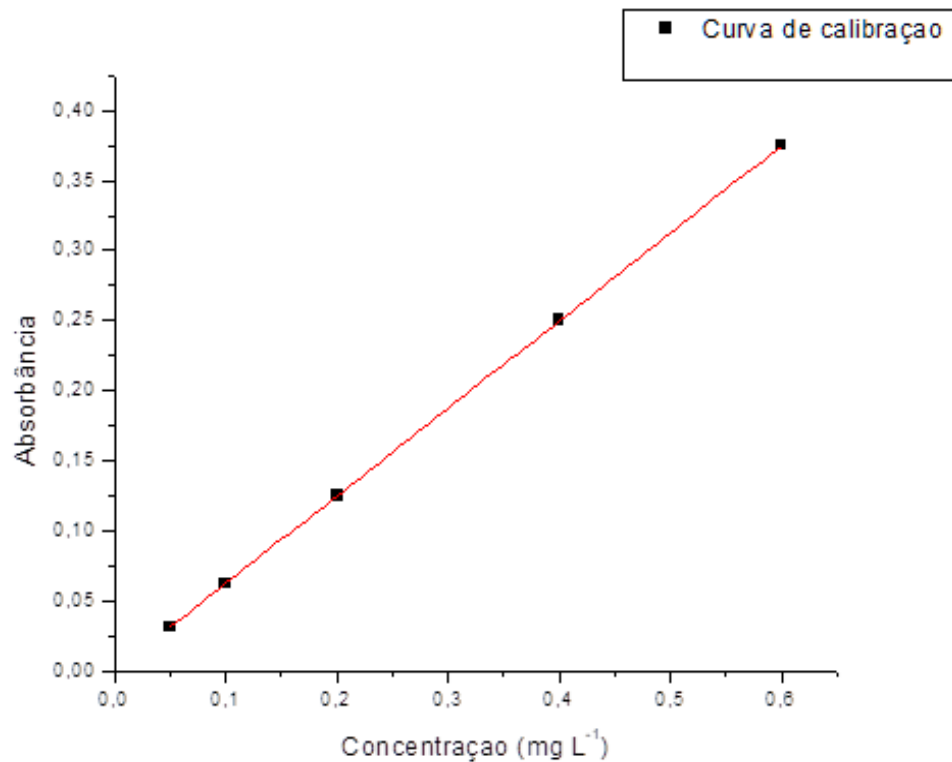


Figura 8: Curva analítica de azul de metileno na faixa de concentração de 0,6 a 0,05 mg L<sup>-1</sup>

Fonte: Autoria própria (2018).

Os dados experimentais das vazões estão expostos na figura 9.

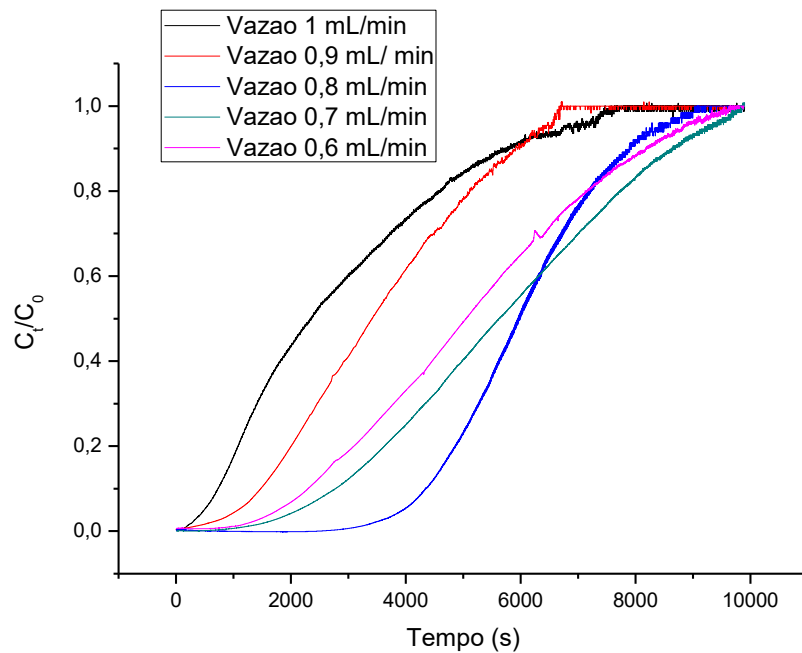


Figura 9: Curva de vazão

Fonte: Autoria própria (2018).

Segundo a literatura o perfil senoidal apresenta possíveis interações adsorvente-adsorbato fracas e interações adsorbato-adsorbato ou solvente-adsorvente forte. A curvatura da seção de saturação da coluna demonstra que a superfície tem mais afinidade pelo solvente do que pelas moléculas já adsorvidas.

O desempenho da coluna de fluxo foi determinado em relação as concentrações relativas ( $\frac{C_t}{C_0}$ ) entre 5% e 95%. (SOETAREDJO, et al., 2014), (LÓPEZ-CERVANTES, et al., 2017).

Os estudos das vazões são representados na figura 9, as curvas foram plotadas utilizando concentração relativa versus tempo, estes dados nos fornecem informações sobre o funcionamento dinâmico da coluna. A curva de ruptura e de saturação determina a vazão ótima do sistema. O ponto de ruptura equivale a 5% da concentração parcial, tendo como finalidade expressar o tempo de contato com a superfície para o efluente seja completamente purificado. (STYLIANOU et al., 2007), (INGLEZAKIS e GRIGOROPOULOU, 2004).

A saturação equivale a 95% da concentração parcial, tendo como finalidade expressar a capacidade de adsorção após o equilíbrio químico ser estabelecido, no presente trabalho utiliza-se  $C_{95\%}$  para indicar a concentração em equilíbrio.



A vazão ótima do sistema foi determinada para a vazão que apresenta maior capacidade de adsorção em 5% e 95%, o cálculo foi realizado utilizando a equação 1. A capacidade de adsorção experimental e total podem ser determinadas indiretamente utilizando as equações 2 e 3.

De acordo com os dados expostos na tabela 1 a vazão com maior capacidade de adsorção em 5% e 95% é a 0,8 mL min<sup>-1</sup>, logo pressupõe-se que esta exerça pressão suficiente na superfície do carvão para entrar em contato com toda zona de transferência de massa e tenha tempo suficiente para atingir o equilíbrio químico.

**Tabela 1:** Dados das vazões

C <sub>0</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	Q (mL min <sup>-1</sup> )	Z (cm)	q <sub>5%</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	q <sub>95%</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	Q <sub>total</sub> (mg)	Q <sub>exp</sub> (mg g <sup>-1</sup> )
30,0	1,0	1,0	48,8	671,5	3,5	700,0
30,0	0,9	1,0	98,5	575,5	3,0	600,0
30,0	0,8	1,0	316,5	678,5	3,6	720,0
30,0	0,7	1,0	149,6	651,8	3,4	680,0
30,0	0,6	1,0	106,6	618,3	2,9	580,0

Fonte: Autoria própria 2018.

Para comprovar que a vazão 0,8 mL min<sup>-1</sup> é estatisticamente superior utilizou a técnica estatística ANOVA de um fator no software RStudio. Para desenvolver a análise estatística foram utilizados 8 níveis, sendo tempo de 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140 e 160 minutos. Para cada nível utilizou-se uma série de 10 repetições da concentração relativa. Os valores da ANOVA estão exposto na tabela 2. (SANTOS, ALSINA e SILVA, 2007).

O presente trabalho adotou como hipótese nula a capacidade da superfície do C.A reter a molécula de azul de metileno, pois quanto mais as médias populacionais (concentração relativa não varia) são iguais mais eficiente é a vazão em relação a outra, a hipótese nula é satisfeita quando F crítico é maior que F. (SANTOS, ALSINA e SILVA, 2007) e (MONTGOMERY, DOUGLAD e RUNGER, 2003).

A hipótese alternativa adotada é quando a superfície do C.A não consegue reter a molécula de azul de metileno, logo há uma discrepância na média populacional, a hipótese alternativa é satisfeita quando F é maior que F crítico.

(SANTOS, ALSINA e SILVA, 2007) e (MONTGOMERY, DOUGLAD e RUNGER, 2003).

Observando os valores da tabela 2 tem-se que todas as vazões obedecem a hipótese nula. O maior valor de F é da vazão  $1,0 \text{ mL min}^{-1}$  demonstrando ser menos apropriada, pois sua capacidade de reter a molécula varia bruscamente em relação as demais. A vazão  $0,9 \text{ mL min}^{-1}$  é mais eficiente que a  $1,0 \text{ mL min}^{-1}$ , entretanto ainda não é apropriada. A vazão  $0,8 \text{ mL min}^{-1}$  demonstra um F da ordem de  $10^{-6}$  um valor extremamente baixo. Esse fato demonstra que sua capacidade de reter as moléculas não varia bruscamente com o tempo, demonstrando ser a ideal. As vazões  $0,7$  e  $0,6 \text{ mL min}^{-1}$  demonstraram baixo valor de F, entretanto maiores que a vazão  $0,8 \text{ mL min}^{-1}$  os tornando de menor capacidade de adsorção. (SANTOS, ALSINA e SILVA, 2007) e (MONTGOMERY, DOUGLAD e RUNGER, 2003)

**Tabela 2:** ANOVA para vazões

	Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	Valor-P	F crítico
Vazão 1,0 (mL/min)	Entre grupos	0,000105	9	1E-05	0,000157793	1	2,01660069
	Dentro dos grupos	5,181149	70	0,074			
	Total	5,181254	79				
Vazão 0,9 (mL/min)	Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	Valor-P	F crítico
	Entre grupos	0,000144	9	1,6E-05	0,000121993	1	2,01660069
	Dentro dos grupos	9,194543	70	0,1313			
	Total	9,194687	79				
Vazão 0,8 (mL/min)	Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	Valor-P	F crítico
	Entre grupos	1,477E-05	9	1,6E-06	8,57684E-06	1	2,01660069
	Dentro dos grupos	13,396971	70	0,1913			
	Total	13,396985	79				
Vazão 0,7 (mL/min)	Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	Valor-P	F crítico
	Entre grupos	2,698E-05	9	3E-06	2,21967E-05	1	2,01660069
	Dentro dos grupos	9,454770	70	0,1350			
	Total	9,454797	79				
Vazão 0,6 (mL/min)	Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	Valor-P	F crítico
	Entre grupos	2,2518E-05	9	2,5E-06	1,82605E-05	1	2,01660069
	Dentro dos grupos	9,5912268	70	0,1370			
	Total	9,5912494	79				

Autor: Autoria própria (2018).

..

## 6.2 MODELAGEM MATEMÁTICA

A compreensão do comportamento dinâmico da coluna de leito fixo é fundamental para utilização e otimização do sistema. O comportamento dinâmico do leito fixo pode variar de acordo com as interações físicas e químicas, dificultando a matemática que descreva o mecanismo de transferência de massa do fluido para a fase sólida. (SHAFEEYAN, DAUD e SHAMIRI, 2014)

Os modelos matemáticos tentam prever a capacidade limite de adsorção, partindo sempre dos pressupostos de equilíbrio, de modo que a natureza geral de uma zona de transferência de massa seja determinada inteiramente pela isoterma de equilíbrio. (SHAFEEYAN, DAUD e SHAMIRI, 2014).

Geralmente os dados experimentais que embasam uma modelagem matemática são a concentração, faixa de vazões e temperatura. Desta forma o presente projeto trabalhou o desenvolvimento da modelagem matemática em temperatura fixa 20°C e concentração baixa de 30 mg L<sup>-1</sup>. Quando a coluna de fluxo é alimentada com uma concentração alta de adsorvato o calor de adsorção gera ondas térmicas nas direções axial e radial. A variação de temperatura altera o equilíbrio molecular, tornando as moléculas com energia cinética maior. (Hwang, 1994).

A faixa e o monitoramento constante da vazão estudada é importante, pois a pressão axial ao longo do leito pode não ser constante. Como consequência, ocorre variação na conservação do momento linear e angular das colisões das partículas. Para minimizar o problema, o presente trabalho monitorou a vazão de forma contínua. (Hwang, 1994).

O padrão de trabalhos disponíveis na literatura consideram os gradientes radiais de concentração insignificante quando temperatura e pressão são mantidas constantes. Os modelos que serão analisados no presente trabalho são derivados da equação 42. Grande parte dos modelos formulados partem da equação 42, adicionando alguns fatores como por exemplo força motriz linear, taxa de transferência de massa finita e infinita, efeitos da geração de calor, entre outros. (Hwang, 1994).

$$-D_{h_0} \frac{\partial^2 C_0}{\partial h^2} + \frac{\partial(vC_0)}{\partial h} + \frac{\partial C_0}{\partial t} + \left(\frac{1-m}{m}\right) \rho_P \frac{\partial q_0}{\partial t} = 0 \quad (42)$$

Onde  $\rho_p$  é a densidade de partícula. A equação 42 representa um equilíbrio entre as equações diferenciais que regem a dinâmica da coluna de fluxo, desta forma a somatória de todos os termos é zero. Os modelos de Adams-Bohart, Yoon-Nelson e Thomas são derivados desta equação e serão analisados no presente trabalho. (SHAFEEYAN, DAUD e SHAMIRI, 2014).

Para o modelo de Adams-Bohart, construiu-se os gráficos utilizando a equação 4 ( $\frac{C_t}{C_0}$  vs  $t$ ) para todas as vazões estudadas, apresentados na figura 10. É importante ressaltar que a teoria de Adams-Bohar estuda apenas a curva de ruptura, ou seja, considerando apenas 10% da concentração relativa. (AHMAD e HAMEED, 2010).

A tabela 3 representa os cálculos realizados da constante de cinética ( $k_{AB}$ ) e a concentração correspondente a saturação da coluna ( $N_0$ ). Para o cálculo foi utilizado o coeficiente angular da equação da reta (parâmetro b) e o coeficiente linear (parâmetro a). A área da secção transversal ( $A = \frac{\pi d^2}{4}$ ) do sistema é calculada com o diâmetro da coluna (0,2 mm) para determinação da velocidade linear. (AHMAD e HAMEED, 2010).

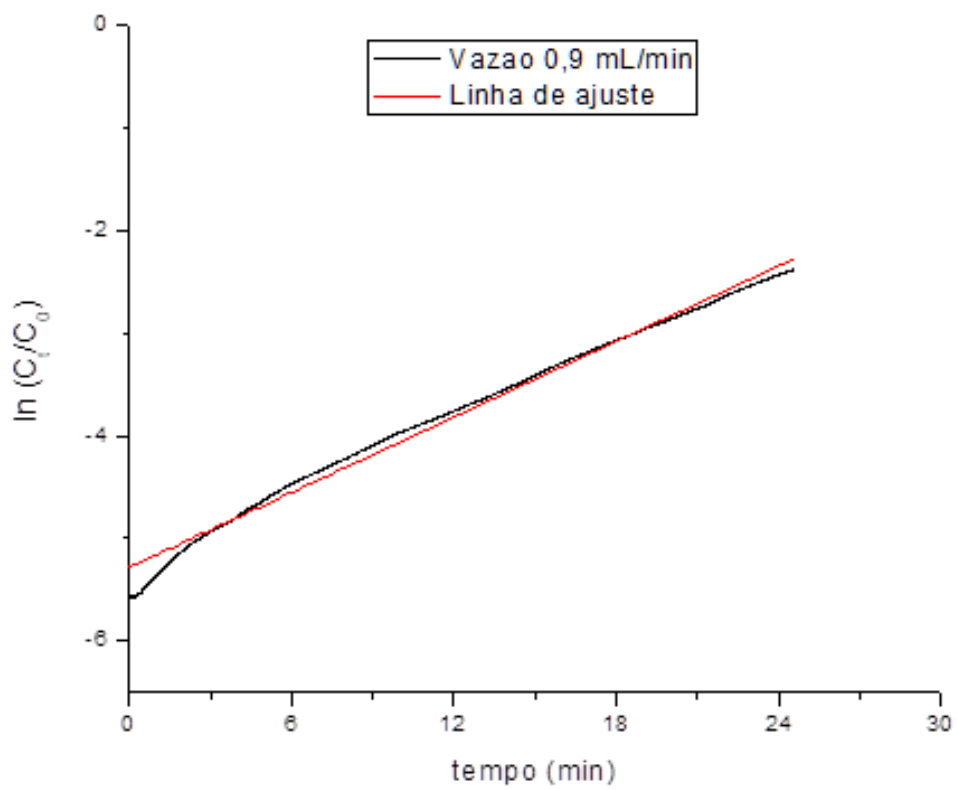
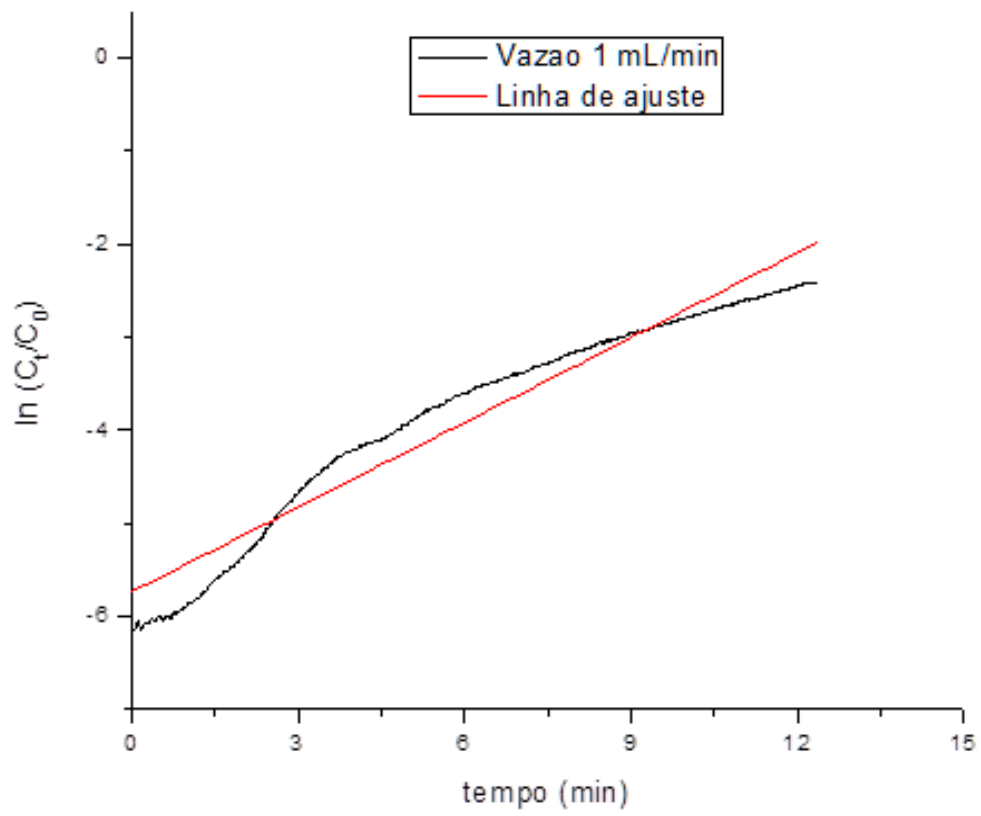


Figura 10: Modelo de Adams-Bohart. Contínua.

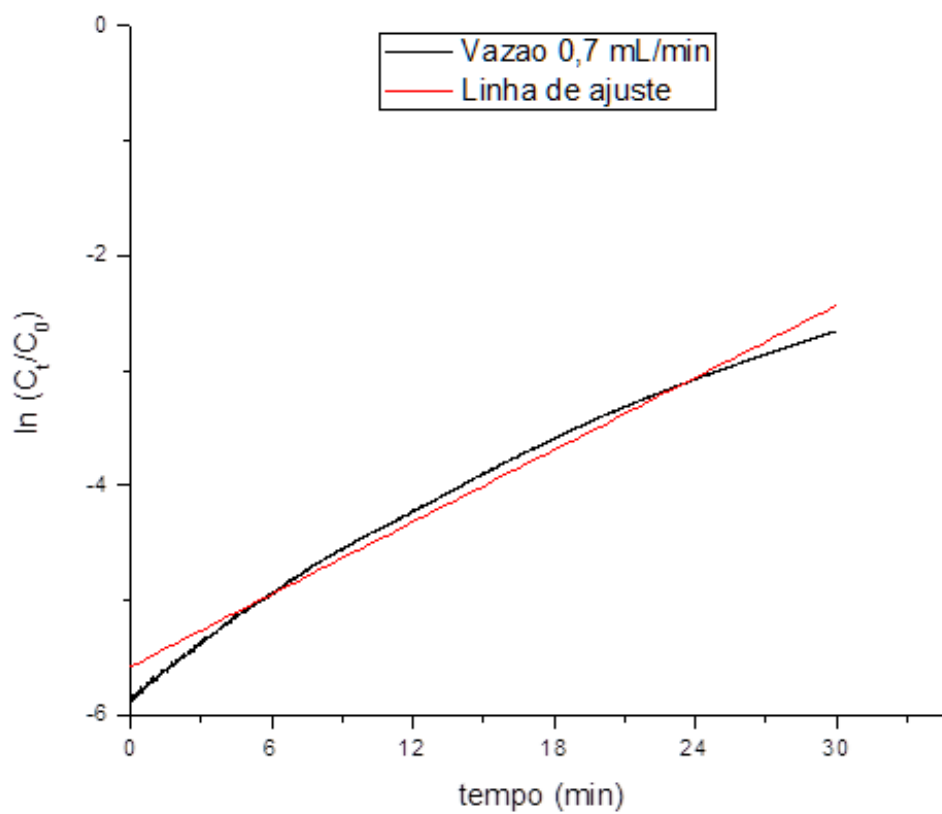
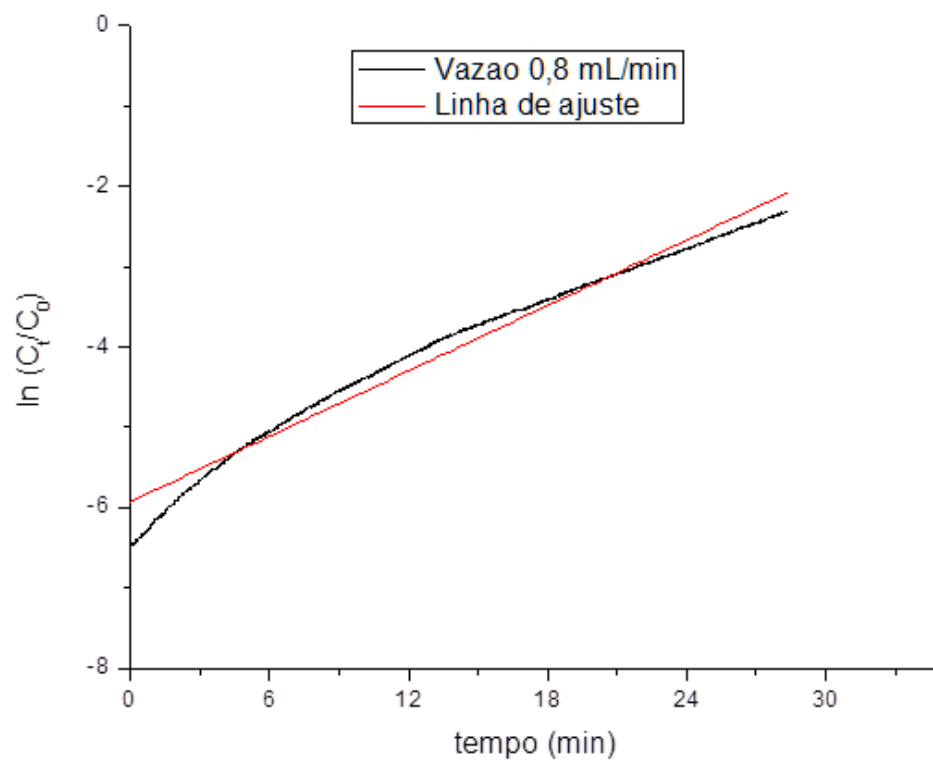


Figura 10: Modelo de Adams-Bohart. Contínua.

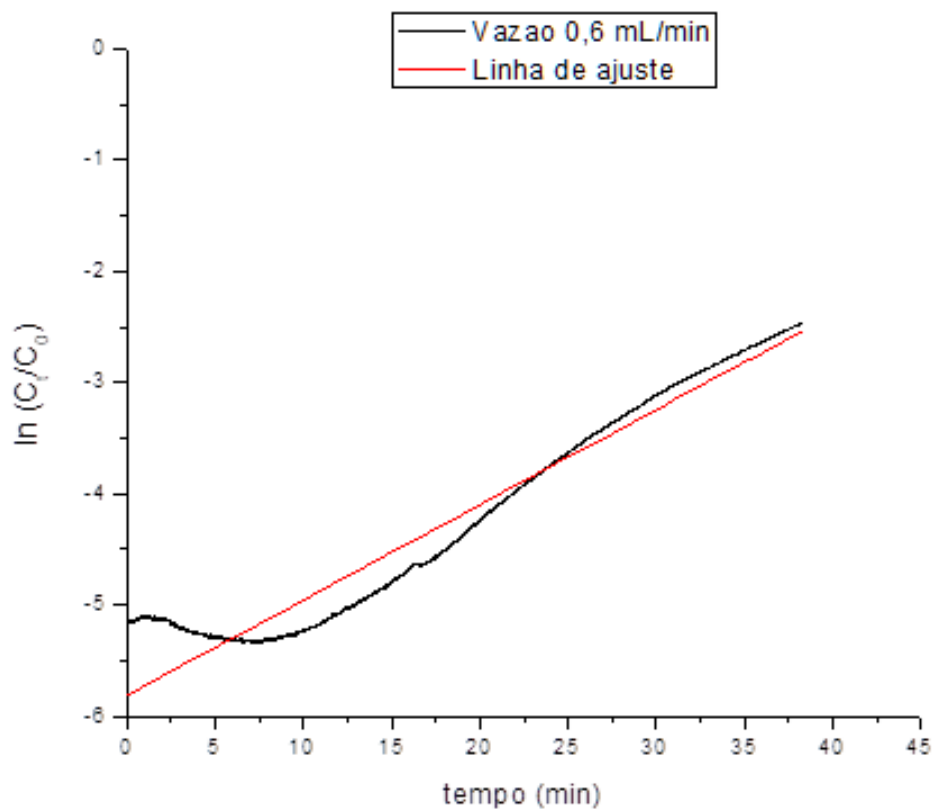


Figura 10: Modelo de Adams-Bohart. Conclusão.

Fonte: Autoria própria (2018)

Os gráficos representados na figura 10 demonstram que os ajustes dos dados foram satisfatórios, com valores de coeficiente de correlação superiores a 0,94 (tabela 3).

**Tabela 3:** Modelo de Adams-Bohart

Equação		$y = a + bx$			
Vazão (mL min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	-a	b	$K_{AB}$ (L min <sup>-1</sup> mg <sup>-1</sup> )	$N_0$ (mg L <sup>-1</sup> )
0,6	0,94	5,811 ± 0,009	0,0956 ± 0,0004	0,0032	19,11
0,7	0,98	5,581 ± 0,005	0,1048 ± 0,0003	0,0035	22,29
0,8	0,97	5,927 ± 0,008	0,1355 ± 0,0005	0,0045	25,48
0,9	0,98	5,284 ± 0,004	0,1226 ± 0,0003	0,0041	28,62
1,0	0,94	5,74 ± 0,02	0,304 ± 0,003	0,0101	31,85

Fonte: Autoria própria (2018).



Analisando os resultados tem-se um aumento da constante de cinética química com o aumento da vazão. O aumento da vazão aumenta a quantidade de colisão de partícula com a superfície por segundo, logo a velocidade de transferência de massa da fase líquida para a sólida aumenta. Como os dados se ajustaram ao modelo proposto por Adams-Bohart tem-se que a curva de ruptura do sistema segue o modelo cinético pseudo-primeira ordem. (AHMAD e HAMEED, 2010).

A partir do modelo de Yoon-Nelson segue a equação 5, construiu-se os gráficos de  $\ln\left(\frac{C_t}{C_0 - C_t}\right)$  vs t, para a faixa de vazões estudada, este modelo é importante para averiguar as vazões pois não necessita de dados detalhados relativos às características do soluto, ao tipo de adsorvente e às propriedades físicas do leite. Os resultados estão expresso na figura 11.

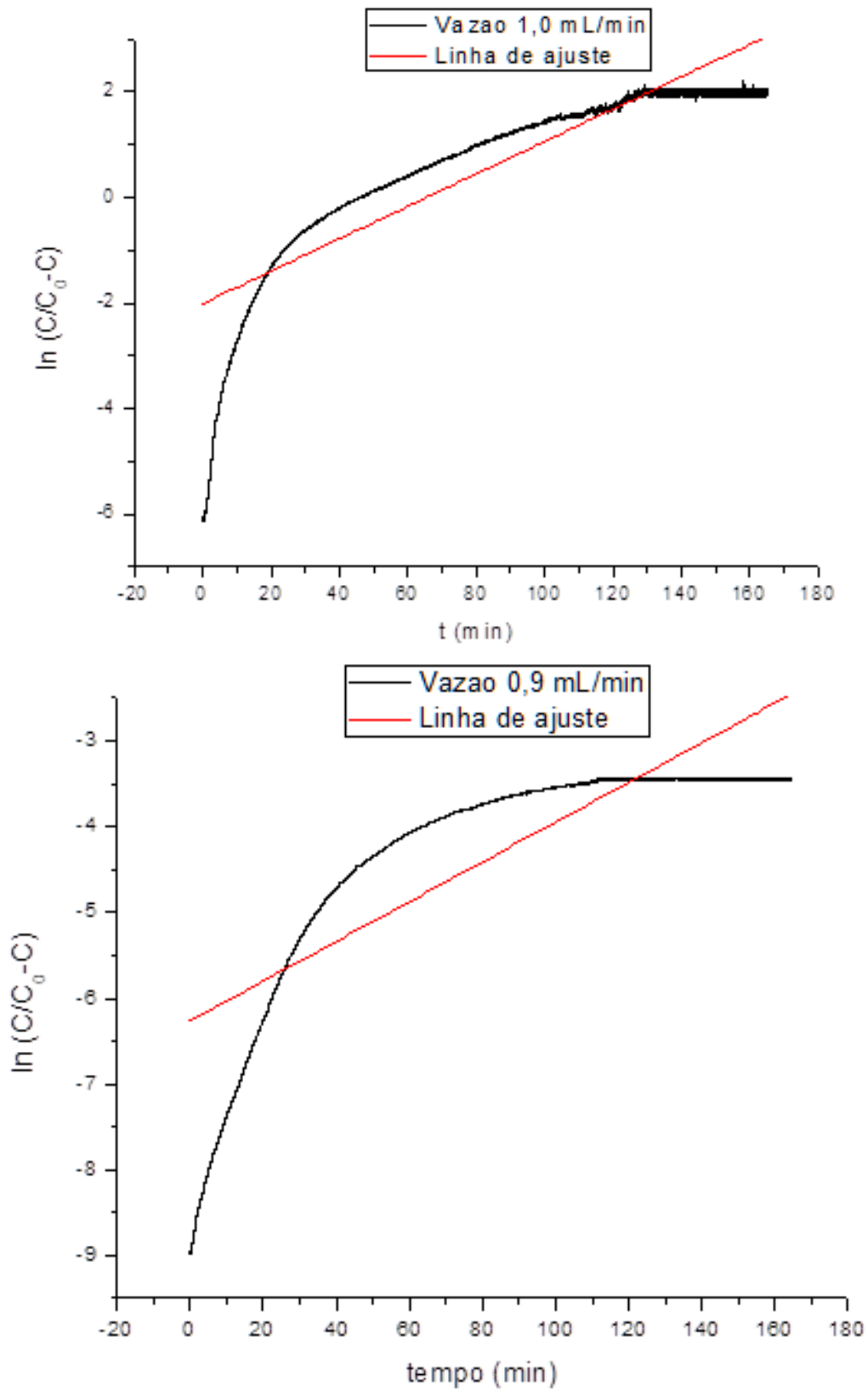


Figura 11: Modelo de Yoon-Nelson. Contínua.

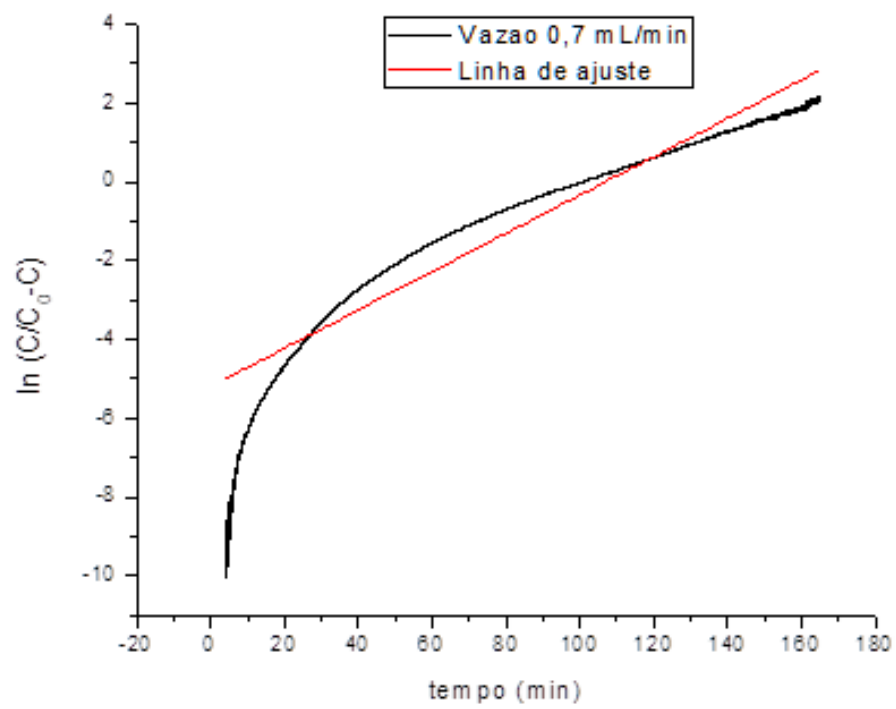
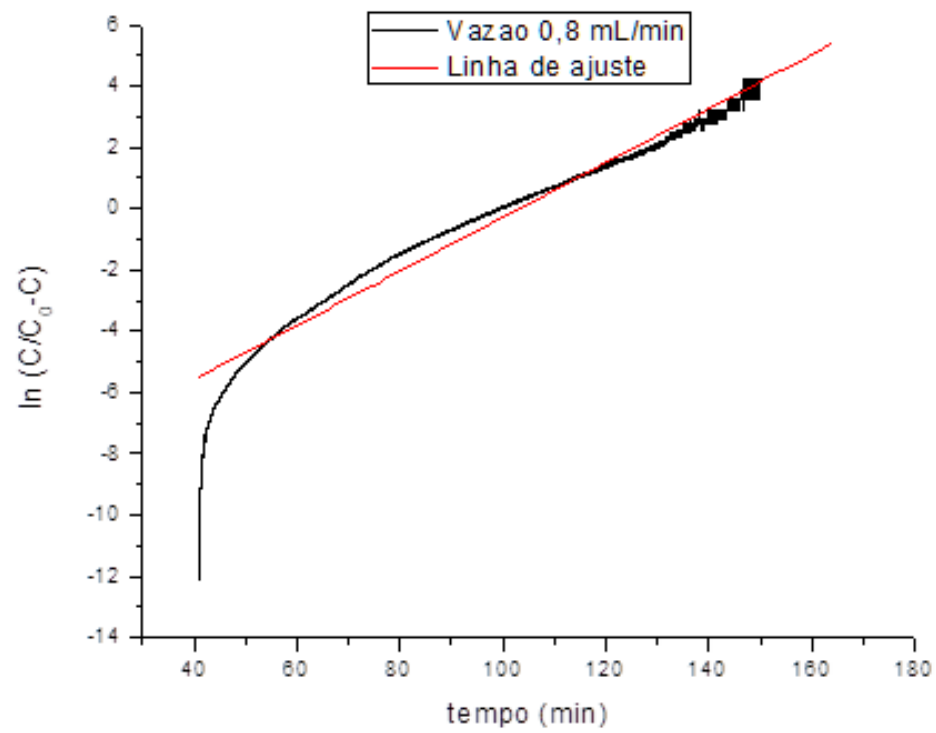


Figura 11: Modelo de Yoon-Nelson. Contínua.

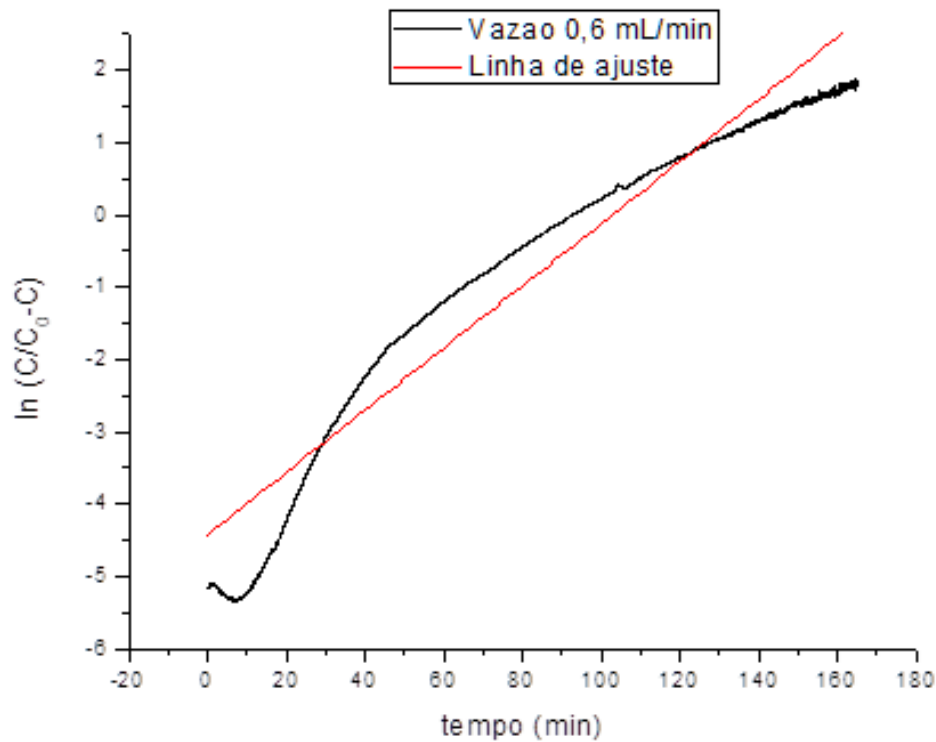


Figura 11: Modelo de Yoon-Nelson. Conclusão.

Fonte: Autoria própria (2018).

Os dados expostos na tabela 4 demonstra um valor de  $R^2$  (0,96) satisfatório para a vazão  $0,8 \text{ mL min}^{-1}$  demonstrando que se ajusta ao modelo de Yoon-Nelson. O coeficiente angular e linear foram utilizados para calcular as constantes do modelo. O termo  $t_{0,5}$  significa o tempo necessário para o sistema atingir 50% do tempo de adsorção. Quanto maior o tempo para alcançar 50% mais eficiente é o processo de adsorção.

Tabela 4: Modelo de Yoon-Nelson

Equação		$Y = a + bx$			
Vazão ( $\text{mL min}^{-1}$ )	$R^2$	$-a$	$b$	$K_{YN}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$t_{0,5}$ (min)
0,6	0,93	$4,41 \pm 0,01$	$0,043 \pm 0,001$	0,043	102,55
0,7	0,90	$5,20 \pm 0,01$	$0,049 \pm 0,001$	0,049	106,99
0,8	0,96	$9,11 \pm 0,02$	$0,088 \pm 0,001$	0,088	103,05
0,9	0,69	$6,26 \pm 0,01$	$0,023 \pm 0,001$	0,023	269,82
1,0	0,79	$2,01 \pm 0,01$	$0,031 \pm 0,001$	0,031	64,83

Fonte: Autoria própria (2018).

As vazões 1,0 e 0,9 mL min<sup>-1</sup> tiveram um coeficiente de correlação insatisfatório. O tempo necessário para atingir 50% da curva para vazão 0,9 mL min<sup>-1</sup> se demonstrou incorreto, pois nos experimentos todos os cartuchos preparados foram deixados em contanto dinâmico cerca de 160 minutos, a justificativa mais plausível para o valor de 269,82 minutos é o valor do coeficiente de correlação ser 0,69. Ou seja, o modelo não descreve os dados experimentais.

A vazão 0,7 mL min<sup>-1</sup> teve um coeficiente de correlação satisfatório, desta forma comparou-se o valor do tempo necessário para atingir 50% do modelo com o experimental (93,68 min) e observou-se uma flutuação pequena no valor teórico (106,99 min). As vazões 0,6 e 0,8 mL min<sup>-1</sup> tiveram os ajustes mais satisfatórios, quando os tempos necessários para alcançar 50% da curva de saturação calculados pelo modelo são comparados com o experimental, tem-se um pequeno desvio.

A variação do coeficiente de correção está relacionado com a zona de transferência de massa. O modelo foi proposto para vazões que consigam interagir com toda a zona de transferência de massa e a cinética de reação química obedeça a cinética pseudo-primeira ordem. Como apenas a vazão 0,8 teve um R<sup>2</sup> superior a 0,95, considera-se este um ajuste significativo e pode-se afirmar que obedece o postulado de Yoon-Nelson. (CARPINÉ, 2011).

O modelo de Thomas é o mais complexos e o mais utilizado para avaliar o desempenho da vazão. O presente trabalho utilizou-se a forma linearizada representada na equação 6 de  $(\ln(\frac{C_0}{C} - 1) \text{ vs } t)$ . Para representação gráfica das curvas de vazões utilizou-se os pontos de acordo com a concentração relativa de 1% até 99%. Não foi utilizada concentração relativa de 0% até 100% porque ambas apresentam incoerência matemática quando aplicado o logaritmo natural. A figura 12 apresenta os gráficos. (CARPINÉ, 2011).

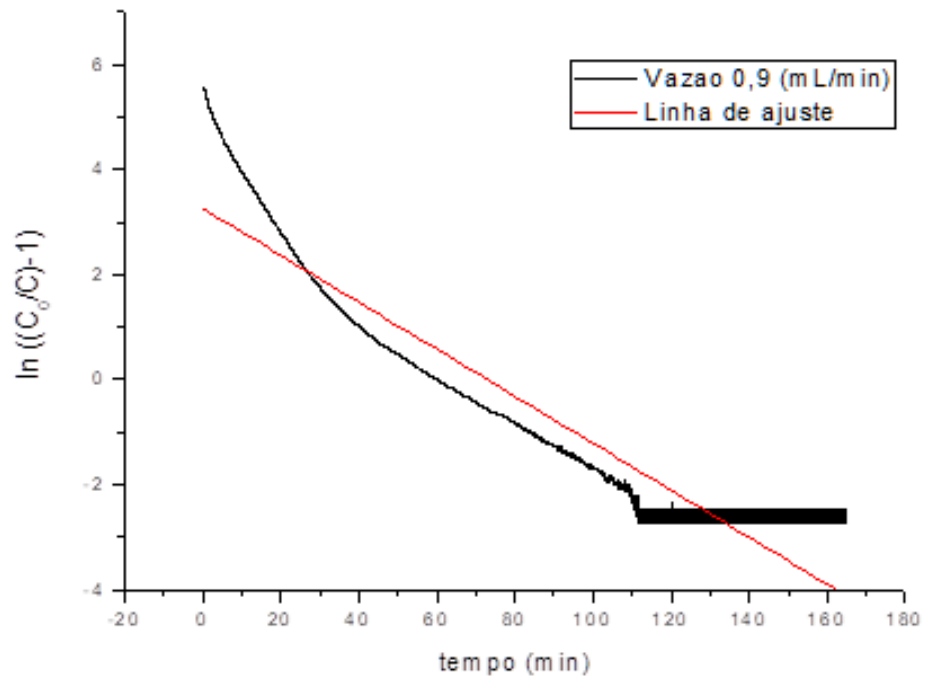
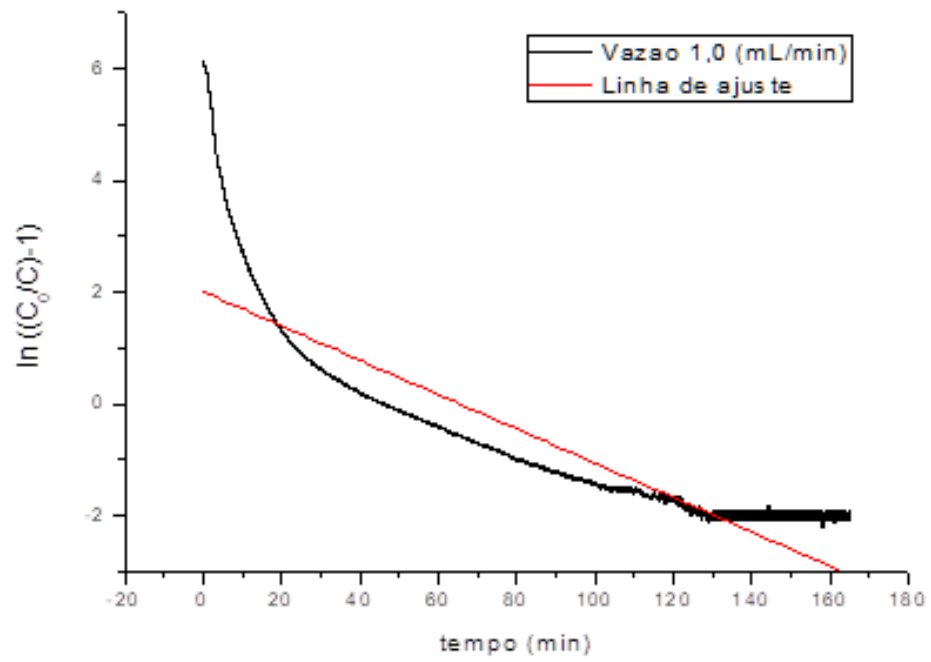


Figura 12: Modelo de Thomas para as vazões. Contínua.

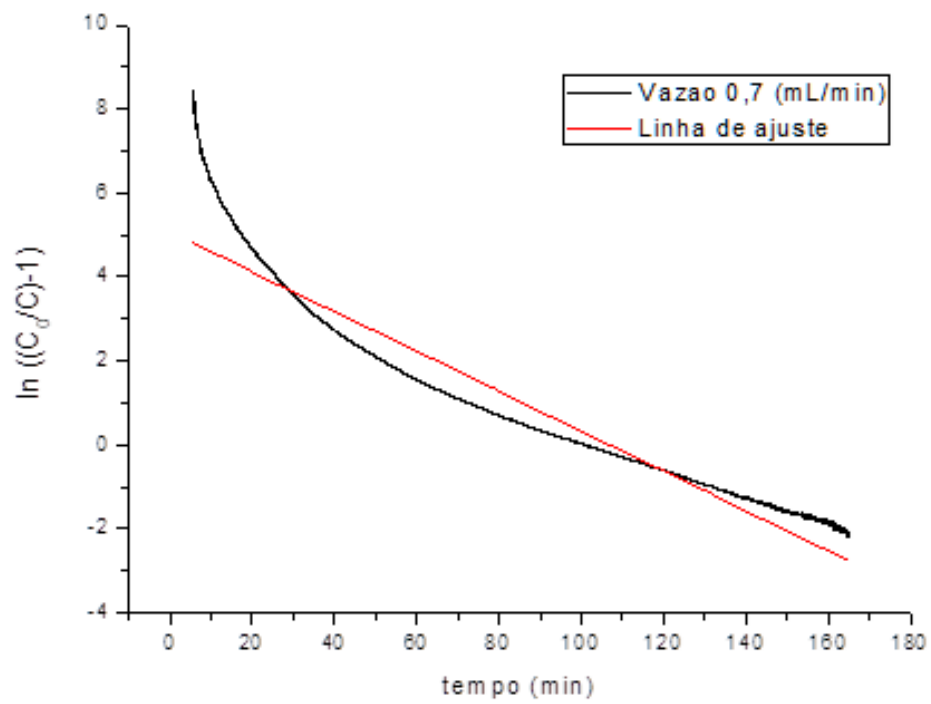
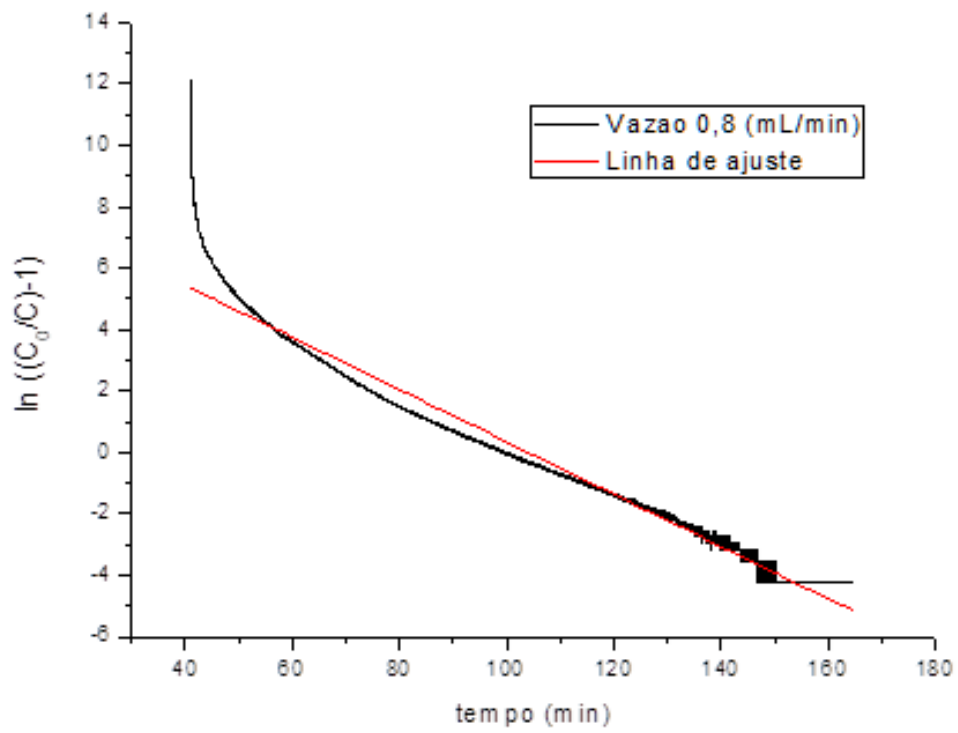


Figura 12: Modelo de Thomas para as vazões. Contínua.

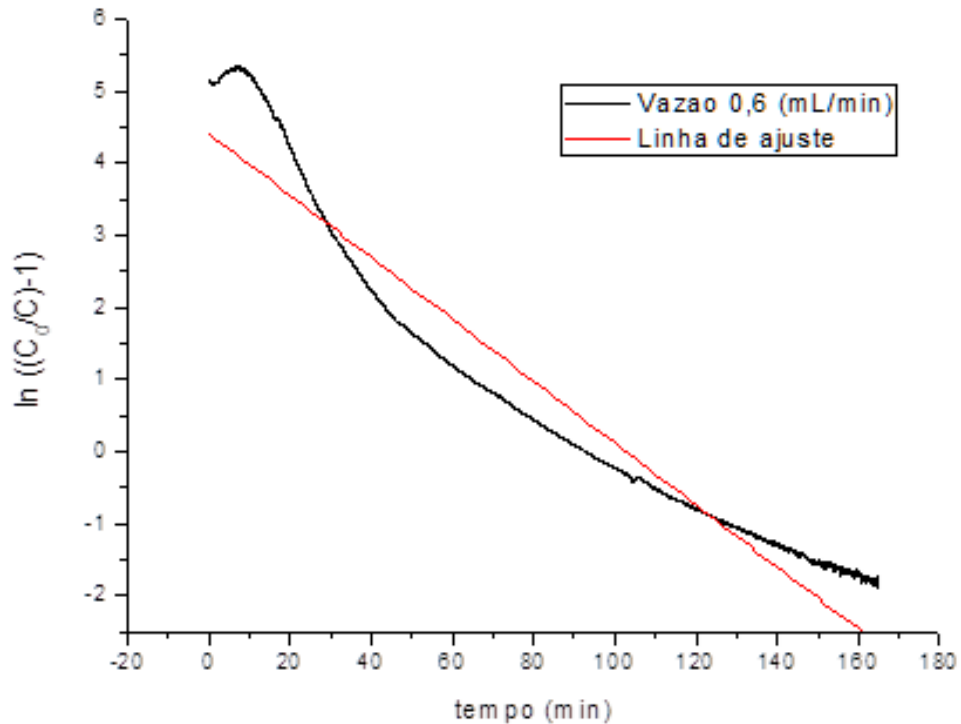


Figura 12: Modelo de Thomas para as vazões. Conclusão.

Fonte: Autoria própria (2018)

Na tabela 5 estão expostos os dados. Observa-se que a vazão  $0,8 \text{ mL min}^{-1}$  se ajustou melhor ao modelo de Thomas. As vazões  $0,9$ ,  $0,7$  e  $0,6 \text{ mL min}^{-1}$  tiveram ajustes significativos, entretanto a vazão  $1,0 \text{ mL min}^{-1}$  teve ajuste insatisfatório.

A vazão  $0,8 \text{ mL min}^{-1}$  apresenta maior valor para a constante de Thomas ( $K_{th}$ ), essa por sua vez é a velocidade de transferência de massa das moléculas de azul de metileno para superfície do C.A. O fato de um maior valor de constante indica que o tempo necessário para saturar a coluna é maior em relação as vazões cuja constante é menor. (CARPINÉ, 2011).



Tabela 5: Modelo de Thomas

Equação					
Vazão (mL min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	-a	b	K <sub>th</sub> (mL min <sup>-1</sup> mg <sup>-1</sup> )	qth (mg g <sup>-1</sup> )
0,6	0,92	4,41 ± 0,01	0,043 ± 0,001	0,00086	615,34
0,7	0,92	5,08 ± 0,01	0,047 ± 0,001	1,1	648,51
0,8	0,97	8,85 ± 0,02	0,085 ± 0,001	2,27	623,78
0,9	0,90	3,26 ± 0,01	0,045 ± 0,001	1,35	434,67
1,0	0,78	2,01 ± 0,01	0,031 ± 0,001	1,03	390,29

Fonte: Autoria própria (2018).

Em ambos os modelos estudados a vazão 0,8 apresentou o maior valor de constante de cinética química, logo o processo de transferência de massa é mais eficiente, o tornando-a a vazão ideal do estudo. Os estudos que serão apresentado posteriormente foram todos realizados utilizando a vazão 0,8 mL min<sup>-1</sup>. (CARPINÉ, 2011).

### 6.3 CINÉTICA QUÍMICA

Os dados experimentais utilizados para o desenvolvimento da cinética química são os mesmo utilizado para modelagem matemática. Entretanto para o desenvolvimento da cinética química será utilizado os dados da vazão 0,8 mL min<sup>-1</sup>. A figura 13 demonstra o ajuste dos dados experimentais para o modelo de pseudo-primeira ordem. Os dados experimentais não satisfaz o modelo, pois apresenta um R<sup>2</sup> baixa (aproximadamente 0,69).

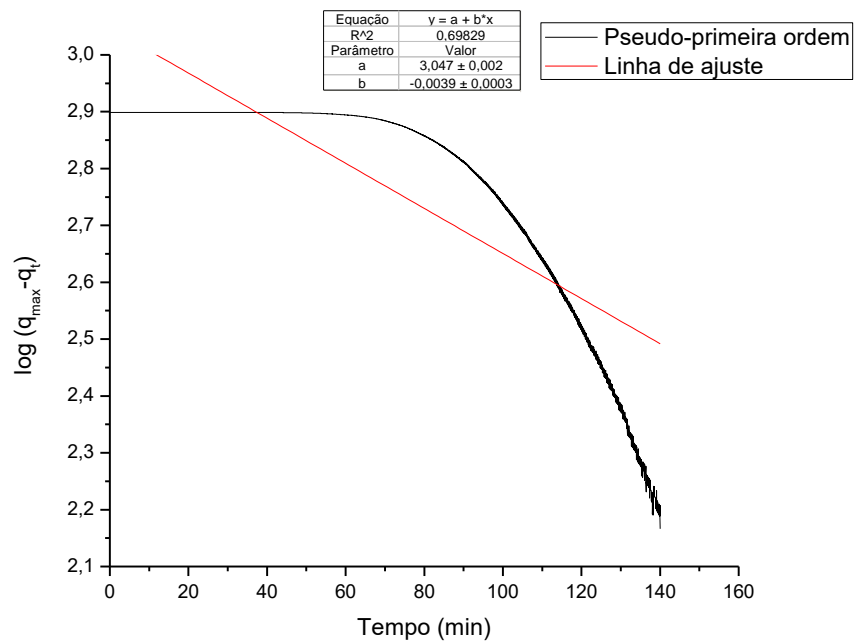


Figura 13: Pseudo-primeira ordem

Fonte: Autoria própria (2018).

O modelo de pseudo-segunda ordem está representado na figura 14. Os dados experimentais não se ajustou ao modelo, tendo R<sup>2</sup> de aproximadamente 0,02.

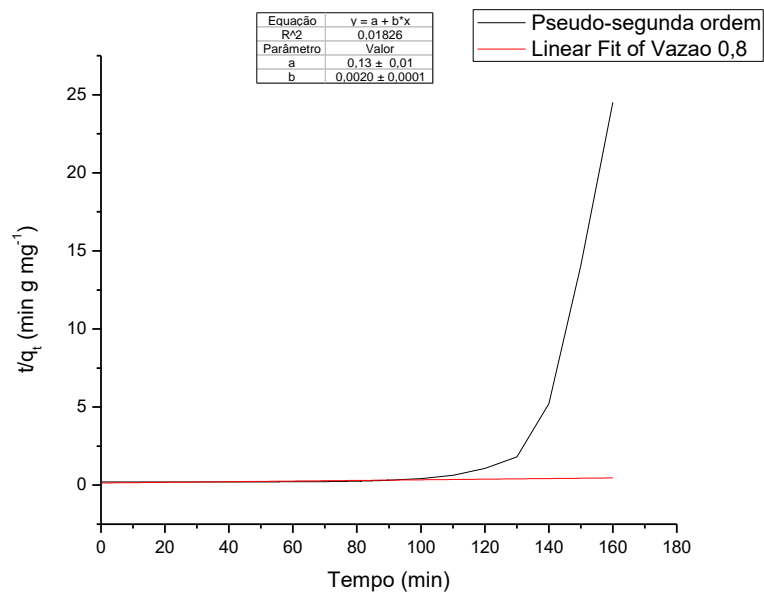


Figura 14: Pseudo-segunda ordem

Fonte: Autoria própria (2018).

O modelo de intra partícula está representado na figura 15. O modelo se ajustou aos dados experimentais tendo um  $R^2$  satisfatório de aproximadamente 0,98.

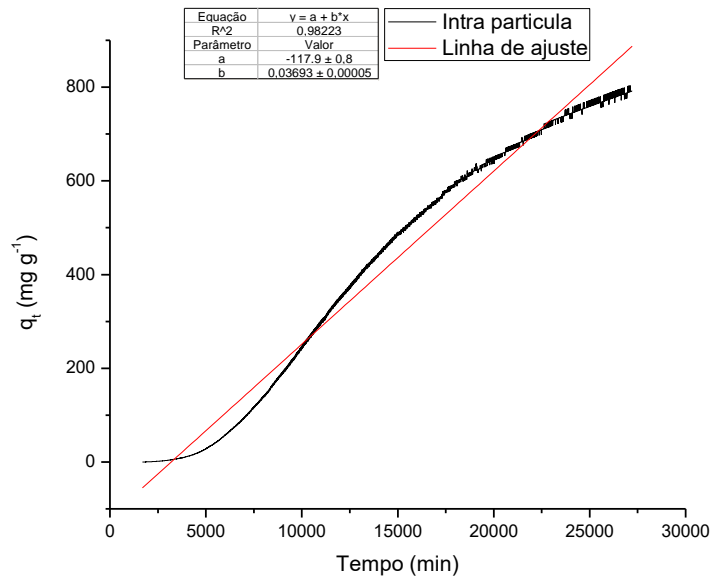


Figura 15: Intra partícula

Fonte: Autoria própria (2018).

Na tabela 6 estão expostos os cálculos dos parâmetros do modelo intra partícula. Os parâmetros foram cálculos utilizando o coeficiente angular e linear gerado pela linearização do gráfico.

Tabela 6: Cinética difusão intra partícula

Equação		$Y = a + bx$			
Vazão	$R^2$	$a$	$b$	$l$	$k_{pi}$ (g mg <sup>-1</sup> h <sup>-2</sup> )
0,8	0,98	-117,9 ± 0,8	0,0369 ± 0,0005	-117,9	0,0369

Fonte: Autoria própria (2018)

O parâmetro  $l$  é a constante de integração do modelo,  $k_{pi}$  é a constante de cinética química, o valor da constante se aproximada do valor da constante de Thomas expressada na seção acima.

## 6.4 ISOTERMAS

Os processos de adsorção são frequentemente descritos por uma isoterma de adsorção. Para possibilitar os estudos das interações do sistema varia-se a concentração, mantendo-se a temperatura constante, pois está influencia diretamente na energia livre de Gibbs e na entropia do sistema. Avaliou-se as concentrações de 10, 20, 30, 40 e 50 mg L<sup>-1</sup> mantendo a vazão 0,8 mL min<sup>-1</sup> e temperatura 20°C. (LIU et al., 2015) e (WANG et al., 2013).

Na literatura existe um grande número de teorias sobre o processo de adsorção, para cada teoria existe uma equação matemática possível linearização. O coeficiente de correlação ( $R^2$ ) define o quanto os dados experimentais estão ajustados ao modelo teórico, desta forma o presente trabalho realizou-se um levantamento bibliográfico dos modelos para isotermas afim de determinar melhor ajuste aos dados experimentais, inicialmente utilizando modelos mais simples como descrito na secção 4.4. (FOO e HAMEED, 2010).

O desenvolvimento do levantamento bibliográfico está exposto na tabela 7, este consta com as nomenclaturas das isotermas, suas equações, a forma linearizada e o coeficiente de correlação.

Tabela 7: Modelagem de isoterma

Isoterma	Equação	Equação linearizada	Gráfico	R2
Langmuir	$q_{95\%} = \frac{q_{max} K_L C_0}{1 + K_L C_0}$	$\frac{C_0}{q_{95\%}} = \frac{1}{K_L q_{max}} + \frac{C_0}{q_{max}}$	$\frac{C_0}{q_{max}}$ vs $C_0$	0,91
Freundlich	$q_{95\%} = K_F C_0^{1/n}$	$\log(q_{95\%}) = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_0$	$\log q_{95\%}$ vs $\log C_0$	0,75
Dubinin-Radushkevich	$q_{95\%} = (q_s)^{(-K_{ad} \varepsilon^2)}$	$\ln(q_{95\%}) = \ln(q_s) - K_{ad} \varepsilon^2$	$\ln(q_{95\%})$ vs $\varepsilon^2$	0,66
Temkin	$q_{95\%} = \frac{RT}{b_T} \ln A_T C_0$	$q_{95\%} = \frac{RT}{b_T} \ln A_T + \left(\frac{RT}{b_T}\right) \ln C_0$	$q_{95\%}$ vs $\ln C_0$	0,79
Flory-Huggins	$\frac{\theta}{C_0} = K_{FH} (1 - \theta)^{n_{FH}}$	$\log\left(\frac{\theta}{C_0}\right) = \log(K_{FH}) + n_{FH} \log(1 - \theta)$	$\log\left(\frac{\theta}{C_0}\right)$ vs $\log(1 - \theta)$	0,98
Hill	$q_{95\%} = \frac{q_{sH} C_e^n H}{K_D + C_e^n H}$	$\log\left(\frac{q_{95\%}}{q_{sH} - q_{95\%}}\right) = n_H \log(C_0) - \log(K_D)$	$\log\left(\frac{q_e}{q_{sH} - q_e}\right)$ vs $\log(C_0)$	0,8
Redlich-Peterson	$q_{95\%} = \frac{K_R C_0}{1 + a_R C_e^g}$	$\ln\left(K_R \frac{C_0}{q_{95\%}} - 1\right) = g \ln(C_0) + \ln(a_R)$	$\ln\left(K_R \frac{C_0}{q_{95\%}} - 1\right)$ vs $\ln(C_0)$	0,98
Sips	$q_{95\%} = \frac{K_s C_0^{n_s}}{1 + q_{max} C_0^{n_s}}$	$n_s \ln(C_0) = -\ln\left(\frac{K_s}{q_{95\%}}\right) + \ln(q_{max})$	$\ln\left(\frac{K_s}{q_{95\%}}\right)$ vs $\ln(C_0)$	0,68

Fonte: Autoria própria (2018).

Os modelos de Langmuir, Flory-Huggins e Redlich-Peterson se ajustaram aos dados experimentais. A isoterma de Flory-Huggins e de Redlich-Peterson apresentaram os maiores coeficiente de correlação. Essas isotermas tem em comum a superfície heterogênea do carvão.

A figura 16 representa os gráficos dos modelos de isotermas citado na tabela 7.

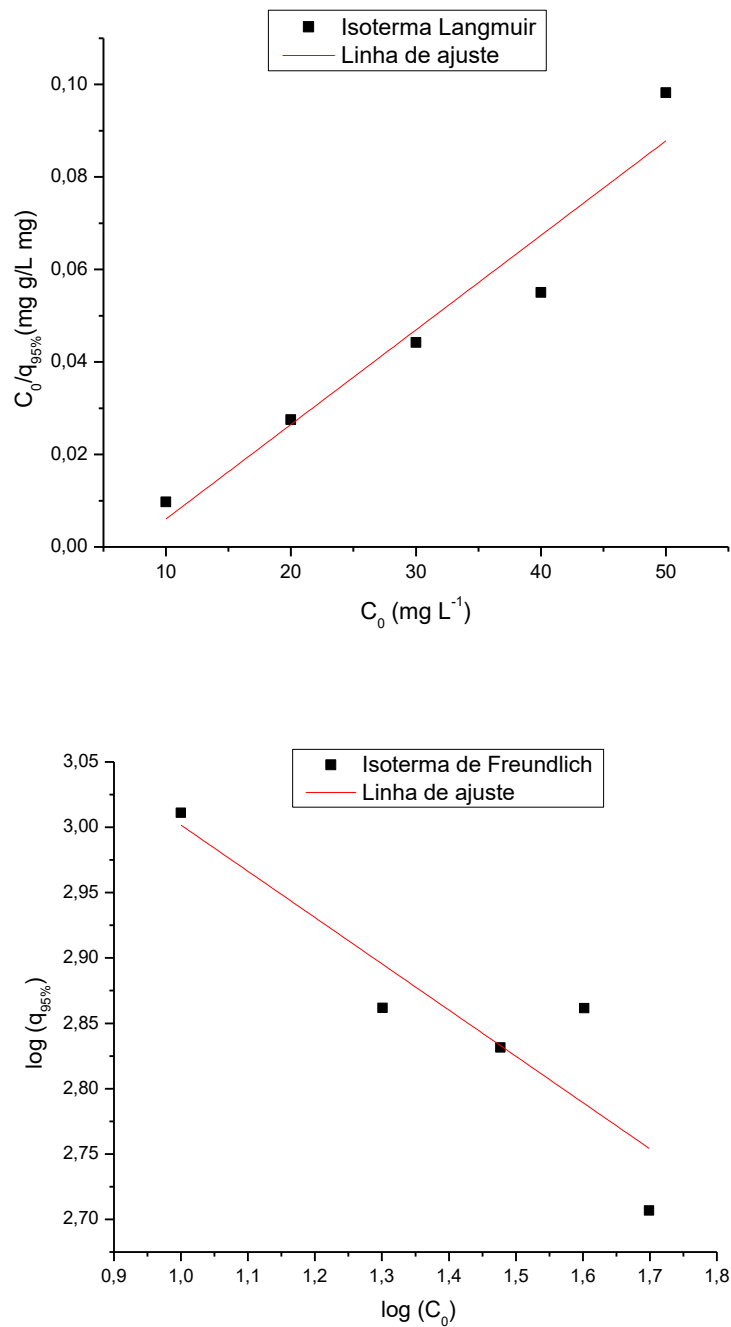


Figura 16: Modelos de isotermas. Contínua

Fonte: Autoria própria (2018).

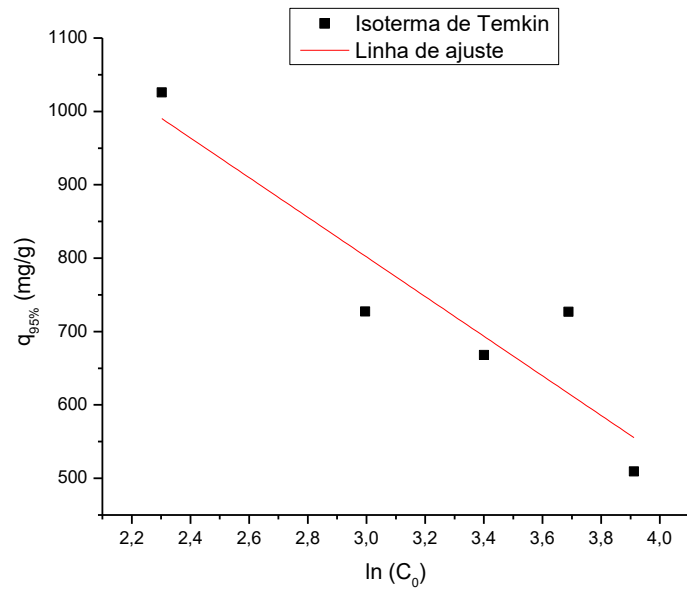
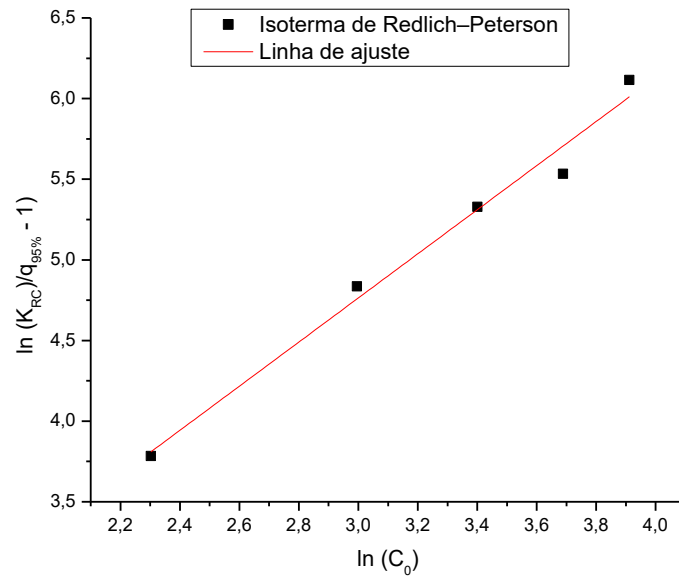


Figura 16: Modelos de isotermas. Contínua

Fonte: Autoria própria (2018).

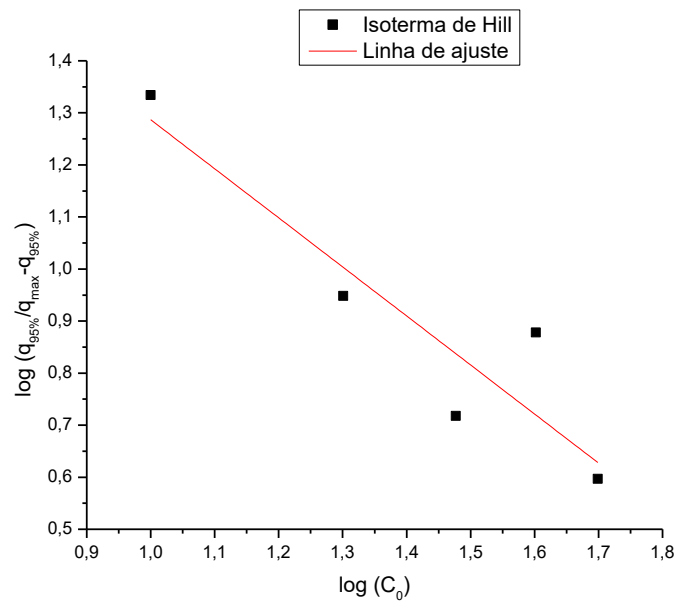
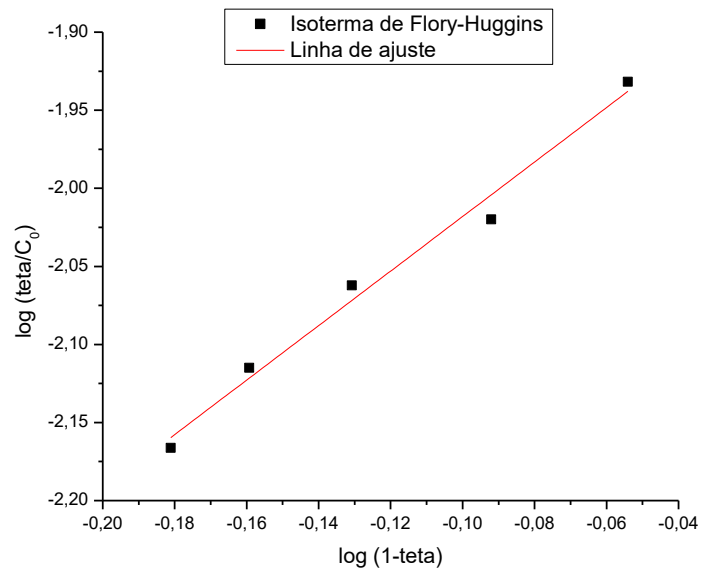


Figura 16: Modelos de isotermas. Contínua

Fonte: Autoria própria (2018).



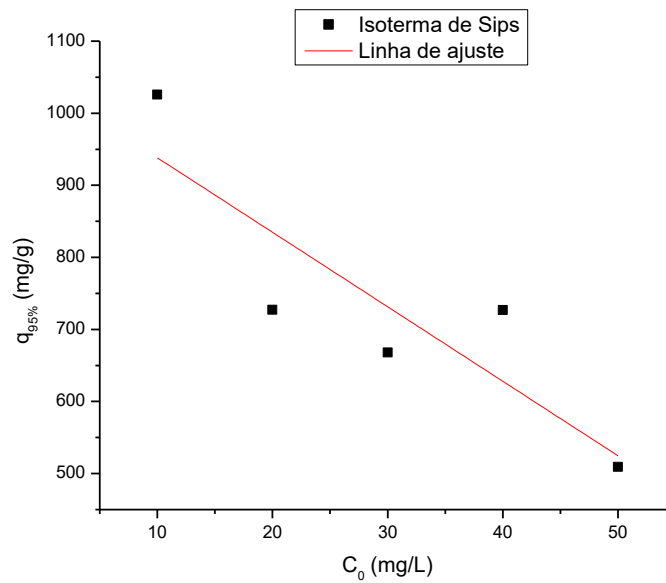


Figura 16: Modelos de isotermas. Conclusão

Fonte: Autoria própria (2018).

Na tabela 8 estão expostos os dados obtidos dos gráficos, a equação de ajuste utilizado é a da reta ( $y = a + bx$ ), foram utilizado os valores dos coeficiente linear e coeficiente angular para calcular as constantes de cada modelo. Alguns modelos não apresentam ajuste satisfatório aos dados experimentais, desta forma os valores de capacidade de adsorção ou constante pode ser discrepantes dos valores previstos.

Tabela 8: Dados dos modelos de isotermas

	$a$	$b$	$K_L$ (L mg <sup>-1</sup> )	$q_{\max}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$R^2$
Langmuir tipo 1	-0,01 ± 0,01	0,0020 ± 0,0003	0,2	500	0,91
	$a$	$b$	$K_F$ (mg g <sup>-1</sup> )	$N$ (adimensional)	$R^2$
Freundlich	3,3 ± 0,1	0,35 ± 0,09	0,000501	-2,85	0,75
	$a$	$b$	$K_{ad}$ (mol <sup>2</sup> kJ <sup>-2</sup> )	$q_{\max}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$R^2$
Dubinin-Radushkivich	6,40 ± 0,08	0,000009 ± 0,000003	0,000009	601,84	0,66
	$a$	$b$	$b_T$ (J)	$A_T$ (L g <sup>-1</sup> )	$R^2$
Temkin	1612 ± 223	-270 ± 67	9,18	0,0025	0,79
	$a$	$b$	$K_{FH}$ (L g <sup>-1</sup> )	$n_{FH}$ (adimensional)	$R^2$
Flory-Huggins	-1,84 ± 0,02	-1,7 ± 0,1	69,18	1,7	0,98
	$a$	$b$	$K_d$ (adimensional)	$n_H$ (adimensional)	$R^2$
Hill	2,3 ± 0,3	-0,9 ± 0,2	0,005	-0,9	0,8
	$a$	$b$	$g$ (adimensional)	$a_R$ (L/g)	$R^2$
Redlich-Peterson	1,37 ± 0,09	0,7 ± 0,3	0,7	3,93	0,98
	$a$	$b$	$k_S$ (mg/L) <sup>-1/ns</sup>	$q_{\max}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$R^2$
Sips	1041 ± 110	-10 ± 3	0,0096	1041	0,68

Fonte: Aatoria própria (2018).

## 6.5 ENERGIA DE ATIVAÇÃO E PARÂMETROS TERMODINÂMICOS

Os dados experimentais estão expostos na figura 17 abaixo.

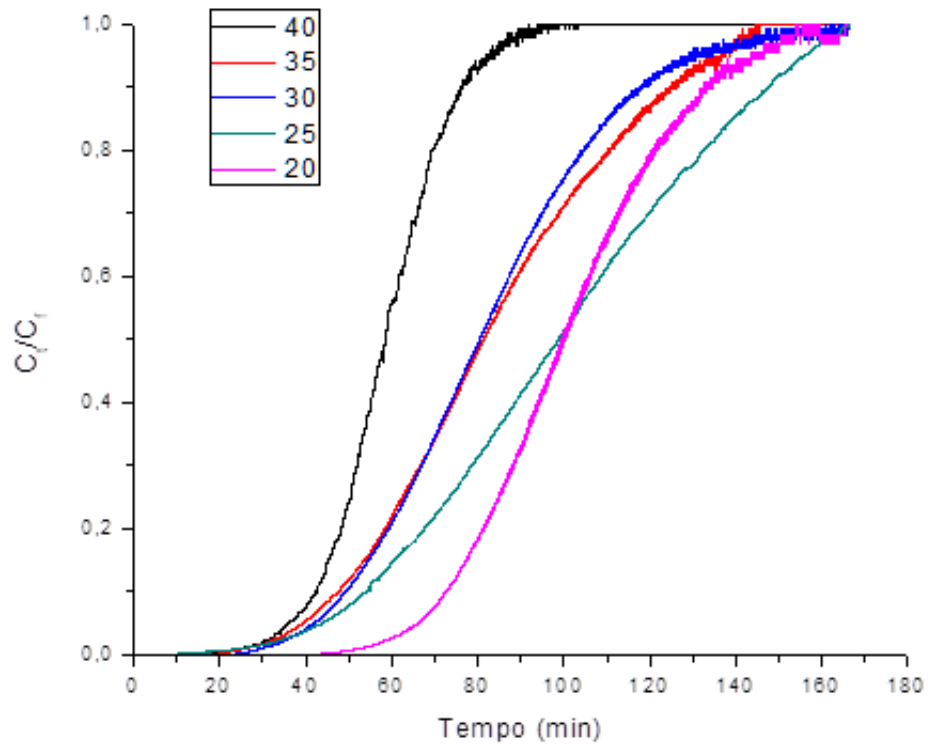


Figura 17: Curva dos parâmetros termodinâmicos

Fonte: Autoria própria (2018).

Partindo dos dados experimentais utilizou-se a equação 37 para plotar o gráfico da figura 18 ( $\ln(\beta)$  vs  $1/T$ ), com objetivo de determinar a energia de ativação.

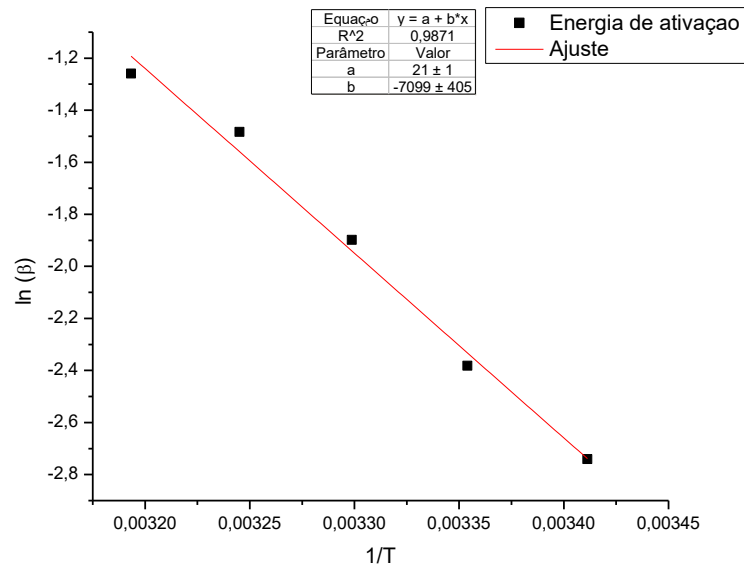


Figura 18: Energia de ativação

Fonte: Autoria própria (2018).

Na tabela 9 estão expostos os resultados. A energia de ativação calculado utilizando o coeficiente angular. O valor da energia de ativação demonstra um processo de adsorção física.

Tabela 9: Energia de ativação

B (°C/min)	$\ln \beta$	T (K)	$1/T$ (K <sup>-1</sup> )	b (coeficiente angular)	Energia de ativação (J/mol)
0,0645	-2,74084	293,15	0,003411223		
0,0923	-2,38239	298,15	0,003354016		
0,1498	-1,89837	303,15	0,003298697	-7099	-56103
0,2269	-1,48323	308,15	0,003245173		
0,2838	-1,25931	313,15	0,003193358		

Autoria própria (2018).

A energia de ativação negativa significa que o processo de adsorção abaixa com o aumento da temperatura. Para determinar os parâmetros termodinâmicos plotou-se o gráfico utilizando a equação 40 ( $\ln K_d$  vs  $1/T$ ), a constante  $K_d$  é calculada utilizando a equação 41. O gráfico dos parâmetros estão exposto na figura 19.

VENKATESH, RAVI e TEWARI, 2013), (SANTOS, CAROLINA e MORAIS, 2015) e (OTERO, et al., 2008).

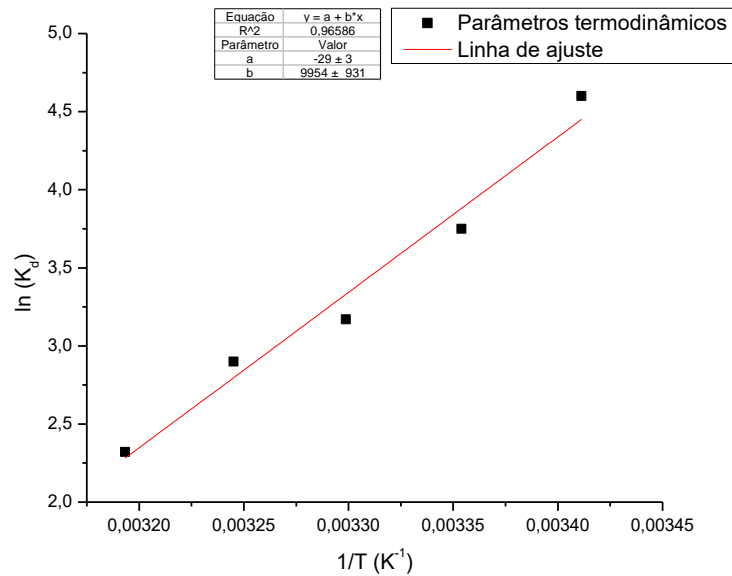


Figura 19: Parâmetros termodinâmicos

Fonte: Autoria própria (2018).

O modelo se ajustou aos dados experimentais tendo um  $R^2$  satisfatório. A tabela 10 demonstra os parâmetros termodinâmicos que foram calculados utilizando o coeficiente angular e linear. A energia livre de Gibbs foi calculada utilizando a equação 38. VENKATESH, RAVI e TEWARI, 2013), (SANTOS, CAROLINA e MORAIS, 2015) e (OTERO, et al., 2008).

Tabela 10: Dados termodinâmicos

Temperatura (K)	ln (Kd)	$\Delta G$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )
293,15	4,62	-11,26		
298,15	3,75	-9,29		
303,15	3,17	-7,99	-82,76	-241,11
308,15	2,90	-7,43		
313,15	2,32	-6,40		

Fonte: Autoria própria (2018).

A energia de Gibbs aumenta com o aumento da temperatura, tornando o processo menos espontâneo. A entalpia de adsorção é exotérmica, ou seja, ocorre a liberação de calor. A entropia negativa sugere que o processo de adsorção é dirigido por entalpia e também implica uma diminuição da desordem na interface sólido-líquido durante o processo de adsorção, fazendo com que os íons ou moléculas de adsorbato escapem da fase sólida para a fase líquida. VENKATESH, RAVI e TEWARI, 2013), (SANTOS, CAROLINA e MORAIS, 2015) e (OTERO, et al., 2008).

## 7. CONCLUSÃO

Este estudo apresentou diversos experimentos para analisar a adsorção dinâmica de azul de metileno utilizando um sistema de micro coluna de leito fixo de C.A de borra de café com ativante KOH e tratamento térmico posterior. A partir de uma análise dos resultados obtidos e da técnica ANOVA, conclui-se que, a vazão  $0,8 \text{ mL min}^{-1}$  é a mais adequada ao processo de adsorção. A modelagem matemática do sistema segue o modelo de Thomas apresentando um bom ajuste para os dados experimentais obtidos. As isotermas demonstrou-se que os dados experimentais se ajustou melhor aos modelos de Redlich-Peterson e Flory-Huggins, estes consideram que um sítio ativo tem capacidade de acomodar mais de uma molécula. Os parâmetros termodinâmicos demonstram que o processo de adsorção segue uma interação exotérmica e o processo é espontâneo. A cinética de adsorção ao longo de todo o processo teve um bom ajuste na modelagem cinética intra-partícula. Quanto ao desempenho do leito fixo, os resultados obtidos mostram uma capacidade de adsorção de  $623,78 \text{ mg g}^{-1}$  na vazão  $0,8 \text{ mL min}^{-1}$ . Tornando um projeto piloto viável.

## 8. REFERÊNCIAS

AHMAD, A.a.; HAMEED, B.h.. Fixed-bed adsorption of reactive azo dye onto granular activated carbon prepared from waste. **Journal Of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 175, n. 1-3, p.298-303, mar. 2010. Elsevier BV.

A SÁENZ-ALANÍS, Carina et al. Phenol and methylene blue adsorption on heat-treated activated carbon: Characterization, kinetics, and equilibrium studies. **Adsorption Science & Technology**, [s.l.], v. 35, n. 9-10, p.789-805, 25 jan. 2017. SAGE Publications.

ALCARAZ, Lorena et al. Preparation and characterization of activated carbons from winemaking wastes and their adsorption of methylene blue. **Adsorption Science & Technology**, [s.l.], p.535-542, 17 abr. 2018. SAGE Publications.

Alfredo, A. P. C. et al. Adsorção de Azul de Metileno em Casca de Batata Utilizando Sistemas em Batelada e Coluna de Leito Fixo. **Revista Virtual de Química**, Apucarana, v. 7, n. 6, p.1909-1920, jul. 2015.

ATTARD, Phil. The second entropy: a general theory for non-equilibrium thermodynamics and statistical mechanics. **Annual Reports Section**, [s.l.], v. 105, p.63-173, 03 abr. 2009. Royal Society of Chemistry (RSC).

ATTARD, Phil. Statistical mechanical theory for non-equilibrium systems. IX. Stochastic molecular dynamics. **The Journal Of Chemical Physics**, [s.l.], v. 130, n. 19, p.194113-194124, 21 maio 2009. AIP Publishing.

ATKINS, Peter; PAULA, Julio. Físico-química. 9. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2012. vol. 2.

ARAUJO, Fabiana Valéria da Fonseca; YOKOYAMA, Lídia. REMOÇÃO DE COR EM SOLUÇÕES DE CORANTES REATIVOS POR OXIDAÇÃO COM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV. **Química Nova**, Rio de Janeiro, v. 29, n. 1, p.11-14, jan. 2006.

BOLIGON, Jacqueline. **PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DA BORRA DE CAFÉ SOLÚVEL**. 2015. 86 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado Profissional em Tecnologia de Alimentos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2015.



BOEHM, H. P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon*, v. 32, n. 5, p. 759-769, 1994.

BOUKHEMKHEM, Ali; RIDA, Kamel. Improvement adsorption capacity of methylene blue onto modified Tamazert kaolin. **Adsorption Science & Technology**, [s.l.], v. 35, n. 9-10, p.753-773, 25 jan. 2017. SAGE Publications.

BRUM, Sarah Silva et al. PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO PRODUZIDO A PARTIR DE RESÍDUOS DO BENEFICIAMENTO DO CAFÉ. **Química Nova**, Minas Gerais, v. 31, n. 5, p.1048-1052, nov. 07.

B.H. Hameed, A.L. Ahmad, K.N.A. Latiff, Adsorption of basic dye (methylene blue) onto activated carbon prepared from rattan sawdust, *Dyes and Pigments* 75 (2007) 143e149.

CARPINÉ, Danielle. **RECUPERAÇÃO DO AROMA ÁLCOOL FENILETÍLICO POR ADSORÇÃO EM BATELADA E EM COLUNA**. 2011. 115 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado Tecnologia em Alimentos, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

CHEN, Long-wu; CHEN, Jian-hai; ZHOU, Nai Fu. Entropy of adsorption of mixed surfactants from solutions onto the air/water interface. **Journal Of The Chemical Society, Faraday Transactions**, [s.l.], v. 91, n. 21, p.3873-3879, jan. 1995. Royal Society of Chemistry (RSC).

CHURAEV, Nikolai V. Surface forces and physicochemistry of surface phenomena. **Russian Chemical Reviews**, [s.l.], v. 73, n. 1, p.25-36, 31 jan. 2004. Turpion-Moscow Limited.

CLAUDINO, Andréia. **PREPARAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DE TURFA E SUA UTILIZAÇÃO NA REMOÇÃO DE POLUENTES**. 2003. 101 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestre em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

Domiciano, J. B., Juraltis K. R., "Introdução ao laboratório de Física Experimental", Departamento de Física, Universidade Estadual de Londrina, 2003.

DOTTO, Guilherme Luiz et al. REMOÇÃO DOS CORANTES AZUL BRILHANTE, AMARELO CREPÚSCULO E AMARELO TARTRAZINA DE SOLUÇÕES AQUOSAS UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO, TERRA ATIVADA, TERRA DIATOMÁCEA, QUITINA E QUITOSANA: ESTUDOS DE EQUILÍBRIO E

TERMODINÂMICA. **Química Nova**, Rio de Janeiro, v. 34, n. 7, p.1193-1199, fev. 2011.

D. J. Evans and G. P. Morriss, *Statistical Mechanics of Nonequilibrium Liquids*, Academic, London, 1990.

FERREIRA, Anabela Dias. **Influência da borra de café no crescimento e nas propriedades químicas e biológicas de plantas de alface (*Lactuca sativa* L.)**. 2011. 115 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestre em Qualidade e Segurança Alimentar, Instituto Politécnico de Bragança, Bragança, 2011.

FIGUEIREDO, Rodrigo dos Santos. **Estudo da adsorção de manganês em batelada e coluna de leito fixo utilizando zeólita sintética**. 2014. 85 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Materiais, Universidade Estadual de Minas Gerais, Ouro Preto, 2014.

FOO, K.y.; HAMEED, B.h.. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 156, n. 1, p.2-10, 1 jan. 2010. Elsevier BV.

FOURNEL, Line et al. Modeling breakthrough curves of volatile organic compounds on activated carbon fibers. **Adsorption**, [s.l.], v. 16, n. 3, p.147-153, 10 fev. 2010. Springer Nature.

GIFFHORN, Hélcio. Azul de metileno. **Revista Brasileira de Cirurgia Cardiovascular**, [s.l.], v. 24, n. 4, p.594-596, dez. 2009. FapUNIFESP (SciELO).

GOMES, Pedro Barroso. **Caracterização de materiais: uma abordagem das possibilidades de algumas técnicas instrumentais**. 2015. 35 f. TCC (Graduação) - Curso de Química, Universidade Federal de São João Del-rei, São João Del-rei, 2015.

GUEVARA-CARRION, Gabriela; VRABEC, Jadran; HASSE, Hans. Prediction of self-diffusion coefficient and shear viscosity of water and its binary mixtures with methanol and ethanol by molecular simulation. **The Journal Of Chemical Physics**, [s.l.], v. 134, n. 7, p.074508-074523, 21 fev. 2011. AIP Publishing.

GÜNAY, Ahmet; ARSLANKAYA, Ertan; TOSUN, İsmail. Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: Adsorption equilibrium and kinetics. **Journal Of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 146, n. 1-2, p.362-371, jul. 2007. Elsevier BV.

HAO, Tian. Analogous viscosity equations of granular powders based on Eyring's rate process theory and free volume concept. **Rsc Advances**, [s.l.], v. 5, n. 115, p.95318-95333, 2015. Royal Society of Chemistry (RSC).

JEDYNAK, K; REPELEWICZ, M. Adsorption of methylene blue and malachite green on micro-mesoporous carbon materials. **Adsorption Science & Technology**, [s.l.], v. 35, n. 5-6, p.499-506, 15 mar. 2017. SAGE Publications.

JOSÉ, Abel Rebouças São et al. Marcha de absorção de nutrientes em anonáceas. **Revista Brasileira de Fruticultura**, [s.l.], v. 36, n. 1, p.176-183, 2014. FapUNIFESP (Scielo).

KHAJEH, Mostafa; SARAFRAZ-YAZDI, Ali; NATAVAN, Zahra Bameri. Combination of artificial neural network and genetic algorithm method for modeling of methylene blue adsorption onto wood sawdust from water samples. **Toxicology And Industrial Health**, [s.l.], v. 32, n. 3, p.437-446, 23 out. 2013. SAGE Publications.

LIMA, Lorena Cristina da Cruz. **Isotermas de adsorção no estudo do comportamento de cobre e chumbo em solos originais e tratados para remoção de matéria orgânica**. 2013. 80 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2013

LOPES, Wilson Araújo; FASCIO, Miguel. ESQUEMA PARA INTERPRETAÇÃO DE ESPECTROS DE SUBSTÂNCIAS ORGÂNICAS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO. **Química Nova**, Salvador, v. 27, n. 4, p.670-673, maio 2004.

MONTGOMERY, Douglas C.; RUNGER, George C. Estatística Aplicada e Probabilidade para Engenheiros. LTC: Rio de Janeiro, 2003.

MOLETTA, Nathalia Rodrigues. **CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO PRODUZIDO A PARTIR DE BIOMASSA AMILÁCEA**. 2011. 62 f. TCC (Graduação) - Curso de Curso Superior de Tecnologia em Processos Ambientais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

PAŘEZ, Stanislav; PŘEDOTA, Milan. Determination of the distance-dependent viscosity of mixtures in parallel slabs using non-equilibrium molecular dynamics. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [s.l.], v. 14, n. 10, p.3640-3651, jan. 2012. Royal Society of Chemistry (RSC).

MEMON, Anam Ali et al. Facile fabrication of activated charcoal decorated functionalized multi-walled carbon nanotube electro-catalyst for high performance quasi-solid state dye-sensitized solar cells. **Electrochimica Acta**, [s.l.], v. 234, p.53-62, abr. 2017. Elsevier BV.

INGLEZAKIS, V.j.; GRIGOROPOULOU, Helen. Effects of operating conditions on the removal of heavy metals by zeolite in fixed bed reactors. **Journal Of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 112, n. 1-2, p.37-43, ago. 2004. Elsevier BV.

IVETIC, Darjana; SRDIC, Vladimir; ANTOV, Mirjana. Immobilization of  $\beta$ -glucosidase onto mesoporous silica support: Physical adsorption and covalent binding of enzyme. **Journal Of The Serbian Chemical Society**, [s.l.], v. 79, n. 5, p.533-543, 2014. National Library of Serbia.

SATO, S.; YOSHIHARA, K.; MORIYAMA, K.; MACHIDA, M.; TATSUMOTO, H. Influence of activated carbon surface acidity on adsorption of heavy metal ions and aromatics from aqueous solution. *Applied Surface Science*, 253, 8554–8559, 2007.

SANTOS, Elba Gomes dos; ALSINA, Odelsia L. Sánchez de; SILVA, Flávio L. Honorato da. Petroleum Wastewater Purification by Biomass Adsorption: Dynamics and Performance of a Fixed Bed Column. **Adsorption Science & Technology**, [s.l.], v. 25, n. 5, p.273-283, jun. 2007. SAGE Publications.

SHARMA, Sunanda; TIWARI, Dp; PANT, Kk. Model-fitting approach for methylene blue dye adsorption on Camelina and Sapindus seeds-derived adsorbents. **Adsorption Science & Technology**, [s.l.], v. 34, n. 9-10, p.565-580, 22 nov. 2016. SAGE Publications.

STYLIANOU, Marinos A. et al. Use of natural clinoptilolite for the removal of lead, copper and zinc in fixed bed column. **Journal Of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 143, n. 1-2, p.575-581, maio 2007. Elsevier BV.

REN, Tie-zhen et al. Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solution by Periodic Mesoporous Titanium Phosphonate Materials. **Adsorption Science & Technology**, [s.l.], v. 31, n. 6, p.535-548, jun. 2013. SAGE Publications.

VASQUES, Andressa Regina. **Caracterização e Aplicação de Adsorvente para Remoção de Corantes de Efluentes Têxteis em Batelada e Colunas de Leito Fixo**. 2008. 153 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestre em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008

VIJAYARAGHAVAN, K et al. Biosorption of nickel(II) ions onto *Sargassum wightii*: Application of two-parameter and three-parameter isotherm models. **Journal Of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 133, n. 1-3, p.304-308, 20 maio 2006. Elsevier BV.

WANG, Xue Song; ZHOU, Ying; JIANG, Yu. Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution by Non-Living Biomass of Marine Algae and Freshwater Macrophyte. **Adsorption Science & Technology**, [s.l.], v. 26, n. 10, p.853-863, dez. 2008. SAGE Publications.

WIBOWO, N.; SETYADHI, L.; WIBOWO, D.; SETIAWAN, J.; ISMADJI, S. Adsorption of benzene and toluene from aqueous solutions onto activated carbon and its acid and heat treated forms: Influence of surface chemistry on adsorption. *Journal of Hazardous Materials*, 146, 237–242, 2007.

WERLANG, E.B.; SCHNEIDER, R.C.S.; RODRIGUEZ, A.L.; NIEDERSBERG, C. Produção de carvão ativado a partir de resíduos vegetais. *Revista Jovens Pesquisadores*, Santa Cruz do Sul, v. 3, n. 1, p. 156-167, 2013