

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Vânia Queiroz da Silva

**AVALIAÇÃO CRÍTICA DE MODELOS MATEMÁTICOS DE ADSORÇÃO EM
BATELADA DE CORANTES EM SOLUÇÃO AQUOSA**

Porto Alegre, RS, Brasil

2020

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**AVALIAÇÃO CRÍTICA DE MODELOS MATEMÁTICOS DE ADSORÇÃO EM
BATELADA DE CORANTES EM SOLUÇÃO AQUOSA**

VÂNIA QUEIROZ DA SILVA

Dissertação de Mestrado apresentada como
requisito parcial para obtenção do título de
Mestre em Engenharia Química.

Orientador:

Dr. Marcio Schwaab

Porto Alegre, RS, Brasil

2020

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A comissão examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação: *Avaliação crítica de modelos matemáticos de adsorção em batelada de corantes em solução aquosa*. Elaborada por Vânia Queiroz da Silva como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Comissão examinadora:

Dr. Oscar William Perez-Lopez

Dr. Pedro Juarez Melo

Dr^a. Caroline Borges Agustini

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por estar comigo em todos os momentos e ser um ponto de refúgio nos momentos difíceis. Por conceder-me saúde, persistência e paciência necessárias para realização deste trabalho. Infinitas são maneiras que Ele tem me abençoado e protegido todos os dias, colocando pessoas boas em minha vida e me dando discernimento para entender que tudo ocorre no tempo Dele.

À minha mãe por ser a grande incentivadora dos meus estudos e por muitas vezes abrir mão de seus sonhos e vontades em função dos meus e das minhas irmãs. À Carol, minha irmã, por sempre me apoiar e cuidar de mim.

À minha tia Rosy, pelo companheirismo, conselhos, por sempre acreditar em meu potencial e me incentivar. À Painho e Mainha, meus grandes amores, por terem me criado, e serem os grandes responsáveis por tudo que sou hoje. Vocês são meu porto seguro, exemplo de humildade, honestidade, força e simplicidade. À toda minha família, sem vocês eu nada seria!

Ao meu orientador, prof. Dr. Marcio Schwaab, pela paciência, pelas inúmeras dúvidas esclarecidas sempre acompanhadas de bom humor e café (não o de baunilha). Por cada susto, piada e conversa que tornaram os dias na pós-graduação longe de casa mais agradáveis e acolhedores, obrigada por tudo.

Agradeço aos meus companheiros de laboratório, Roger, Diego e Daniel pela ajuda, conversas, dúvidas tiradas e pelo companheirismo. Em especial ao Diego e ao Daniel por correrem junto comigo durante a realização dos experimentos cinéticos. Esse trabalho não teria saído sem vocês.

Agradeço a todos os meus amigos de Minas que mesmo longe se fizeram presentes e aos meus novos amigos que além de compartilhar o chimarrão compartilharam comigo diversos momentos de alegria.

Ao PPGEQ da UFRGS por dar a oportunidade de realização deste trabalho. Ao CNPq pelo apoio financeiro.

A todos que de forma direta ou indireta contribuíram para a realização deste trabalho.

Obrigada.

RESUMO

AVALIAÇÃO CRÍTICA DE MODELOS MATEMÁTICOS DE ADSORÇÃO EM BATELADA DE CORANTES EM SOLUÇÃO AQUOSA.

AUTORA: Vânia Queiroz da Silva

ORIENTADOR: Marcio Schwaab

A adsorção é uma técnica amplamente utilizada nos processos de tratamento de águas e efluentes industriais. Entender a cinética deste fenômeno é fundamental para obter informações sobre os mecanismos que ocorrem durante a transferência de massa e avaliar o desempenho de um determinado adsorvente. Vários modelos matemáticos foram desenvolvidos para descrever os processos que ocorrem na adsorção, entretanto, esses modelos são frequentemente empregados para ajustar os dados cinéticos de maneira errônea ou inadequada. Isso ocorre principalmente porque as condições de contorno e/ou iniciais dos modelos não são adequadas para o processo que está sendo avaliado. Com base nessas considerações, o presente trabalho tem como objetivo estimar os coeficientes cinéticos da transferência de massa da adsorção em sistemas sólido-líquido em batelada. Além disso, será realizada uma revisão crítica dos principais modelos utilizados na literatura para estimação e a análise da estimabilidade desses coeficientes. Experimentos de equilíbrio e cinética de adsorção foram realizados com os corantes Verde Rápido, Azul de Metileno e Vermelho Allura utilizando como adsorvente a alumina Pural SB e carvão ativado com duas faixas diferentes de diâmetro (Mesh 14-18 e Mesh 100-200), a revisão crítica foi feita com base em alguns dos modelos presentes na literatura para a estimação dos coeficientes de transferência de massa. A partir dos dados coletados nestes experimentos, estimou-se o coeficiente convectivo pelas metodologias propostas por Furusawa-Smith (1973), Yao-Chen (2015), Mathews-Weber (1976) e modelos fenomenológicos. A difusividade foi determinada utilizando-se os modelos apresentados por Boyd (1947) - Reichenberg (1953), Yao-Chen (2015), Vermeulen (1953) e o modelo fenomenológico. Os parâmetros das metodologias simplificadas foram estimados utilizando o software STATISTICA. Para o modelo fenomenológico a solução foi realizada numericamente por meio da discretização por diferenças finitas e posterior integração do sistema de EDO's resultante com o auxílio da rotina DASSL. A estimação dos parâmetros de transferência de massa foi feita simultaneamente minimizando-se a função objetivo de mínimos quadrados ponderados pelo método do Enxame de Partículas (PSO) associado ao método de Newton. O coeficiente de transferência de massa convectivo calculado pelas metodologias simplificadas apresentou valores finitos na ordem de 10^{-2} e 10^{-3} cm/min, enquanto que utilizando-se o modelo fenomenológico o valor deste parâmetro tendeu ao infinito. A difusividade pelos modelos simplificados apresentou valores bastante próximos aos do modelo fenomenológico. Analisando-se os resultados, verificou-se que a estimação simultânea dos parâmetros de transferência de massa a partir de um modelo teórico baseado em balanços de massa é mais adequada e que os métodos que buscam simplificar a determinação desses coeficientes são extremamente limitados ou possuem hipóteses distantes da realidade.

Palavras-chave: Cinética de adsorção. Modelos de difusão. Modelagem de transferência de massa. Coeficientes de transferência de massa.

ABSTRACT

CRITICAL EVALUATION OF MATHEMATICAL MODELS FROM BATCH ADSORPTION OF DYES IN AQUEOUS SYSTEMS

AUTHOR: Vânia Queiroz da Silva

ADVISOR: Marcio Schwaab

Adsorption is a technique widely used in water and industrial effluent treatment processes. Understanding the kinetics of this phenomenon is fundamental to obtain information about the mechanisms that occur during mass transfer and evaluate the performance of a specific adsorbent. Several mathematical models have been developed to describe the processes that occur in adsorption however, these models are often used to adjust the kinetic data in an erroneous or inappropriate form. This is mainly because the boundary and/or initial conditions of the models are not appropriate for the process being evaluated. Based on these considerations, this study intends to estimate the kinetic coefficients of adsorption mass transfer in solid-liquid batch systems. In addition, a critical review of the main models used in the literature for estimation and analysis of the estimability of these coefficients will be performed. Equilibrium and adsorption kinetics experiments were performed with the colorants Fast Green, Methylene Blue and Allura Red using Pural SB alumina and activated carbon with two different ranges of diameter (Mesh 14-18 and Mesh 100-200) as adsorbent, the critical review was made based on some of the models present in the literature for the estimation of mass transfer coefficients. From the data collected in these experiments, the convective coefficient was estimated using the methodologies proposed by Furusawa-Smith (1973), Yao-Chen (2015), Mathews-Weber (1976) and phenomenological models and the diffusivity using the models presented by Boyd (1947)-Reichenberg (1953), Yao-Chen (2015), Vermeulen (1953) and the phenomenological model. The parameters of the simplified methodologies were estimated using the STATISTICA software. For the phenomenological model the solution was numerically carried out through the discretization by finite differences and subsequent integration of the resulting EDO system with the aid of the DASSL routine. The estimation of the mass transfer parameters was made simultaneously minimizing the objective function of least squares weighted by the method of Particle Swarm Optimization (PSO) associated with the Newton's method. The convective mass transfer coefficient calculated by the simplified methodologies presented finite values in the order of 10^{-2} and 10^{-3} cm/min, while using the phenomenological model the value of this parameter tended to infinity. The diffusivity of the simplified models presented values quite close to those of the phenomenological model. Analyzing the results, it was found that the simultaneous estimation of the mass transfer parameters from a theoretical model based on mass balances is more appropriate and that methods that seek to simplify the determination of these coefficients are extremely limited or have hypotheses distant from reality.

Keywords: Adsorption kinetics. Diffusion models. Mass transfer modeling. Mass transfer coefficients.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Etapas da adsorção.....	21
Figura 2: Comparação da fração de massa adsorvida em função (A) do número de Fourier, (B) da raiz quadrada do Fourier para partículas adsorventes planas usando as abordagens Raiz Quadrada (aproximação) e Banho Infinito (exata) sendo que as linhas pontilhadas representam tempo necessário para um desvio de 1% e de 5%.	36
Figura 3: Comparação da fração de massa adsorvida em função (A) do número de Fourier, (B) da raiz quadrada do Fourier para partículas adsorventes cilíndricas usando as abordagens Raiz Quadrada (aproximada) e Banho Infinito (exata) sendo que as linhas pontilhadas representam tempo necessário para um desvio de 1% e de 5%.	36
Figura 4: Comparação da fração de massa adsorvida em função (A) do número de Fourier, (B) da raiz quadrada do Fourier para partículas adsorventes esféricas usando as abordagens Raiz Quadrada (aproximada) e Banho Infinito (exata) sendo que as linhas pontilhadas representam tempo necessário para um desvio de 1% e de 5%.	36
Figura 5: Comparação do número de Fourier em função da (A) fração de massa adsorvida, (B) erro utilizando as soluções (Equações (1.52), (1.53) e (1.54) para esfera.	41
Figura 6: Comparação do número de Fourier em função da (A) fração de massa adsorvida, (B) erro utilizando diferentes soluções para placa plana.	41
Figura 7: Comparação do número de Fourier em função da (A) fração de massa adsorvida, (B) erro utilizando diferentes soluções para cilindro infinito.	42
Figura 8: Comparação do número de Fourier em função da (A) fração de massa adsorvida, (B) erro utilizando diferentes soluções para esfera usando modelo de Vermeulen (1953).....	44
Figura 9: Estrutura molecular do corante Verde Rápido.....	55
Figura 10: Estrutura molecular do corante Azul de Metileno	56
Figura 11: Estrutura molecular do corante Vermelho Allura.....	56
Figura 12: Etapas do desenvolvimento experimental	57
Figura 13: Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ das amostras e a distribuição de raio dos poros.....	73
Figura 14: Difratoograma do Sasol PURAL®SB	74
Figura 15: Difratoograma do carvão (mesh 100-200).....	75
Figura 16: Difratoograma do carvão (mesh 14-18).....	76
Figura 17: Isoterma do corante Verde Rápido em Pural®SB a 40 °C.....	78

Figura 18: Resíduos para concentração do corante Verde Rápido em Pural®SB a 40 °C	79
Figura 19: Isoterma do corante Vermelho Allura em Carvão ativado (Mesh 100-200) a 30 °C.....	80
Figura 20: Resíduos para concentração do corante Vermelho Allura em Carvão ativado (Mesh 100-200) a 30 °C	81
Figura 21: Isoterma do corante Vermelho Allura em Carvão ativado (Mesh 14-18) a 30 °C.....	83
Figura 22: Resíduos para concentração do corante Vermelho Allura em Carvão ativado (Mesh 14-18) a 30 °C	83
Figura 23: Isoterma do corante Azul de Metileno em Carvão ativado (Mesh 100-200) a 30 °C.....	85
Figura 24: Resíduos para concentração do corante Azul de Metileno em Carvão ativado (Mesh 100-200) a 30 °C	86
Figura 25: Isoterma do corante Azul de Metileno em Carvão ativado (Mesh 14-18) a °C.	87
Figura 26: Resíduos para concentração do corante Azul de Metileno em Carvão ativado (Mesh 14-18) a 30 °C.	88
Figura 27: Gráfico da capacidade adsorvida ao longo do tempo para o Experimentos de 1 a 10 (A-I) (EXP) e ajustados ao modelo fenomenológico com isoterma não linear (FEN).....	97

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Soluções analíticas do modelo de difusão intrapartícula através do método de separação de variáveis ($S_p = 0$ para placa; $S_p = 1$ para cilindro; $S_p = 2$ para esfera), sem resistência externa a transferência de massa.....	26
Tabela 2: Soluções analíticas do modelo de difusão intrapartícula através do método de separação de variáveis ($S_p = 0$ para placa; $S_p = 1$ para cilindro; $S_p = 2$ para esfera), com resistência externa a transferência de massa.....	26
Tabela 3: Soluções analíticas do modelo de difusão intrapartícula através do método da transformada de Laplace ($S_p = 0$ para placa; $S_p = 1$ para cilindro; $S_p = 2$ para esfera). .	27
Tabela 4: Soluções analíticas do modelo de difusão intrapartícula através do método da transformada de Laplace ($S_p = 0$ para placa; $S_p = 1$ para cilindro; $S_p = 2$ para esfera). .	27
Tabela 5: Soluções do modelo de difusão intrapartícula para abordagem de banho finito (α é a razão entre o volume de solução e o volume da partícula).....	33
Tabela 6: Condições experimentais para os testes cinéticos	61
Tabela 7: Propriedades físicas dos adsorventes.....	72
Tabela 8: Áreas superficiais e características dos poros dos adsorventes	73
Tabela 9: Constante para a isoterma linear para cada condição experimental	76
Tabela 10: Parâmetros dos modelos de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson ajustados aos dados experimentais da adsorção de Verde Rápido em Pural®SB a 40 °C.	77
Tabela 11: Parâmetros dos modelos de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson ajustados aos dados experimentais da adsorção de Vermelho Allura em Carvão (Mesh 100-200) a 30 °C.	80
Tabela 12: Parâmetros dos modelos de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson ajustados aos dados experimentais da adsorção de Vermelho Allura em Carvão (Mesh 14-18) a 30 °C.....	82
Tabela 13: Parâmetros dos modelos de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson ajustados aos dados experimentais da adsorção de Azul de Metileno em Carvão ativado (Mesh 100-200) a 30 °C	84
Tabela 14: Parâmetros dos modelos de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson ajustados aos dados experimentais da adsorção de Azul de Metileno em Carvão (Mesh 14-18) a 30 °C	86
Tabela 15: Capacidades de adsorção de diferentes adsorventes	88

Tabela 16: Resultados obtidos para o coeficiente externo de transferência de massa em (cm/min) utilizando as diferentes metodologias simplificadas para os testes cinéticos com o corante Verde Rápido.	89
Tabela 17: Resultados obtidos para o coeficiente externo de transferência de massa em (cm/min) utilizando as diferentes metodologias simplificadas para os testes cinéticos com o corante Azul de Metileno.	90
Tabela 18: Resultados obtidos para o coeficiente externo de transferência de massa em (cm/min) utilizando as diferentes metodologias simplificadas para os testes cinéticos com o corante Vermelho Allura.	91
Tabela 19: Resultados obtidos para a difusividade em (cm ² /min) utilizando as diferentes metodologias simplificadas para os testes cinéticos com o corante Verde Rápido.....	92
Tabela 20: Resultados obtidos para a difusividade em (cm ² /min) utilizando as diferentes metodologias simplificadas para os testes cinéticos com o corante Azul de Metileno. .	93
Tabela 21: Resultados obtidos para a difusividade em (cm ² /min) utilizando as diferentes metodologias simplificadas para os testes cinéticos com o corante Azul de Metileno. .	93
Tabela 22: Resultados obtidos para a difusividade com o modelo fenomenológico estimando somente a difusividade.....	94
Tabela 23: Resultados obtidos para estimação simultânea dos coeficientes de transferência de massa utilizando o modelo fenomenológico.....	95

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Parâmetro de proporcionalidade para o modelo de Redlich-Peterson
a	Constante do modelo de Yao e Chen (2015)
Abs	Absorbância
a_m	Área ocupada por molécula de N_2
A_p	Área da partícula
B	Parâmetro de adsorção para o modelo de Redlich-Peterson
b	Constante do modelo de Yao e Chen (2015)
b_F	Parâmetro exponencial do modelo de Freundlich, sendo $b=1/n$
Bi_m	Número adimensional de Biot
C	Concentração de uma espécie adsorvente
c	Parâmetro de adsorção do modelo de BET; constante associada à entalpia de condensação e vaporização
c_1 e c_2	Parâmetros de busca
C_0	Concentração inicial de soluto
C_B	Concentração da fase fluida
C_e	Concentração de equilíbrio do soluto
C_p	Concentração da fase fluida dentro dos poros da partícula
\bar{C}_p	Concentração média da fase fluida dentro da partícula
C_s	Concentração na superfície externa da partícula
D_{app}	Difusão aparente
D_e	Difusividade efetiva
D_p	Coefficiente de difusividade na fase fluida dentro dos poros
d_p	Diâmetro da partícula
D_s	Coefficiente de difusividade superficial
F	Fração de massa adsorvida em relação ao equilíbrio
Fo	Número adimensional de Fourier
J_n	Função de Bessel de primeira espécie ($n=0, 1, 2, \dots$)
K	Constante da isoterma linear
K_d	Constante de distribuição
k_e	Constante do modelo de Yao e Chen (2015) próxima ao equilíbrio
K_F	Parâmetro de adsorção para o modelo de Freundlich
k_f	Coefficiente convectivo de transferência de massa

K_{id}	Constante da taxa de difuso intrapartícula
K_L	Parâmetro de adsorção para o modelo de Langmuir
K_{LDF}	Coefficiente de transferência de massa na equação LDF
K_{RP}	Parâmetro de adsorção para o modelo de Redlich-Peterson, apresentando as mesmas unidades de C_e
K_S	Parâmetro de adsorção para o modelo de Sips
K_{Th}	Parâmetro de adsorção para o modelo de Toth
l	Comprimento
M	Massa de adsorvente
m_s	Massa de partículas por unidade de volume
M_p	Massa total na partícula
N	Parâmetro exponencial em isotermas de adsorção
N_A	Número de Avogrado
NE	Número total de experimentos
NP_t	Número de pontos aleatórios no espaço de busca
NY	Número de variáveis dependentes
p_0	Pressão inicial na fase gasosa
p	Pressão na fase gasosa
q	Concentração adsorvida na superfície sólida
\bar{q}	Concentração média adsorvida na superfície sólida
Q_e	Capacidade de adsorção no estado de equilíbrio
Q_m	Capacidade máxima de adsorção
Q_{RP}	Parâmetro de proporcionalidade para o modelo de Redlich-Peterson, apresentando as mesmas unidades de Q_e
q_s	Quantidade adsorvida na superfície
q_t	Quantidade adsorvida no instante t
q^*	Quantidade adsorvida em equilíbrio
R	Raio da partícula
R_G	Constante dos gases ideais
r	variável radial
r_B	Taxa de massa que é adsorvida
r_o	Taxa de adsorção inicial
r_p	Raio do poro
r_k	Raio de Kelvin

S_{ext}	Área externa da partícula
S_s	Área externa da partícula
S_{BET}	Área superficial de BET
S_p	Define a geometria da partícula
t	Tempo
T	Temperatura
t_k	Constante de correção de Kelvin
V	Volume de solução
v	Vetor de velocidade
$V_{\text{N}_2,\text{liq}}$	Volume molar do nitrogênio
V_p	Volume da partícula
V_{pr}	Volume do poro
V_s	Volume de sólido
\mathbf{x}^e	Vetor de valores experimentais das variáveis independentes
\mathbf{y}^e	Vetor dos valores experimentais das variáveis dependentes
\mathbf{y}^m	Vetor dos valores preditos pelo modelo para as variáveis dependentes
W	Massa
α	Absortividade
ε	Porosidade
η	Raio adimensional
σ_{ij}^2	Variância da variável dependente j no experimento i
ρ_s	Densidade do sólido
ρ_p	Densidade da partícula
$S(\boldsymbol{\theta})$	Função objetivo do processo de estimação de parâmetros
$\boldsymbol{\theta}$	Vetor de valores dos parâmetros do modelo
τ	Tempo adimensional

Sumário

1. INTRODUÇÃO.....	17
2. REVISÃO CRÍTICA.....	20
2.1. Adsorção	20
2.2. Modelos de transferência de massa interna e externa.....	21
2.2.1. Banho infinito	25
2.2.2. Banho finito	32
2.3. Modelos simplificados derivados das equações de transferência de massa	34
2.3.1. Modelos baseados na raiz quadrada do tempo	34
2.3.2. Modelo de Boyd-Reichenberg.....	39
2.3.3. Modelo de Vermeulen	43
2.4. Modelos baseados em resistência externa	44
2.5. Modelo Linear Driving Force (LDF).....	46
2.6. Modelos Empíricos	47
2.6.1. Modelo de Elovich	47
2.6.2. Modelo de Lagergren.....	48
2.7. Estimação dos parâmetros	49
2.7.1. Método de Furusawa-Smith	49
2.7.2. Método de Yao e Chen	50
2.7.3. Método de Mathews-Weber	53
3. MATERIAIS E MÉTODOS	55
3.1. Materiais	55
3.2. Métodos Experimentais	57
3.2.1. Caracterização física.....	57
3.2.2. Testes Preliminares.....	60
3.2.3. Experimentos cinéticos e de equilíbrio de adsorção.....	61
3.2.4. Calibração das soluções.....	62
3.3. Isotermas	63
3.3.1. Isoterma de Langmuir.....	63
3.3.2. Isoterma de Freundlich	64
3.3.3. Isoterma de Sips	64
3.3.4. Isoterma de Redlich-Peterson.....	65
3.3.5. Isoterma de Toth.....	66
3.4. Estimação.....	66

3.5. Metodologias simplificadas para determinação do coeficiente de transferência de massa externa (k_f).....	69
3.5.1. Método de Furusawa-Smith	69
3.5.2. Método de Yao-Chen	69
3.5.3. Método de Mathews-Weber	69
3.5.4. Método baseado em resistência externa	70
3.6. Metodologias simplificadas para determinação do coeficiente de difusão (D_s)	70
3.6.1. Método de Boyd-Reichenberg.....	70
3.6.2. Método de Yao-Chen	71
3.6.3. Método de Vermeulen	71
3.6.4. Método de Weber-Moris	71
3.7. Metodologia para determinação simultânea do coeficiente de difusão (D_s) e transferência de massa externa (k_f).....	71
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	72
4.1. Caracterização dos sólidos adsorventes	72
4.1.1. Determinação da distribuição granulométrica, área superficial, tamanho de poro e volume de micro e mesoporos.....	72
4.1.2. Análise de DRX.....	74
4.2. Isotermas de adsorção	76
4.3. Metodologias simplificadas para determinação do coeficiente de transferência de massa externa (k_f).....	89
4.4. Metodologias simplificadas para determinação do coeficiente de difusão (D_p)	92
4.5. Determinação dos coeficientes de transferência de massa com o modelo fenomenológico	94
5. CONCLUSÃO.....	99
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	101

1. INTRODUÇÃO

Os fenômenos de adsorção são conhecidos há muito tempo e tem sido amplamente utilizados em processos industriais para os propósitos de separação e purificação, por se tratar de uma técnica geralmente simples, eficiente, economicamente viável e socialmente aceitável (DO, 1998; KAUR *et al.*, 2015; LARGITTE; PASQUIER, 2016; MCCONVEY; MCKAY, 1985; YU; LUO, 2014). O processo de adsorção envolve a transferência de um componente em uma fase líquida ou gasosa, para a superfície de um sólido, comumente poroso, devido a sua grande área superficial (LEE, 2005).

O processo de adsorção é influenciado por diversos fatores, dentre eles estão a escolha de um material adsorvente adequado (que apresente além de uma boa capacidade adsortiva, um bom custo benefício e facilidade de regeneração), pH da solução, temperatura, química do adsorvente e a velocidade de adsorção (MAHAMOUD *et al.*, 2012; YU; LUO, 2014).

Dentre os adsorventes mais utilizados na literatura estão o carvão ativado, as zeólitas, sílicas e as resinas de troca iônica (YANG, 1987; YAO; CHEN, 2017). Diferentes adsorventes têm estruturas porosas e químicas de superfície diferentes, conseqüentemente, a velocidade de adsorção varia e pode ser controlada pela taxa de transferência de massa intrapartícula, superficial, no filme externo ou por uma combinação dessas resistências ao transporte de massa (CHOY; PORTER; MCKAY, 2004).

Vários modelos foram desenvolvidos para descrever os processos que ocorrem na adsorção. Estes modelos normalmente são classificados como de reação e de difusão. Os modelos de difusão compreendem uma sequência de etapas. Inicialmente, (1) a massa é transferida do seio do fluido para a superfície externa do sólido através da camada limite, etapa que consiste no transporte convectivo de massa. Então, (2) ocorre a difusão do soluto no fluido contido nos poros do adsorbato, etapa que consiste no transporte difusivo de massa. E por fim, a etapa (3) consiste na cinética da transferência de massa da fase fluida para a superfície sólida no interior dos poros, que é a adsorção propriamente dita.

Ainda pode ocorrer, em paralelo à difusão na fase fluida no interior dos poros, a difusão superficial, pois conforme o adsorbato vai sendo adsorvido ao longo dos poros, um gradiente de concentração superficial aparece, levando a um transporte difusivo superficial de massa. Qualquer etapa única ou combinação dessas etapas pode ser o mecanismo de controle do processo. Em materiais porosos, a etapa de adsorção é tipicamente muito mais rápida que as demais, de modo que é bastante comum os modelos serem baseados apenas no transporte de massa difusivo intrapartícula e/ou no transporte de massa convectivo, considerando a etapa de adsorção propriamente dita em equilíbrio (LEVAN; CARTA; YON, 1997; QIU *et al.*, 2009).

Diversos modelos baseados no transporte de massa difusivo foram relatados na literatura, como o modelo de difusão externa (FURUSAWA; SMITH, 1973; MCKAY *et al.*, 1984), o modelo de difusão intrapartícula (CRANK, 1975; LOW, 1960) e o modelo de difusão filme-superfície (MATHEWS; WEBER, 1976). Em todos os casos, têm-se coeficientes que estão associados à transferência de massa, sendo eles, o coeficiente convectivo, relacionado à transferência de massa externa, e o coeficiente de difusão, ou difusividade na partícula, associado à transferência de massa interna. O coeficiente convectivo está intimamente relacionado com a agitação do fluido e a difusividade na partícula com a facilidade com que as moléculas do adsorbato conseguem se deslocar nos poros internos do adsorvente (SCHWAAB *et al.*, 2017).

Tendo em vista que a transferência de massa é fundamental no processo de adsorção, deve-se determinar de que forma os coeficientes relacionados à transferência de massa afetam este fenômeno, de modo que seja possível compreender os mecanismos presentes e descrever a cinética do processo (SCHWAAB *et al.*, 2017). Estes coeficientes podem ser determinados por meio de técnicas de estimação de parâmetros utilizando os modelos baseados em difusão. Contudo, esses modelos envolvem a solução de equações diferenciais parciais, que geralmente necessitam de métodos numéricos para sua resolução. Em virtude de uma possível complexidade atribuída ao uso dessas soluções numéricas dos modelos formados por equações diferenciais, modelos simplificados que independem de ferramentas computacionais complexas ou que possibilitam chegar a soluções analíticas com apenas equações algébricas têm sido desenvolvidos e amplamente aplicados (IGLEZAKIS; FYRILLAS; PARK, 2019).

Na literatura são encontradas e comumente utilizadas diversas soluções analíticas e aproximadas para os modelos baseados em difusão, além de equações empíricas para descrever esse fenômeno. No entanto, na maioria das vezes os procedimentos simplificados são utilizados sem que haja compatibilidade às premissas consideradas

durante a simplificação, como as condições de contorno, condições iniciais, as condições experimentais, o mecanismo de difusão e a relação de equilíbrio (IGLEZAKIS; FYRILLAS; PARK, 2019). Desse modo, ocorre uma propagação do uso incorreto dessas simplificações gerando resultados e conclusões errôneas a respeito da transferência de massa.

Com base nessas considerações, o presente trabalho tem por finalidade a realização de estudos sobre a cinética da adsorção em sistemas sólido-líquido em batelada, com o intuito de estimar os coeficientes de transferência de massa deste fenômeno por meio de modelos simplificados presentes na literatura e modelos com rigorosa fundamentação fenomenológica. De forma específica, será realizada uma revisão crítica dos principais modelos utilizados na literatura para modelagem da adsorção em batelada e para a estimação dos coeficientes de transferência de massa. Ainda, serão realizados testes para verificar a estimabilidade dos parâmetros dos modelos, partindo de dados experimentais da adsorção do corante Verde Rápido em alumina, e dos corantes Azul de Metileno e Vermelho Allura em carvão ativado com duas faixas de diâmetro diferentes.

Esta dissertação se encontra dividida em 6 capítulos. Neste Capítulo 1 foi apresentada uma abordagem geral do assunto e os objetivos gerais e específicos do presente trabalho. No Capítulo 2 é apresentada uma revisão crítica sobre os principais modelos utilizados nesta pesquisa, como o modelo baseado no balanço de massa rigoroso, modelos simplificados de Boyd *et al.* (1947), Reichenberg (1953), Vermeulen (1953), Weber e Morris (1963), modelos baseados na resistência externa, modelo de Furusawa e Smith (1973); Mathews e Weber (1976), Yao e Chen (2015) e LDF (*Linear Driving Force*) Glueckauf e Coates (1945). O Capítulo 3, por sua vez, apresenta os materiais e a metodologia dos procedimentos experimentais e numéricos utilizados durante a realização do trabalho. No Capítulo 4 são apresentados os resultados obtidos e, por fim, no Capítulo 5 são destacadas as conclusões obtidas, além de sugestões para trabalhos futuros.

2. REVISÃO CRÍTICA

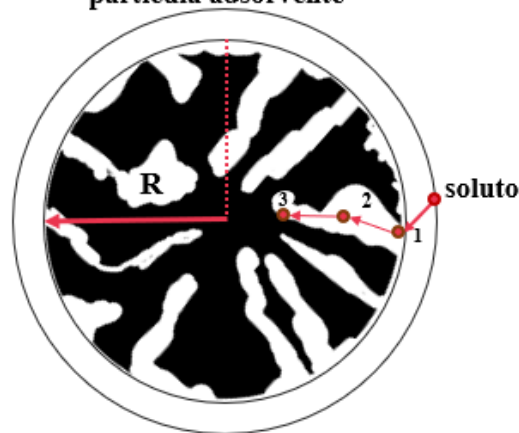
Nesta seção são abordados os temas relacionados ao trabalho para uma boa compreensão e entendimento do texto como um todo. É feita uma revisão crítica dos modelos, além do desenvolvimento matemático de cada um deles levando em conta a fundamentação teórica, condições de contorno e iniciais. Além disso, são apresentadas as principais limitações e vantagens de cada um dos modelos utilizados.

2.1. Adsorção

O processo de adsorção é um fenômeno que envolve a transferência de um (ou mais) componentes presentes em uma fase líquida ou gasosa, chamado de adsorbato, para a superfície de um material sólido, o adsorvente. Este processo compreende uma sequência de etapas. Inicialmente, (1) a massa é transferida do seio do fluido para a superfície externa do sólido através da camada limite que envolve o sólido, sendo esta, a etapa convectiva de transferência de massa. Então, (2) ocorre a difusão do soluto no líquido contido nos poros das partículas de adsorbato e ao longo da superfície dos poros, isto é, difusão na fase líquida e superficial. A última etapa, (3) consiste na cinética da transferência de massa da fase líquida para a superfície sólida no interior dos poros, que é a adsorção propriamente dita (LEVAN; CARTA; YON, 1997; QIU *et al.*, 2009).

A primeira etapa também é conhecida como difusão externa, a segunda etapa é a difusão intrapartícula, e a terceira etapa envolve a adsorção, que inclui a cinética de adsorção e o equilíbrio de adsorção, este normalmente descrito por uma relação de equilíbrio chamada isoterma de adsorção. As etapas da adsorção relatadas acima podem ser observadas na Figura 1, em que a partícula adsorvente é um sólido esférico poroso.

Figura 1: Etapas da adsorção partícula adsorvente



Fonte: Elaborada pela autora.

Os modelos baseados na transferência de massa são fundamentados no transporte de massa difusivo intrapartícula e/ou no transporte de massa convectivo do seio do fluido para a superfície da partícula. Geralmente estes modelos consideram que a cinética de adsorção é instantânea (Etapa 3 da Figura 1). No item a seguir serão apresentados alguns destes modelos.

2.2. Modelos de transferência de massa interna e externa

Os modelos fenomenológicos podem ser divididos em dois grupos: os que assumem que a estrutura da partícula é homogênea e os que consideram a partícula um meio poroso heterogêneo. O modelo de difusão superficial homogêneo (HSDM, *Homogeneous Surface Diffusion Model*), proposto por Crittenden e Weber (1978), considera a transferência de massa no filme fluido externo à partícula, que existe um equilíbrio de adsorção na superfície externa da partícula e que a transferência de massa interna é apenas devida à difusão no meio sólido (ou na superfície interna do sólido) e que a resistência à difusão na fase fluida dos poros é desprezível (AHMED; YOUNG; BRYSON, 1992; IGLEZAKIS; FYRILLAS; PARK, 2019). Um modelo mais realista para materiais heterogêneos porosos consiste em levar em consideração a transferência de massa intrapartícula na fase fluida no interior dos poros (PVDM, *Pore Volume Diffusion Model*) ou ainda considerar simultaneamente a difusão superficial (PVSDM, *Pore Volume and Surface Diffusion Model*) (LEYVA-RAMOS; GEANKOPLIS, 1985; SOUZA; DOTTO; SALAU, 2017).

Um balanço de massa na partícula de adsorvente leva a uma equação diferencial parcial, conforme a Equação (1.1). Nesta Equação ε é a porosidade da partícula, ρ_s é a densidade do sólido, C_p é a concentração da fase fluida dentro dos poros da partícula (em termos de volume total da partícula) e q é a concentração adsorvida na superfície sólida (em termos de massa da partícula). Além disso, D_p é o coeficiente de difusividade na fase fluida dentro dos poros das partículas e D_s é a coeficiente de difusividade superficial. S_p define a geometria da partícula, sendo S_p igual a 0 para placa infinita, 1 para cilindro infinito e 2 para esfera.

$$\varepsilon \frac{\partial C_p}{\partial t} + (1-\varepsilon)\rho_s \frac{\partial q}{\partial t} = \varepsilon \frac{D_p}{r^{S_p}} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^{S_p} \frac{\partial C_p}{\partial r} \right) + (1-\varepsilon)\rho_s \frac{D_s}{r^{S_p}} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^{S_p} \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (1.1)$$

O equilíbrio de adsorção é descrito por uma isoterma que pode ser linear ou não. Analisando o balanço de massa presente na Equação (1.1), tem-se que a primeira parcela é referente ao acúmulo na fase líquida no interior dos poros, a segunda é atribuída ao acúmulo na fase sólida, no lado direito da igualdade o primeiro termo é referente a difusão no interior das partículas e o segundo a difusão na superfície das partículas.

Assumindo que o equilíbrio da adsorção é instantaneamente alcançado e que o equilíbrio de adsorção é adequadamente descrito por uma relação linear, conforme mostrado na Equação (1.2) em que K é a constante da isoterma linear, então a Equação (1.1) pode ser reescrita de acordo com a Equação (1.3).

$$q = KC_p \quad (1.2)$$

$$\varepsilon \frac{\partial C_p}{\partial t} + (1-\varepsilon)\rho_s K \frac{\partial C_p}{\partial t} = \varepsilon \frac{D_p}{r^{S_p}} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^{S_p} \frac{\partial C_p}{\partial r} \right) + (1-\varepsilon)\rho_s K \frac{D_s}{r^{S_p}} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^{S_p} \frac{\partial C_p}{\partial r} \right) \quad (1.3)$$

Neste caso, pode-se observar que a transferência de massa pode ser descrita somente em termos da concentração da fase fluida dentro dos poros das partículas, C_p , e a concentração adsorvida na superfície sólida, q , pode ser prontamente calculada através da Equação (1.2). Após alguma manipulação da Equação (1.3), pode-se obter a Equação (1.4).

$$\left[\varepsilon + (1-\varepsilon)\rho_s K \right] \frac{\partial C_p}{\partial t} = \left[\varepsilon D_p + (1-\varepsilon)\rho_s K D_s \right] \frac{1}{r^{S_p}} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^{S_p} \frac{\partial C_p}{\partial r} \right) \quad (1.4)$$

E assim, com a definição de um coeficiente de difusão aparente, como mostrado na Equação (1.5), o modelo de difusão intrapartícula é reescrito de acordo com a Equação (1.6).

$$D_{app} = \frac{\varepsilon D_p + (1-\varepsilon)\rho_s K D_s}{\varepsilon + (1-\varepsilon)\rho_s K} \quad (1.5)$$

$$\frac{\partial C_p}{\partial t} = \frac{D_{app}}{r^{S_p}} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^{S_p} \frac{\partial C_p}{\partial r} \right) \quad (1.6)$$

Em termos de variáveis adimensionais a Equação (1.6) pode ser reescrita como apresentado na Equação (1.9), em que η e τ são variáveis adimensionais dadas pelas Equações (1.7) e (1.8), respectivamente, sendo τ idêntico ao número adimensional de Fourier.

$$\eta = \frac{r}{R} \quad (1.7)$$

$$\tau = \frac{D_{app}}{R^2} t \quad (1.8)$$

$$\frac{\partial C_p}{\partial \tau} = \frac{1}{\eta^{S_p}} \frac{\partial}{\partial \eta} \left(\eta^{S_p} \frac{\partial C_p}{\partial \eta} \right) = \frac{\partial^2 C_p}{\partial \eta^2} + \frac{S_p}{\eta} \frac{\partial C_p}{\partial \eta} \quad (1.9)$$

A fim de resolver esta equação diferencial parcial (Equação (1.9)) é necessária uma condição inicial. Como geralmente o adsorvente sólido utilizado é inicialmente livre de qualquer soluto (ou adsorbato), a condição inicial pode ser definida de acordo com a Equação (1.10).

$$C_p|_{\tau=0} = 0 \quad (1.10)$$

Além disso, são necessárias duas condições de contorno. Considerando que a partícula é simétrica, a condição de simetria no centro da partícula pode ser utilizada, isto é, em r ou η igual a zero, tem-se a relação conforme estabelecido pela Equação (1.11).

$$\left. \frac{\partial C_p}{\partial \eta} \right|_{\eta=0} = 0 \quad (1.11)$$

A segunda condição de contorno é definida na superfície externa da partícula (em $r = R$ ou $\eta = 1$) e, geralmente, tem-se duas opções. A primeira negligencia qualquer resistência à transferência de massa externa e a concentração na superfície é igual a concentração da solução C_B , definida de acordo com a Equação (1.12).

$$C_p|_{\eta=1} = C_B \quad (1.12)$$

A segunda opção, leva em consideração a resistência à transferência de massa externa. Então, assume-se que o fluxo difusivo de transferência de massa nas partículas sólidas é igual ao fluxo convectivo de transferência de massa da fase fluida através do

filme externo, como apresentado na Equação (1.13) onde k_f é o coeficiente convectivo de transferência de massa.

$$-\frac{\varepsilon D_P}{R} \frac{\partial C_P}{\partial \eta} \Big|_{\eta=1} - \frac{(1-\varepsilon)\rho_S D_S}{R} \frac{\partial q}{\partial \eta} \Big|_{\eta=1} = k_f (C_P|_{\eta=1} - C_B) \quad (1.13)$$

Considerando a relação de equilíbrio linear apresentada na Equação (1.2), a Equação (1.13) é reescrita conforme a Equação (1.14).

$$-\frac{[\varepsilon D_P + (1-\varepsilon)\rho_S K D_S]}{R} \frac{\partial C_P}{\partial \eta} \Big|_{\eta=1} = k_f (C_P|_{\eta=1} - C_B) \quad (1.14)$$

A partir da definição para a difusividade aparente, apresentada na Equação (1.5) a Equação (1.14) pode ser reescrita como apresentado na Equação (1.15).

$$-\frac{D_{app} [\varepsilon + (1-\varepsilon)\rho_S K]}{R} \frac{\partial C_P}{\partial \eta} \Big|_{\eta=1} = k_f (C_P|_{\eta=1} - C_B) \quad (1.15)$$

Com a definição do número dimensional Biot para transferência de massa, Bi_m , de acordo com a Equação (1.16) a condição de contorno considerando a resistência à transferência de massa externa é escrita conforme a Equação (1.17).

$$Bi_m = \frac{k_f R}{D_{app} [\varepsilon + (1-\varepsilon)\rho_S K]} \quad (1.16)$$

$$-\frac{\partial C_P}{\partial \eta} \Big|_{\eta=1} = Bi_m (C_P|_{\eta=1} - C_B) \quad (1.17)$$

A Equação (1.9) em conjunto com a condição inicial, Equação (1.10), com a condição de contorno no centro da partícula, Equação (1.11) e com uma condição na superfície da partícula, Equação (1.12) ou (1.17), descreve todo o processo de transferência de massa na partícula adsorvente, considerando que a cinética de adsorção é instantânea e que isoterma de adsorção é linear.

Geralmente ainda é considerado o caso de banho infinito, isto é, a concentração da fase fluida externa à partícula (fase bulk) é constante ao longo do tempo. A hipótese de banho infinito geralmente só é válida para sistemas em que o volume de solução é grande e a massa de adsorvente é pequena e somente para o início do processo em batelada. Na próxima seção as soluções baseadas em banho infinito serão apresentadas e avaliadas.

Entretanto, para os casos onde a variação da concentração de soluto na fase fluida não pode ser desprezada, deve-se fazer um balanço de massa na fase fluida, relacionando

a taxa de variação de soluto na fase bulk com a taxa de transferência de massa do soluto para o interior da partícula, conforme é apresentado na Equação (1.18). Nesta equação, r_B é a taxa de transferência de massa baseada no volume de adsorvente, conforme será definido posteriormente no item 2.1.2.

$$V \frac{dC_B}{dt} = - \frac{M}{\rho_P} r_B \quad (1.18)$$

A Equação (1.18) deve ser resolvida simultaneamente com a Equação (1.9) e as condições de contorno definidas nas Equações (1.10), (1.11) e (1.12) ou (1.17). A solução analítica para esse sistema de equações é possível, mas deve-se lembrar que foi considerado que a isoterma de equilíbrio é linear (CRANK, 1975). Entretanto, o uso destas soluções analíticas é bem restrito e pouco explorado.

2.2.1. Banho infinito

Quando a concentração da solução, C_B , pode ser considerada constante ao longo do tempo, temos o caso chamado de banho infinito. Neste caso, a Equação (1.9) possui solução analítica, ressaltando que esta equação foi obtida com as hipóteses de que a cinética de adsorção é instantânea e que a isoterma de equilíbrio é linear. Deve ser observado que em experimentos típicos de adsorção em batelada, considerar que a concentração da solução permanece constante é uma hipótese muito ruim, já que é justamente a diminuição da concentração da solução que é acompanhada ao longo do tempo e é usada para se inferir a quantidade adsorvida de adsorbato. Apesar disso, muitos trabalhos realizam a interpretação de dados de adsorção em batelada usando modelos baseados nesta hipótese e, assim, estas soluções serão analisadas aqui.

A solução da Equação (1.9) pode ser obtida por meio de diferentes métodos e considerações, entre eles estão os métodos da separação de variáveis e da transformada de Laplace, considerando, ou não, a resistência externa à transferência de massa nas partículas.

O método de separação de variáveis é provavelmente o método mais popular para a solução destas equações diferenciais parciais, está presente nos trabalhos de Barrer (1941) e Crank (1975). Na Tabela 1 e Tabela 2 são apresentadas as soluções obtidas para cada geometria da partícula (placas, cilindros e esferas) para os casos sem e com resistência externa à transferência de massa, respectivamente.

Tabela 1: Soluções analíticas do modelo de difusão intrapartícula através do método de separação de variáveis ($S_p = 0$ para placa; $S_p = 1$ para cilindro; $S_p = 2$ para esfera), sem resistência externa a transferência de massa.

S_p	Solução	Equação característica
0	$\frac{C_P}{C_{B0}} = 1 - 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{\gamma_n} \cos(\gamma_n \eta) \exp(-\gamma_n^2 \tau)$	$\gamma_n = (2n-1) \frac{\pi}{2}$
1	$\frac{C_P}{C_{B0}} = 1 - 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\gamma_n} \frac{J_0(\gamma_n \eta)}{J_1(\gamma_n)} \exp(-\gamma_n^2 \tau)$	$J_0(\gamma_n) = 0$
2	$\frac{C_P}{C_{B0}} = 1 - 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{\gamma_n} \frac{\sin(\gamma_n \eta)}{\eta} \exp(-\gamma_n^2 \tau)$	$\gamma_n = n\pi$

Tabela 2: Soluções analíticas do modelo de difusão intrapartícula através do método de separação de variáveis ($S_p = 0$ para placa; $S_p = 1$ para cilindro; $S_p = 2$ para esfera), com resistência externa a transferência de massa.

S_p	Solução	Equação característica
0	$\frac{C_P}{C_{B0}} = 1 - 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{Bi_m}{\gamma_n^2 + Bi_m^2 + Bi_m} \frac{\cos(\gamma_n \eta)}{\cos(\gamma_n)} \exp(-\gamma_n^2 \tau)$	$\gamma_n \tan(\gamma_n) = Bi_m$
1	$\frac{C_P}{C_{B0}} = 1 - 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{Bi_m}{\gamma_n^2 + Bi_m^2} \frac{J_0(\gamma_n \eta)}{J_0(\gamma_n)} \exp(-\gamma_n^2 \tau)$	$\gamma_n J_1(\gamma_n) = Bi_m J_0(\gamma_n)$
2	$\frac{C_P}{C_{B0}} = 1 - 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{Bi_m}{\gamma_n^2 + Bi_m^2 - Bi_m} \frac{\sin(\gamma_n \eta)}{\eta \sin(\gamma_n)} \exp(-\gamma_n^2 \tau)$	$\gamma_n \cot(\gamma_n) = 1 - Bi_m$

Na Tabela 3 são apresentadas as soluções analíticas obtidas pelo método da transformada de Laplace para diferentes geometrias de partículas, sem resistência externa à transferência de massa (CRANK, 1975; SCHWAAB *et al.*, 2017).

Tabela 3: Soluções analíticas do modelo de difusão intrapartícula através do método da transformada de Laplace ($S_p = 0$ para placa; $S_p = 1$ para cilindro; $S_p = 2$ para esfera).

S_p	Solução
0	$\frac{C_P}{C_{B0}} = \sum_{n=0}^{\infty} \left\{ (-1)^n \operatorname{erfc} \left(\frac{2n+1-\eta}{2\sqrt{\tau}} \right) + (-1)^n \operatorname{erfc} \left(\frac{2n+1+\eta}{2\sqrt{\tau}} \right) \right\}$
1	$\frac{C_P}{C_{B0}} = \frac{1}{\sqrt{\eta}} \operatorname{erfc} \left(\frac{1-\eta}{2\sqrt{\tau}} \right) + \frac{(1-\eta)\sqrt{\tau}}{4\sqrt{\eta^3}} \operatorname{ierfc} \left(\frac{1-\eta}{2\sqrt{\tau}} \right) + \frac{(9-2\eta-7\eta^2)\tau}{32\sqrt{\eta^5}} \operatorname{i}^2 \operatorname{erfc} \left(\frac{1-\eta}{2\sqrt{\tau}} \right) + \dots$
2	$\frac{C_P}{C_{B0}} = \frac{1}{\eta} \sum_{n=0}^{\infty} \left\{ \operatorname{erfc} \left(\frac{2n+1-\eta}{2\sqrt{\tau}} \right) - \operatorname{erfc} \left(\frac{2n+1+\eta}{2\sqrt{\tau}} \right) \right\}$

As soluções analíticas obtidas pelo método da transformada de Laplace para diferentes geometrias de partículas, com resistência externa à transferência de massa são apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4: Soluções analíticas do modelo de difusão intrapartícula através do método da transformada de Laplace ($S_p = 0$ para placa; $S_p = 1$ para cilindro; $S_p = 2$ para esfera).

S_p	Solução
0	$\frac{C_P}{C_{B0}} = \operatorname{erfc} \left(\frac{1-\eta}{2\sqrt{\tau}} \right) - \exp(Bi_m(1-\eta) + Bi_m^2\tau) \operatorname{erfc} \left(Bi_m\sqrt{\tau} + \frac{1-\eta}{2\sqrt{\tau}} \right) +$ $+ \operatorname{erfc} \left(\frac{1+\eta}{2\sqrt{\tau}} \right) - \exp(Bi_m(1+\eta) + Bi_m^2\tau) \operatorname{erfc} \left(Bi_m\sqrt{\tau} + \frac{1+\eta}{2\sqrt{\tau}} \right) + \dots$
1	$\frac{C_P}{C_{B0}} = \frac{1}{\sqrt{\eta}} \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{1-\eta}{2\sqrt{\tau}} \right) - \exp(Bi_m(1-\eta) + Bi_m^2\tau) \operatorname{erfc} \left(Bi_m\sqrt{\tau} + \frac{1-\eta}{2\sqrt{\tau}} \right) + \dots \right]$
2	$\frac{C_P}{C_{B0}} = \frac{1}{\eta} \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{1-\eta}{2\sqrt{\tau}} \right) - \exp((Bi_m-1)(1-\eta) + (Bi_m-1)^2\tau) \operatorname{erfc} \left((Bi_m-1)\sqrt{\tau} + \frac{1-\eta}{2\sqrt{\tau}} \right) \right.$ $\left. - \operatorname{erfc} \left(\frac{1+\eta}{2\sqrt{\tau}} \right) + \exp((Bi_m-1)(1+\eta) + (Bi_m-1)^2\tau) \operatorname{erfc} \left((Bi_m-1)\sqrt{\tau} + \frac{1+\eta}{2\sqrt{\tau}} \right) \right] + \dots$

É importante notar que soluções completas somente foram obtidas para as geometrias plana e esférica e sem resistência externa à transferência de massa. Para a geometria cilíndrica sem resistência externa à transferência de massa e para as 3

geometrias com resistência externa à transferência de massa, apenas os termos iniciais da série são apresentados, uma vez que a série infinita não é pode ser apresentada como uma solução na forma de um somatório.

Como na maioria dos experimentos de adsorção em batelada, apenas a concentração da solução é medida ao longo do tempo, é necessário calcular o valor médio das concentrações na fase fluida dentro dos poros das partículas, o que pode ser feito com a Equação (1.19) atribuindo o valor apropriado para S_p , conforme a geometria da partícula.

$$\bar{C}_p = (S_p + 1) \int_0^1 C_p \eta^{S_p} d\eta \quad (1.19)$$

Uma vez obtidas as soluções de concentração em função do tempo e da posição das partículas, é possível calcular a concentração média em função do tempo, usando a Equação (1.19). Estas concentrações médias são multiplicadas por K , a constante da isoterma de equilíbrio linear, Equação (1.2), para enfim, obter-se as concentrações médias adsorvidas.

Usando a Equação (1.19) para cada uma das soluções encontradas pelo método de separação de variáveis apresentadas na Tabela 1 pode-se obter expressões para os valores médios de concentração de partículas, conforme apresentado na Equação (1.20) para os casos em que a resistência externa à transferência de massa é insignificante e na Equação (1.21) para soluções em que a resistência à transferência de massa externa é considerada. Vale a pena notar que, independentemente da geometria da partícula, a estrutura matemática é a mesma, apesar dos diferentes valores S_p e γ_n .

$$\frac{\bar{C}_p}{C_{B0}} = 1 - 2(S_p + 1) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\gamma_n^2} \exp(-\gamma_n^2 \tau) \quad (1.20)$$

$$\frac{\bar{C}_p}{C_{B0}} = 1 - 2(S_p + 1) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\gamma_n^2} \frac{Bi_m^2}{\gamma_n^2 + Bi_m^2 + (1 - S_p)Bi_m} \exp(-\gamma_n^2 \tau) \quad (1.21)$$

Finalmente, usando a Equação (1.2), pode-se obter os valores médios da concentração adsorvida na superfície sólida, como mostrado nas Equações (1.22) e (1.23).

$$\bar{q} = KC_{B0} \left(1 - 2(S_p + 1) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\gamma_n^2} \exp(-\gamma_n^2 \tau) \right) \quad (1.22)$$

$$\bar{q} = KC_{B0} \left(1 - 2(S_p + 1) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\gamma_n^2} \frac{Bi_m^2}{\gamma_n^2 + Bi_m^2 + (1 - S_p)Bi_m} \exp(-\gamma_n^2 \tau) \right) \quad (1.23)$$

De maneira semelhante ao realizado para as soluções obtidas por separação de variáveis, as equações para os valores médios da concentração das partículas podem ser obtidas para as soluções encontradas pelo método de Laplace. Quando a resistência externa à transferência de massa é desprezada, as soluções obtidas para uma placa plana, cilindro infinito e uma esfera, estão dispostas respectivamente nas Equações (1.24), (1.25) e (1.26) (CRANK, 1975).

$$\bar{q} = KC_{B0} 2\sqrt{\tau} \left\{ \frac{1}{\sqrt{\pi}} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \operatorname{ierfc} \left(\frac{n}{\sqrt{\tau}} \right) \right\} \quad (1.24)$$

$$\bar{q} = KC_{B0} 4 \left(\frac{\sqrt{\tau}}{\sqrt{\pi}} - \frac{\tau}{4} - \frac{1}{12\sqrt{\pi}} \sqrt{\tau^3} + \dots \right) \quad (1.25)$$

$$\bar{q} = KC_{B0} 6 \left\{ \sqrt{\tau} \left[\frac{1}{\sqrt{\pi}} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \operatorname{ierfc} \left(\frac{n}{\sqrt{\tau}} \right) \right] - \frac{\tau}{2} \right\} \quad (1.26)$$

A solução do modelo de difusão intrapartícula também pode ser obtida para partículas semi-infinitas (CRANK, 1975; CREMASCO, 2002; INCROPERA; DEWITT, 2008). Neste caso, apenas placas planas podem ser consideradas, uma vez que, assume-se que a difusão ocorre através de uma distância infinita sem variação na área. A Equação (1.9) é considerada, mas agora a variável espacial adimensional, η varia de 0, na superfície externa da partícula, até o infinito, na direção para o interior da partícula. A condição inicial permanece a mesma usada nos modelos anteriores, Equação (1.10), considerando que no início do processo a partícula está livre de moléculas de adsorbato. Não há nenhuma condição de contorno no centro das partículas, mas em uma distância infinita, isto é, tendendo ao infinito. Para uma distância infinita, a concentração coincide com a condição inicial, como mostrado na Equação (1.27).

$$C_P \Big|_{\eta \rightarrow \infty} = 0 \quad (1.27)$$

Na superfície externa, onde η é igual a zero, existem duas possibilidades. A primeira, despreza a resistência externa à transferência de massa, considera que a concentração na superfície é igual à concentração do fluido que é assumida constante (hipótese do banho infinito), conforme a Equação (1.28).

$$C_P \Big|_{\eta=0} = C_{B0} \quad (1.28)$$

A segunda possibilidade consiste nos casos em que a resistência externa à transferência de massa é considerada, como mostrado na Equação (1.29). Esta equação é

semelhante à Equação (1.17), mas escrita para η igual a zero e sem o sinal negativo no lado esquerdo, pois a direção da variável espacial foi invertida.

$$\left. \frac{\partial C_P}{\partial \eta} \right|_{\eta=0} = Bi_m \left(C_P|_{\eta=0} - C_{B0} \right) \quad (1.29)$$

As soluções para sólido semi-infinito podem ser obtidas ainda, através da transformada de Laplace. Para o caso em que não há resistência externa à transferência de massa, a solução é apresentada na Equação (1.30).

$$\frac{C_P}{C_{B0}} = \operatorname{erfc} \left(\frac{\eta}{2\sqrt{\tau}} \right) \quad (1.30)$$

Quando não se pode desconsiderar a resistência externa à transferência de massa, a solução obtida é representada pela Equação (1.31).

$$\frac{C_P}{C_{B0}} = \operatorname{erfc} \left(\frac{\eta}{2\sqrt{\tau}} \right) - \exp(Bi_m \eta + Bi_m^2 \tau) \operatorname{erfc} \left(Bi_m \sqrt{\tau} + \frac{\eta}{2\sqrt{\tau}} \right) \quad (1.31)$$

Para uma partícula semi-infinita, a concentração média será sempre igual à concentração inicial, neste caso, igual a zero (ainda pode-se considerar que o sólido semi-infinito tem volume infinito e sua concentração é nula). Consequentemente, ao invés de se calcular a concentração média, será calculado o valor total da quantidade adsorvida que se difundiu na partícula, de acordo com a Equação (1.32), onde S_{ext} é a área externa da partícula e M_P é massa total na partícula.

$$M_P = S_{ext} R \int_0^{\infty} C_P d\eta \quad (1.32)$$

Para se comparar de maneira mais direta as soluções obtidas pela abordagem semi-infinita com as soluções obtidas pelo método da transformada de Laplace, R é considerado como sendo metade da espessura da placa. Então, o produto entre S_{ext} e R é igual ao volume da partícula, que pode ser usado para converter a massa total na partícula M_P na concentração média, como mostrado na Equação (1.33).

$$\bar{C}_P = \int_0^{\infty} C_P d\eta \quad (1.33)$$

Usando a Equação (1.33), a integração da Equação (1.30), para o caso em que a resistência externa à transferência de massa é desprezível, leva à Equação (1.34).

$$\bar{C}_P = C_{B0} \left[\left(\eta \operatorname{erfc} \left(\frac{\eta}{\sqrt{4\tau}} \right) \right) \Big|_{\eta=0}^{\eta=\infty} - \sqrt{\frac{4\tau}{\pi}} \left(\exp \left(-\frac{\eta^2}{4\tau} \right) \right) \Big|_{\eta=0}^{\eta=\infty} \right] \quad (1.34)$$

O primeiro termo entre colchetes é nulo para ambos os limites. O segundo termo é nulo quando η tende ao infinito. Então, a quantidade média adsorvida é apresentada na Equação (1.35).

$$\bar{C}_P = C_{B0} \sqrt{\frac{4\tau}{\pi}} \quad (1.35)$$

Considerando o caso em que a resistência externa à de transferência de massa não é desprezível, a integração da Equação (1.31) leva à Equação (1.36).

$$\bar{C}_P = C_{B0} \left[\left(\eta \operatorname{erfc} \left(\frac{\eta}{\sqrt{4\tau}} \right) \right) \Big|_{\eta=0}^{\eta=\infty} - \sqrt{\frac{4\tau}{\pi}} \left(\exp \left(-\frac{\eta^2}{4\tau} \right) \right) \Big|_{\eta=0}^{\eta=\infty} - \frac{1}{Bi_m} \left(\exp(Bi_m \eta + Bi_m^2 \tau) \operatorname{erfc} Bi_m \sqrt{\tau} + \frac{\eta}{2\sqrt{\tau}} \right) \Big|_{\eta=0}^{\eta=\infty} \right] \quad (1.36)$$

O primeiro e segundo termos entre parênteses são idênticos aos da Equação (1.34). O terceiro termo é facilmente obtido para η igual a zero, para η tendendo ao infinito um valor limite deve ser determinado, e é igual a 1. Então, a quantidade adsorvida total é calculada de acordo com a Equação (1.37).

$$\bar{C}_P = C_{B0} \left[\sqrt{\frac{4\tau}{\pi}} - \frac{1 - \exp(Bi_m^2 \tau) \operatorname{erfc}(Bi_m \sqrt{\tau})}{Bi_m} \right] \quad (1.37)$$

Ao multiplicar as Equações (1.35) e (1.37) por K , constante da isoterma de adsorção linear, Equação (1.2), obtêm-se as Equações (1.38) e (1.39).

$$\bar{q} = KC_{B0} \sqrt{\frac{4\tau}{\pi}} \quad (1.38)$$

$$\bar{q} = KC_{B0} \left[\sqrt{\frac{4\tau}{\pi}} - \frac{1 - \exp(Bi_m^2 \tau) \operatorname{erfc}(Bi_m \sqrt{\tau})}{Bi_m} \right] \quad (1.39)$$

As soluções analíticas apresentadas até aqui sempre consideraram um banho infinito, em que a concentração na fase fluida é considerada constante enquanto os fenômenos de difusão e adsorção ocorrem dentro do adsorvente sólido. Para desenvolver um modelo matemático mais confiável, uma abordagem de banho finito deve ser considerada. O item a seguir apresenta essa temática.

2.2.2. Banho finito

Em adsorção em batelada, a variação da massa de soluto na fase fluida está relacionada à taxa (por volume de partícula) de massa que é adsorvida, de acordo com a Equação (1.18). Para utilizar a mesma dimensão considerada nos modelos anteriores, a Equação (1.8) é usada para reescrever a Equação (1.18) em termos do tempo adimensional τ , conforme a Equação (1.40).

$$\frac{dC_B}{d\tau} = \frac{M}{V\rho_P} \left(\frac{R^2}{D_{app}} r_B \right) \quad (1.40)$$

Vale ressaltar que a Equação 1.40 será negativa já que o valor de r_B é negativo, em concordância com a variação da concentração na fase bulk que decresce ao longo do tempo. A taxa de transferência de massa da fase bulk para as partículas pode ser descrita pela taxa de transferência de massa por difusão da superfície externa da partícula para o seu interior ou pela taxa de transferência de massa por convecção na camada limite, respectivamente de acordo com as Equações (1.41) e (1.42).

$$r_{B,dif} = \frac{A_P}{V_P} \left[-\frac{D_{app} [\varepsilon + (1-\varepsilon)\rho_S K]}{R} \frac{\partial C_P}{\partial \eta} \Big|_{\eta=1} \right] \quad (1.41)$$

$$r_{B,con} = \frac{A_P}{V_P} k_f (C_P|_{\eta=1} - C_B) \quad (1.42)$$

A relação entre a área da partícula e o volume é igual a $(S_p + 1)/R$. Usando esta relação e a definição do número de Biot para transferência de massa, Equação (1.16), uma taxa de R_B pode ser definida, de acordo com as Equações (1.43) e (1.44).

$$R_{B,dif} = \frac{R^2}{D_{app}} r_{B,dif} = -(S_p + 1) [\varepsilon + (1-\varepsilon)\rho_S K] \frac{\partial C_P}{\partial \eta} \Big|_{\eta=1} \quad (1.43)$$

$$R_{B,dif} = \frac{R^2}{D_{app}} r_{B,con} = (S_p + 1) [\varepsilon + (1-\varepsilon)\rho_S K] Bi_m (C_P|_{\eta=1} - C_B) \quad (1.44)$$

Consequentemente, a Equação (1.44) pode ser escrita de acordo com a Equação (1.45).

$$\frac{dC_B}{d\tau} = -\frac{M}{V} \frac{R_B}{\rho_P} \quad (1.45)$$

A Equação (1.45) deve ser resolvida simultaneamente com a Equação (1.9) e as condições de contorno definidas nas Equações (1.10), (1.11) e (1.12) ou (1.17). As Equações (1.43) ou (1.44) são usadas para calcular o r_B usado na Equação (1.40).

A abordagem utilizando banho finito é estudada há bastante tempo, umas das primeiras soluções para problemas que utilizam essa consideração podem ser encontradas nos trabalhos de Carman e Haul (1954), Crank (1975), Edeskuty e Amundson (1952), Huang e Tsai (1977) e Wilson (1948). Mais recentemente essa abordagem foi empregada nos trabalhos de Iglezakis; *et al* (2019) e Kavand *et al* (2017). Na Tabela 5 estão apresentadas as soluções propostas por Crank (1975) para placa plana, cilindro e esfera desenvolvidas assumindo-se que a isoterma de adsorção é linear, que a concentração na superfície é a mesma da solução e que o adsorvente inicialmente está livre de qualquer soluto.

Tabela 5: Soluções do modelo de difusão intrapartícula para abordagem de banho finito (α é a razão entre o volume de solução e o volume da partícula).

	Solução	Equação característica
Placa	$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2\alpha(1+\alpha)}{(1+\alpha+\alpha^2q_n^2)} \exp\left(-\frac{Dq_n^2t}{l^2}\right)$	$\tan q_n = -\alpha q_n.$
Cilindro	$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4\alpha(1+\alpha)}{(4+4\alpha+\alpha^2q_n^2)} \exp\left(-\frac{Dq_n^2t}{a^2}\right)$	$\alpha q_n J_0(q_n) = -2J_1(q_n)$
Esfera	$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6\alpha(1+\alpha)}{(9+9\alpha+\alpha^2q_n^2)} \exp\left(-\frac{Dq_n^2t}{a^2}\right)$	$\tan q_n = \frac{3q_n}{3+\alpha q_n^2}$

Embora as soluções que consideram a variação da concentração do banho ao longo do tempo sejam as mais próximas do que realmente acontece experimentalmente, poucos trabalhos atuais utilizam esses modelos. Sareban e Souraki (2017) usam a abordagem do banho finito para descrever a cinética do processo de desidratação osmótica, mas ainda são pouquíssimos os trabalhos que consideram essa abordagem sendo mais comumente encontrado trabalhos que utilizam as soluções que consideram a concentração da solução constante ao longo do tempo (Banho infinito).

2.3. Modelos simplificados derivados das equações de transferência de massa

As soluções analíticas obtidas na seção anterior são a base para diversos modelos derivados, apesar de nem sempre serem válidas as hipóteses consideradas na obtenção destas soluções: (a) cinética de adsorção instantânea; (b) isoterma linear; (c) difusividades constantes, tanto na fase fluida no interior dos poros como a difusividade na superfície; (d) concentração da solução constante, para o caso de banho infinito. Destas quatro hipóteses a que geralmente é violada é a de que a isoterma é linear. Considerar a cinética de adsorção instantânea é uma hipótese razoável, já que os processos difusivos são geralmente muito lentos e considerar as difusividades constantes também é uma hipótese que deve ser feita, já que comprovar o contrário não é uma tarefa fácil. Por outro lado, considerar constante a concentração da solução é uma hipótese que obviamente é violada, já que é justamente o decréscimo da concentração da solução que é medida e usada para inferir todo o processo simultâneo de transferência de massa e adsorção.

2.3.1. Modelos baseados na raiz quadrada do tempo

As soluções apresentadas anteriormente nas Equações (1.24) a (1.26) propostas por Crank (1975), foram obtidas através do método da transformada de Laplace. E são válidas para todos valores de tempo, embora sua convergência seja muito lenta para maiores valores de tempo, estas soluções convergem muito rapidamente para valores de tempo curtos, de modo que as Equações (1.24) a (1.26) podem ser simplificadas considerando apenas o primeiro termo da equação, termo da raiz quadrada do tempo, levando à Equação (1.46), onde a relação entre a quantidade adsorvida com a raiz quadrada do tempo aparece explicitamente.

$$\bar{q} = KC_{B0} (S_p + 1) \sqrt{\frac{4\tau}{\pi}} = KC_{B0} (S_p + 1) \sqrt{\frac{4Fo}{\pi}} \quad (1.46)$$

Ainda é possível observar que a solução obtida para um sólido plano semi-infinito apresentada na Equação (1.38) também é representada pela Equação (1.46) já que para um plano constante S_p é igual 0. Para que as soluções apresentadas nas Equações (1.24) a (1.26) possam ser simplificadas à Equação (1.46) é preciso descartar alguns termos da solução, o que é válido para o período de tempo inicial do processo. Por outro lado, a obtenção da solução apresentada na Equação (1.36) se baseia em um sólido semi-infinito;

pode-se observar que para os instantes iniciais do processo, mesmo sólidos com dimensões finitas, podem ser bem aproximados por um sólido semi-infinito, já que as concentrações próximas ao centro do sólido ainda permanecem nulas.

Apesar de serem soluções obtidas a partir de hipóteses distintas, para o período inicial ambos caminhos levam à mesma solução simplificada. Deve-se ressaltar que para o cilindro infinito e esfera, mesmo a concentração no centro sendo nula nos instantes iniciais, ocorre a diminuição da área perpendicular à direção da transferência de massa; assim, para cilindro infinito e esfera, o período de tempo que esta aproximação é válida deve ser ainda menor. Por fim, deve ser enfatizado que a Equação (1.46) foi obtida considerando que a concentração da solução, C_B , é constante e que a resistência externa à transferência de massa é desprezível, além de ser válida somente para tempos curtos.

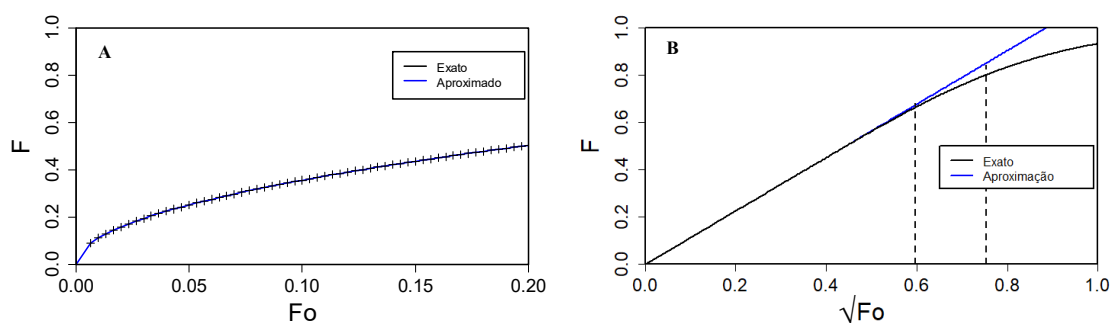
Uma vez que a dependência da quantidade adsorvida em função da raiz quadrada do tempo pode ser desenvolvida para as partículas planas, cilíndricas e esféricas, a solução para estas três geometrias (Equação (1.46)) é comparada por meio das Figuras 2, 3 e 4 às soluções propostas pela abordagem do banho infinito em gráficos de F versus F_0 . Sendo que F é fração de massa adsorvida em relação ao valor máximo em equilíbrio q_∞ , alcançado quando o tempo é infinito dado pela Equação (1.47).

$$F = \frac{q}{q_\infty} = \frac{q}{KC_{B0}} \quad (1.47)$$

Na Figura 2A pode-se observar que, para as partículas com formato de placas, ambas as abordagens levam a valores similares de tempo adimensional até 0.2. Para partículas cilíndricas e esféricas, essa similaridade é perdida em valores menores que 0.1, como pode ser observado nas Figuras 3 e 4.

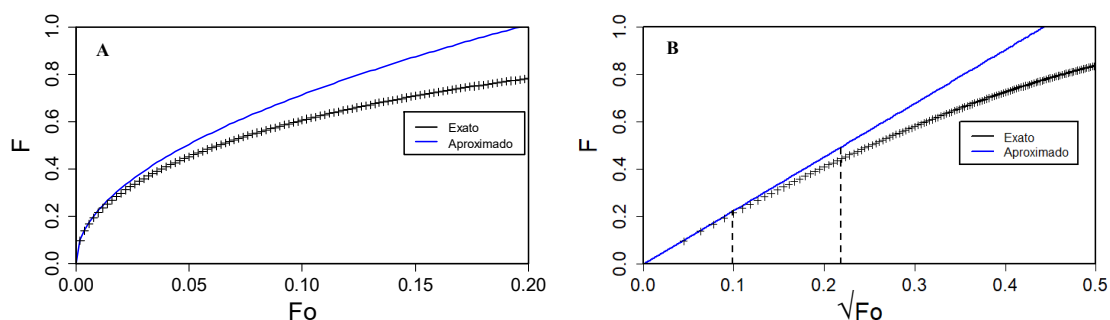
O tempo necessário para um desvio de 5% entre as duas abordagens, é aproximadamente 95 min para uma placa plana, o que é obtido a um F_0 de 0,75. Considerando-se um desvio de 1% entre as duas abordagens este tempo é reduzido para aproximadamente 59 min (F_0 de 0,596), conforme mostrado na Figura 2 B.

Figura 2: Comparação da fração de massa adsorvida em função (A) do número de Fourier, (B) da raiz quadrada do Fourier para partículas adsorventes planas usando as abordagens Raiz Quadrada (aproximação) e Banho Infinito (exata) sendo que as linhas pontilhadas representam tempo necessário para um desvio de 1% e de 5%.



Já para partículas cilíndricas e esféricas a similaridade entre as duas abordagens é perdida em valores menores que 0,1 para o tempo adimensional, como pode ser observado nas Figuras 3 e 4 A. O tempo necessário para um desvio de 5% é de aproximadamente 8 min (Fo de 0,218) para cilindros, como pode ser visualizado na Figura 3B, e de 2,77 min (Fo de 0,129) para esferas, Figura 4B. Já para o caso em que se considera um desvio de até 1% esse valor diminui ainda mais, sendo de 1,63 (Fo de 0,099) para cilindros e de 0,55 min (Fo de 0,057) para partículas esféricas.

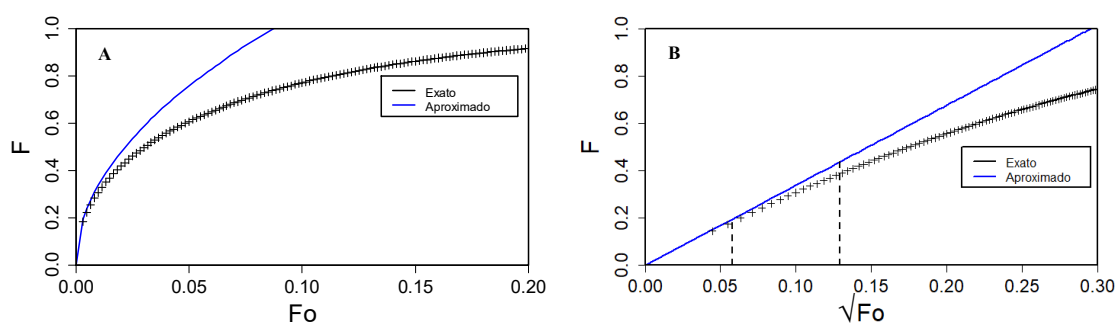
Figura 3: Comparação da fração de massa adsorvida em função (A) do número de Fourier, (B) da raiz quadrada do Fourier para partículas adsorventes cilíndricas usando as abordagens Raiz Quadrada (aproximada) e Banho Infinito (exata) sendo que as linhas pontilhadas representam tempo necessário para um desvio de 1% e de 5%.



Essa maior diferença entre as soluções para cilindros e esferas pode ser facilmente entendida por meio da análise das Equações (1.24) a (1.26). Observa-se que na Equação (1.24), relativa à placa plana infinita, os termos da soma da função ierfc são descartados. Já na Equação (1.25) relativa ao cilindro infinito, são descartados termos proporcionais a τ , $\tau^{3/2}$, ...; na Equação (1.26), relativa à esfera, são descartados os termos da soma da função ierfc e um termo proporcional a τ . Para tempos curtos, os termos da soma da função ierfc realmente podem ser descartados, mas o descarte dos termos proporcionais

a τ leva a imprecisões maiores, o que pode estar ligado ao fato da diminuição da área na direção perpendicular à transferência de massa para o cilindro infinito e esfera.

Figura 4: Comparação da fração de massa adsorvida em função (A) do número de Fourier, (B) da raiz quadrada do Fourier para partículas adsorventes esféricas usando as abordagens Raiz Quadrada (aproximada) e Banho Infinito (exata) sendo que as linhas pontilhadas representam tempo necessário para um desvio de 1% e de 5%.



O uso da relação entre a quantidade adsorvida e a raiz quadrada do tempo é rotineiramente empregado para se avaliar a difusão intrapartícula. Esta relação é referenciada como "Modelo de difusão intrapartícula de Weber e Morris" devido ao trabalho de Weber e Morris (1963) sobre a cinética de adsorção no carvão ativado. Este trabalho é amplamente citado (cerca de 6989 citações segundo o Google acadêmico) embora as fundamentações matemáticas sejam geralmente creditadas a Crank (1975). Matematicamente, essa correlação é representada pela Equação (1.48) onde a quantidade adsorvida, q_t , varia linearmente como uma função da raiz quadrada do tempo t , onde K_{id} é constante da taxa de difusão intrapartícula e C é uma constante que representaria (erroneamente) o grau do efeito de fronteira.

$$q_t = K_{id} \sqrt{t} + C \quad (1.48)$$

O gráfico da quantidade adsorvida versus raiz do tempo possui uma relação linear para os tempos iniciais quando não há resistência externa a transferência de massa e deve passar pela origem, uma vez que no instante inicial considera-se que o adsorvente está livre de soluto. Em contra partida, quando há resistência externa a transferência de massa, esse gráfico irá apresentar uma curvatura crescente partindo do zero nos tempos iniciais, esse comportamento foi observado por Edeskuty e Amundson (1952).

Conseqüentemente, ao se analisar a inclinação dessas curvas quando há a resistência externa elas apresentarão um coeficiente linear negativo (constante C na Equação (1.48)), e não positivo como é comumente citado, conforme já havia sido

observado experimentalmente por Mckay e Poots (1980) e mais recentemente por Zhu, *et al.* (2016).

A maioria dos trabalhos atuais (ALBADARIN *et al.*, 2011; ISMAIL; HUSSAIN; AKRAM, 2013; JAIN; GOGATE, 2017; MAHAMOUD *et al.*, 2012; SHI *et al.*, 2010; SRIVASTAVA *et al.*, 2006) em contrapartida, não evidenciam esse comportamento inicial com a curvatura para os casos em que há resistência externa a adsorção, o que muito provavelmente se deve aos valores não serem coletados em tempos baixos o suficiente para apresentarem esse comportamento, já que o valor da constante só será realmente positivo quando valores em tempo alto são erroneamente considerados. O valor negativo da constante é coerente, já que, a presença de uma resistência externa acarretaria uma maior dificuldade na ocorrência do processo de adsorção e não o contrário como é suposto ao assumir-se que tal constante é positiva.

O valor dessa constante além de ser geralmente relatado como positivo é também frequentemente relacionado com a espessura da camada limite, como sendo maior o efeito da camada limite quanto maior for o valor de C , o que não possui embasamento. Se considerarmos as Equações (1.38), (1.39) para valores de tempo alto, os termos referentes a multiplicação da função $erfc$ com o exponencial de Biot podem ser descartados. Assim, a Equação (1.39) pode ser resumida ao termo da raiz quadrada do tempo menos o inverso do número de Biot. Dados plotados por Schwaab *et al.* (2017) utilizando o modelo com e sem a resistência externa a transferência de massa para um Biot de 10, apresentam uma diferença constante e igual a menos o inverso do número de Biot para tempos altos. Comprovando que a constante estaria ligada ao inverso do número de Biot, e não relacionada a espessura da camada limite, uma vez que, a camada limite é a relação entre o transporte de massa convectivo e difusivo ambos na fase fluida (sendo esta razão o número de Sherwood), enquanto que o número de Biot está relacionado a razão entre o transporte de massa convectivo na fase fluida e difusivo no interior da partícula.

Outra prática bastante corriqueira é a análise da presença de múltiplas retas no gráfico de raiz de t versus quantidade adsorvida, relação estabelecida pela Equação (1.46). De acordo com as referências que utilizam essa análise pode-se inferir a presença das etapas da adsorção que representam a difusão em macro, meso e microporos por meio das múltiplas retas formadas (ALBADARIN *et al.*, 2011; ALLEN; MCKAY; KHADER, 1989; CHEN; BAI, 2013). Ou ainda, autores como Cheung *et al.* (2007), Koumanova *et al.* (2003) e Srivastava *et al.* (2006) que atribuem a seção linear inicial a resistência à transferência de massa externa, seguido de uma etapa em que a difusão intrapartícula é a limitante e finalizando com uma etapa mais lenta devido à aproximação ao equilíbrio.

Albadarin *et al.* (2011) conferem à primeira região do gráfico a forte atração eletrostática entre o adsorbato e a superfície externa do adsorvente.

Embora seja comumente utilizado o uso de seções multilíneas no gráfico da quantidade adsorvida em função da raiz quadrada do tempo é um procedimento muito subjetivo e sem qualquer apoio matemático, ao se plotar esse gráfico pode-se observar que o mesmo apresenta uma curva suave, sendo que seções lineares podem ser arbitrariamente definidas ao longo da curva. Se os dados de quantidade adsorvida forem plotados versus o tempo adimensional e não em função da raiz quadrada do tempo, ainda assim, seria possível encontrar seções lineares no gráfico confirmando a incerteza desse procedimento (SCHWAAB *et al.*, 2017).

2.3.2. Modelo de Boyd-Reichenberg

Outro modelo derivado das equações de transferência de massa foi proposto por Boyd *et al.* (1947) para descrever o processo cinético da troca iônica, Reichenberg (1953) por sua vez apresentou em seu trabalho soluções derivadas deste modelo. Ambos autores são bastante conhecidos e seus modelos são constantemente utilizados em trabalhos acadêmicos.

O modelo de Boyd *et al.* (1947) parte da solução da Equação (1.9) para o caso em que a resistência externa à transferência de massa é desprezada, assumindo partículas esféricas ($S_p = 2$), concentração inicial do sólido nula e concentração da fase fluida (bulk) constante, conforme Equação (1.22). A equação característica para este caso se encontra na Tabela 1 ($\gamma_n = n\pi$), sendo q_∞ igual a KC_{B0} . E a solução apresentará a forma da Equação (1.49).

$$F = 1 - \frac{2(S_p + 1)}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-\pi^2 n^2 \tau) \quad (1.49)$$

Em termos de t , a Equação(1.49) fica conforme a Equação (1.50).

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{D\pi^2 n^2 t}{R^2}\right) \quad (1.50)$$

A qual definindo-se a constante B na Equação (1.51) se torna a Equação (1.52) (BOYD *et al.*, 1947).

$$B = \frac{D_{app}\pi^2}{R^2} \quad (1.51)$$

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-Bn^2t) \quad (1.52)$$

Durante a realização de seus experimentos, Boyd *et al.* (1947) preocuparam-se em garantir experimentalmente as considerações feitas, principalmente que a resistência à transferência de massa externa pode ser desconsiderada e que a concentração bulk é constante. Para isso foram utilizadas soluções altamente diluídas do adsorbato, para que a concentração de solução pudesse ser considerada constante.

Uma aproximação para a Equação (1.52) é proposta por Reichenberg (1953) na qual em valores suficientemente altos de F , apenas um termo da série é utilizado. Portanto a Equação (1.52) se reduz a Equação (1.53).

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \exp(-Bt) = 1 - \frac{6}{\pi^2} \exp(-\pi^2\tau) \quad (1.53)$$

Para pequenos valores de F , a Equação (1.54) foi obtida utilizando-se a fórmula de Poisson e considerando-se apenas os dois primeiros termos após a integração (REICHENBERG, 1953).

$$F = \frac{6}{\pi^{3/2}} \sqrt{Bt} - \frac{3}{\pi^2} (Bt) = \frac{6}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\tau} - 3\tau \quad (1.54)$$

A Equação (1.54) também pode ser obtida utilizando-se a Equação (1.26) para esfera desconsiderando-se apenas o termo da integral da função erro complementar. A Equação (1.54) apresenta valores altos de Bt para qualquer valor de F e erro 0 quando F igual a 0. As Equações (1.55), (1.56) e (1.57) apresentam as equações de Bt em função de F . Sendo a Equação (1.55) referente a Equação (1.53) e as Equações (1.56) e (1.57) à Equação (1.54), considerando dois termos e apenas um, respectivamente.

$$Bt = -\log\left(\frac{\pi^2}{6}(1-F)\right) \quad (1.55)$$

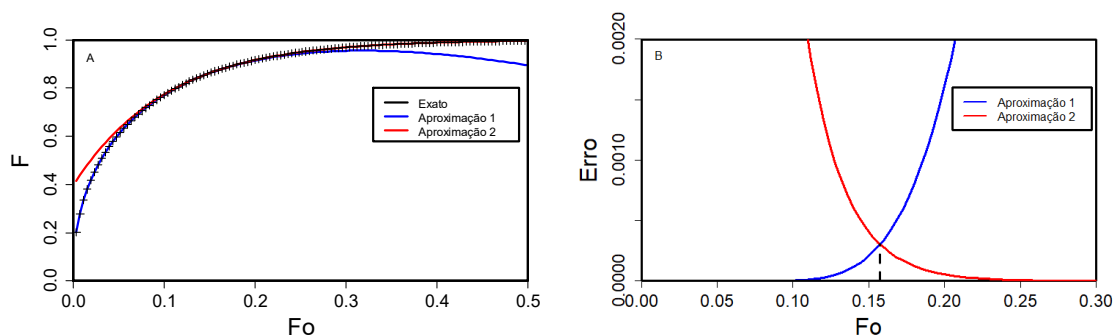
$$Bt = 2\pi - \frac{\pi^2 F}{3} \left(1 - \frac{\pi F}{3}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.56)$$

$$Bt = \frac{F^2 \pi^3}{36} \quad (1.57)$$

De acordo com Reichenberg (1953) para o valor de 0,85 ambas Equações (1.53) e (1.54) fornecem valores de Bt que concordam com o mínimo de variação de F . Deste modo a Equação (1.54) é utilizada para valores de F entre 0 e 0,85 e a Equação (1.53) de 0,85 a 1. Entretanto, os cálculos foram refeitos neste trabalho e o valor em que ambas equações apresentam a menor variação entre si foi para F igual a 0,87, conforme

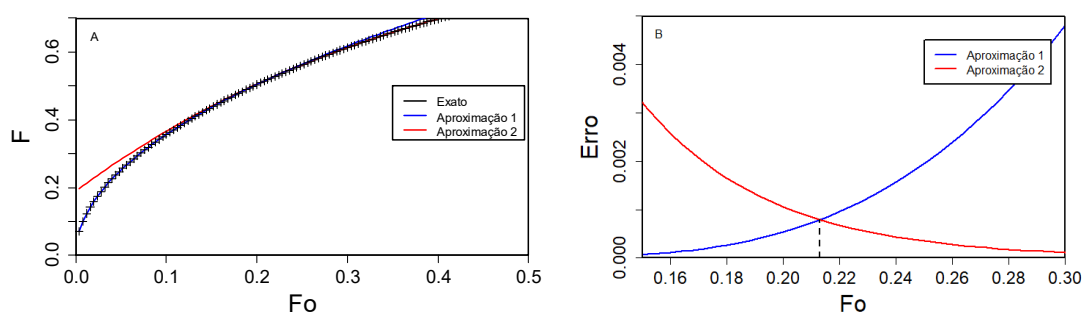
apresentado na Figura 5A, sendo a solução da Equação (1.54) utilizada até 0,87 (Aproximação 1), pois coincide com a solução exata e a solução dada pela Equação (1.53) (Aproximação 2) coerente com os valores a partir de F maior que 0,87. O número de Fourier em que ocorre a transição é de 0,157, como pode ser observado na Figura 5B quando o erro das duas aproximações é equivalente.

Figura 5: Comparação do número de Fourier em função da (A) fração de massa adsorvida, (B) erro utilizando as soluções (Equações (1.52), (1.53) e (1.54) para esfera.



De maneira semelhante ao realizado para esfera a solução exata para placa plana e para cilindros foi comparada com aproximações afim de se verificar em qual valor ocorre a transição entre as aproximações com o mínimo de diferença entre os resultados. Para placa o valor limite é 0,52, sendo que de 0 até 0,52 no valor de F pode-se utilizar a Equação (1.46) para $S = 0$ (Aproximação 1), e para F de 0,53 a 1 a Equação (1.22) para $S = 0$ (Aproximação 2), é que mais se aproxima da solução completa, conforme pode ser observado na Figura 6A, o valor para o número de Fourier em que ocorre esta transição é de 0,213.

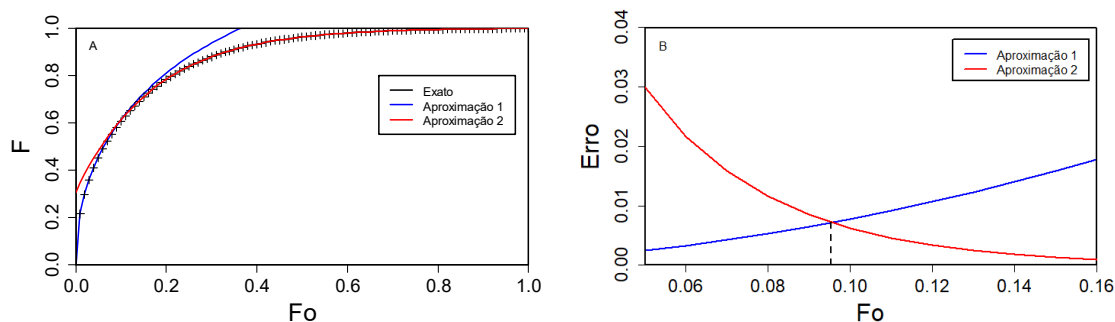
Figura 6: Comparação do número de Fourier em função da (A) fração de massa adsorvida, (B) erro utilizando diferentes soluções para placa plana.



Para cilindros a Aproximação 1 pode ser feita com a Equação (1.25), com F variando de 0 até o valor 0,60, deste valor até 1 deve-se utilizar a Equação (1.22) com

$S = 1$ (Aproximação 2), para que se obtenha a maior proximidade com a solução completa. A transição entre as duas aproximações ocorre para o número de Fourier igual a 0,095, como pode ser evidenciado na Figura 7A e B.

Figura 7: Comparação do número de Fourier em função da (A) fração de massa adsorvida, (B) erro utilizando diferentes soluções para cilindro infinito.



Em seu artigo, Boyd *et al.* (1947) derivaram a Equação (1.52) e calcularam F para uma série de valores de Bt . No entanto, Reichenberg (1953) afirma que a forma mais útil de tabulação é a de Bt para uma série de valores adequados de F , uma vez que é desejável que os erros em Bt sejam menores que uma variação de 0,001 no valor de F .

Convenientemente Boyd *et al.* (1947) analisaram a Equação (1.52) por meio de um gráfico de (F versus Bt) sendo B o parâmetro dado pela relação apresentada na Equação (1.51). Para cada valor F experimental, o valor correspondente (Bt) foi lido da tabela e dividido pelo valor t experimental correspondente. Caso os dados obedecam a Equação (1.52) os valores de B serão constantes implicando na aplicabilidade do modelo.

Pode-se observar que F é uma função matemática calculável de Bt , assim como Bt pode ser determinada a partir de F , para um dado valor de t . F será dependente somente do coeficiente de difusão e do raio da partícula, e será independente da concentração inicial. Os valores de Bt podem ser plotados em relação aos valores experimentais de t e uma linha reta (de inclinação B) passando pela origem deve ser obtida desde que o coeficiente de difusão aparente D_{app} não varie com F .

O gráfico de Bt versus t é utilizado para determinar o processo de transferência de massa dominante, em que uma reta linear através da origem significa que o processo de adsorção é controlado pela difusão intrapartícula (REICHENBERG, 1953). Caso contrário, o processo de adsorção é controlado pela difusão através do filme ou por ambos. A partir da inclinação da linha reta no gráfico de Boyd *et al.* (1947), o coeficiente de difusão pode ser calculado pela Equação (1.51).

No gráfico de Boyd *et al.* (1947), Bt é plotado em função de t , ou seja, tem-se a variável t em função da própria t , tal relação é chamada de correlação espúria e está associada a possíveis resultados tendenciosos do gráfico. Entretanto, para este caso embora tal relação seja aparente ela não existe de fato, uma vez que o valor de Bt é calculado pelo valor de F de acordo com as Equações (1.55), (1.56) e (1.57) não estando diretamente ligado ao t .

Para pequenos valores de Bt as séries na Equação (1.52) convergem lentamente, sendo que, apenas a camada esférica mais externa do adsorvente possui íons adsorvidos, nessa situação, em que se pode considerar esfera infinita, pode-se realizar a aproximação da esfera para uma placa de área $4\pi r_0^2$. A quantidade de adsorvente contida poderá ser obtida por uma equação para a difusão em um sólido semi-infinito conforme apresentado na Equação (1.58) (BOYD *et al.*, 1947). Pode-se observar que esta solução é semelhante a obtida na Equação (1.46) onde a relação entre a quantidades adsorvidas com a raiz quadrada do tempo aparece.

$$F = \frac{6}{\pi^{\frac{3}{2}}} \sqrt{Bt} = 1.08\sqrt{Bt} \quad (1.58)$$

Para estes casos a Equação (1.52) não apresenta bons resultados quando empregada, sendo mais conveniente utilizar a aproximação (BOYD *et al.*, 1947). A solução obtida na Equação (1.58) também poderia ser obtida pelo método da transformada de Laplace, conforme expresso na Equação para uma partícula esférica quando simplificados 2 termos da solução.

Os modelos de difusão de Boyd *et al.* (1947) já foram aplicados em diversos estudos como os de Gupta e Ali (2001), Qian *et al.* (2018) e Yao e Chen (2017). Entretanto, os cuidados para que as condições estabelecidas sejam obedecidas experimentalmente nem sempre são levados em consideração, o que torna o uso da Equação (1.52) e suas simplificações incorreto.

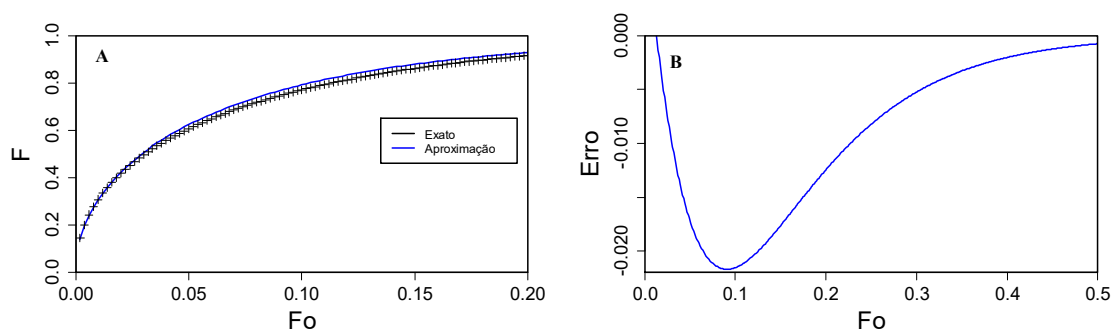
2.3.3. Modelo de Vermeulen

Em seu trabalho Vermeulen (1953) estudou uma aproximação empírica para a série infinita obtida pela resolução do modelo de difusão intrapartícula conforme proposto por Boyd *et al.* (1947) e Crank (1975) na Equação (1.52). De acordo com Vermeulen (1953) a Equação (1.59) indica que F é uma função somente de t e pode ser substituída pela Equação (1.59) como uma aproximação empírica.

$$F = (1 - \exp(-Bt))^{\frac{1}{2}} \quad (1.59)$$

Na Figura 8 são apresentados os ajustes utilizando o modelo proposto por Vermeulen (1953) e a solução exata. Observa-se que o modelo proposto por Vermeulen (1953) se aproxima bastante da solução para banho infinito, entretanto, embora possua boa similaridade é com um modelo que considera banho infinito, uma aproximação muito grosseira dos experimentos típicos de adsorção em batelada, onde a concentração da fase líquida muda significativamente ao longo do tempo.

Figura 8: Comparação do número de Fourier em função da (A) fração de massa adsorvida, (B) erro utilizando diferentes soluções para esfera usando modelo de Vermeulen (1953).



Diversos artigos utilizam a aproximação empírica proposta por Vermeulen (1953), como os de Apiratikul *et al.* (2011), Guo *et al.* (2008), Saha *et al.* (2004), Streat *et al.* (1995) e Sulak *et al.* (2007) mas não se preocupam em frisar a sua fundamentação empírica.

2.4. Modelos baseados em resistência externa

Os modelos baseados em transferência de massa externa assumem que a etapa controladora do processo de adsorção é o transporte de massa externo. De acordo com Suzuki (1990) neste caso, a concentração de soluto na partícula é assumida como uniforme, e a transferência de massa da fase fluida para o sólido pode ser representada pela equação (1.60). No entanto, vale ressaltar que esse efeito pode ser significativamente reduzido pela agitação rápida e constante da solução durante os experimentos. Este modelo pode ser encontrado nos trabalhos de Furusawa e Smith (1973), Mathews e Weber (1984) e Mckay (1983).

$$\frac{dC_B}{dt} = k_f S_S (C_B - C_S) \quad (1.60)$$

Em que, C_B é a concentração na fase líquida, C_S é a concentração na superfície externa da partícula, k_f é o coeficiente de transferência de massa externa e S_s é dado pela Equação (1.61).

$$S_s = \frac{3m_s}{R\rho_s(1-\varepsilon)} \quad (1.61)$$

Sendo m_s a razão entre a massa de adsorvente e volume de solução fluida, ρ_s , ε e R são densidade do sólido, porosidade e raio da partícula, respectivamente. A Equação (1.60) deve ser resolvida juntamente com a equação diferencial resultante do balanço de massa na partícula e com as respectivas condições de contorno e iniciais. Entretanto, faz-se necessário o uso de métodos numéricos para que este sistema de equações diferenciais seja resolvido.

Uma solução analítica é possível sob algumas condições específicas. A primeira condição é que não haja difusão intrapartícula, ou seja, o processo é governado apenas pela difusão externa (etapa 1), além disso a isoterma deve ser linear e a concentração na superfície externa deve ser igual a concentração no poro do sólido. Sob essas hipóteses a Equação (1.62) pode ser escrita.

$$m_s \frac{dq}{dt} = k_f S_s (C_B - C_S) \quad (1.62)$$

Resolvendo-se a Equação (1.62) juntamente com a Equação (1.60) utilizando a relação da isoterma linear, chega-se a solução apresentada na Equação (1.63) (FURUSAWA; SMITH, 1973; MCCONVEY; MCKAY, 1985).

$$\frac{C_B}{C_{B0}} = \frac{1}{1+m_s K} + \frac{m_s K}{1+m_s K} \exp \left[- \left(\frac{1+m_s K}{m_s K} \right) k_f S_s t \right] \quad (1.63)$$

É importante enfatizar que este modelo despreza a resistência interna a transferência de massa e considera que há apenas a resistência externa. Entretanto, experimentalmente a resistência externa pode ser praticamente eliminada por uma boa agitação, o que é facilmente conseguido. Ainda assim, esta metodologia é bastante utilizada por autores na literatura, apenas para estimação do coeficiente convectivo. Os dados normalmente utilizados são referentes aos instantes iniciais que estão atrelados a grandes dificuldades de execução experimental e atrelados a erros maiores.

2.5. Modelo Linear Driving Force (LDF)

O modelo para transferência de massa intrapartícula conhecido como Força Motriz Linear (LDF - *Linear Driving Force*) foi sugerido por Glueckauf e Coates (1945) Glueckauf e Coates (1945). Considera-se que a força motriz para transferência de massa em uma partícula de adsorvente é a diferença entre a quantidade adsorvida na superfície (q^*) e a média da quantidade adsorvida na partícula (\bar{q}), sendo representado pela Equação (1.64) onde k_{LDF} é a constante de proporcionalidade do modelo (GLUECKAUF, 1955).

$$\frac{d\bar{q}}{dt} = k_{LDF} (q^* - \bar{q}) \quad (1.64)$$

Além de \bar{q} , q^* também é uma função do tempo. Por ser a quantidade que estaria adsorvida em equilíbrio com a concentração de adsorbato na fase líquida no instante t , q^* pode ser expresso por uma isoterma de adsorção. Para o modelo LDF, pode-se assumir uma isoterma linear, onde as mudanças no gradiente de concentração da solução são graduais, conforme Equação (1.65) onde K é a constante de equilíbrio de adsorção e $C_B(t)$ é a concentração de adsorbato na fase líquida, a qual é função do tempo conforme a Equação (1.65) (GLUECKAUF, 1955).

$$q^*(t) = KC_B(t) \quad (1.65)$$

Para resolver a equação diferencial do modelo, explicita-se a dependência de \bar{q} com $C_B(t)$, de acordo com a Equação (1.66), onde V é o volume de solução, M é a massa de adsorvente e C_0 é a concentração inicial de adsorbato.

$$\bar{q}(t) = \frac{V}{M} (C_0 - C_B(t)) \quad (1.66)$$

Substituindo as Equações (1.65) e (1.66) em (1.64) e resolvendo a EDO, obtém-se a Equação (1.67).

$$C_B(t) = \frac{C_{B0}}{1 + \frac{KM}{V}} \left(1 + \frac{KM}{V} \exp \left(-k_{LDF} \left(1 + \frac{KM}{V} \right) t \right) \right) \quad (1.67)$$

Retornando-se novamente para \bar{q} com a Equação (1.66) a variação da quantidade média adsorvida com o tempo segundo o modelo LDF é dada pela Equação (1.68) (RODRIGUES; SILVA, 2016).

$$\bar{q}(t) = \frac{KC_{B0}}{1 + \frac{KM}{V}} \left(1 - \exp \left(-k_{LDF} \left(1 + \frac{KM}{V} \right) t \right) \right) \quad (1.68)$$

A solução apresentada na Equação (1.68) obtida utilizando-se o modelo LDF é idêntica a solução proposta pelo modelo de Furusawa-Smith (1973) baseado em transferência de massa externa quando a isoterma é linear, como pode ser observado na Equação (1.63) sendo m_s igual a M/V .

A equação do modelo LDF (1.64) lembra a de Lagergren de pseudo-primeira ordem, embora tais modelos apresentem diferenças significativas (RODRIGUES; SILVA, 2016). Essa semelhança pode causar certa confusão e conduzir a erros na integração da equação diferencial do modelo LDF, visto que a taxa de adsorção não é proporcional à distância do equilíbrio e q^* não pode ser tratado como constante.

2.6. Modelos Empíricos

Modelos empíricos para descrever a cinética de adsorção têm sido amplamente utilizados, entretanto muitas vezes esses modelos negligenciam etapas importantes no processo de adsorção, sendo inconsistentes teoricamente (GARCIA-REYES; RANGEL-MENDEZ, 2010). Nesta seção serão abordados brevemente os modelos propostos por Zeldowitsch (1934) (geralmente chamado de Modelo de Elovitch) e Lagergren (1898).

2.6.1. Modelo de Elovich

O modelo de Elovich foi desenvolvido como uma equação cinética de quimissorção por Zeldowitsch (1934) e é descrito pela Equação (1.69).

$$\frac{dq}{dt} = \alpha \exp^{-\beta q} \quad (1.69)$$

Sendo q a quantidade de gás adsorvido no tempo t , α a taxa de adsorção inicial e β uma constante (HO; MCKAY, 1999; QIU *et al.*, 2009). Observa-se que este modelo só atinge o equilíbrio quando q tende ao infinito, o que pode ser visto como uma inconsistência, já que o valor de q no equilíbrio deve ser um valor finito. A Equação (1.69) pode integrada considerando que no tempo igual a zero a quantidade adsorvida é nula, chegando-se na Equação (1.70).

$$q = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta t + 1) \quad (1.70)$$

Para facilitar a estimação dos parâmetros a soma com o número 1 é descartada considerando-se que $\alpha\beta t \gg 1$, simplificação proposta e comprovada por Chien e Clayton (1980) em seu trabalho, sendo assim a Equação (1.71) reescrita conforme a equação (1.73), sendo t_0 dado pela Equação (1.72):

$$q = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta t) = \frac{1}{\beta} \ln(t) - \frac{1}{\beta} \ln(t_0) \quad (1.71)$$

$$t_0 = \left(\frac{1}{\alpha a} \right) \quad (1.72)$$

Ao se plotar o gráfico de q versus $\ln(t)$, o mesmo deve produzir uma linha reta. Observa-se que a Equação (1.72) não satisfaz a condição inicial, além disso a constante t_0 aparenta estar referindo-se a um tempo inicial, o que não ocorre de fato.

2.6.2. Modelo de Lagergren

Em 1898 Lagergren descreveu o processo cinético de adsorção em fase líquido-sólido de ácido oxálico e ácido malônico em carvão vegetal, utilizando uma equação diferencial ordinária de primeira ordem (Equação (1.73)).

$$\frac{dq}{dt} = k_1 (q_e - q) \quad (1.73)$$

Sendo q_e e q são as capacidades de adsorção no equilíbrio e no tempo t e k_1 é a constante cinética de pseudo-primeira ordem. De acordo com essa equação, a taxa de adsorção é proporcional a distância entre o equilíbrio e a quantidade adsorvida no instante t . Já o modelo de pseudo-segunda ordem é expresso pela Equação (1.74), onde k_2 é a constante cinética de pseudo-segunda ordem.

$$\frac{dq}{dt} = k_1 (q_e - q)^2 \quad (1.74)$$

Apesar de não terem uma fundamentação teórica rigorosa, estes modelos de Lagergren são amplamente utilizados e tem cerca de 6269 citações segundo o Google acadêmico. Uma análise crítica mais detalhada do modelo de Lagergren pode ser encontrada no trabalho do Rodrigues e Silva (2016), onde fica claro que estes modelos apresentam falhas conceituais já na determinação da força motriz, pois nos instantes iniciais o sistema não “sente” qual é o valor de q_e , que será alcançado somente no

equilíbrio final. Deve ser observado que o modelo LDF tem uma equação parecida, mas leva e m consideração o valor em equilíbrio é calculado a partir da concentração em cada instante, o que é mais adequado.

Além disso, os dois modelos empíricos apresentados nesta seção, Elovich e Lagergren, não podem ser usados para prever o que acontecerá em alguma condição distinta daquela usada para a estimação, pois o valor da massa de adsorvente e volume de solução líquida não são considerados.

2.7. Estimação dos parâmetros

2.7.1. Método de Furusawa-Smith

Furusawa e Smith propuseram em 1973 um método para cálculo do coeficiente de transferência de massa por meio do estudo da adsorção de benzeno em carvão. O modelo proposto consiste em método simplificado para estimar o coeficiente de transferência de massa externo a partir de dados cinéticos de adsorção em batelada sem a necessidade de resolver equações diferenciais parciais.

Supõe-se que a etapa de reação durante a transferência de massa (etapa 3) seja rápida em relação às duas primeiras etapas. Além disso, se a agitação é rápida, tem-se que a concentração C_p de adsorbato e a concentração de partículas no líquido são quase uniformes de modo que a variação de C_p com o tempo está relacionada ao coeficiente de transferência de massa externo pela equação (1.60).

A simplificação consiste em considerar que C_s se aproxima de zero e C_B se aproxima de C_{B0} para os instantes iniciais em que t tende a zero, tem-se que a Equação (1.60) pode ser reescrita conforme a Equação (1.75).

$$\left[\frac{d(C_B/C_{B0})}{dt} \right]_{t=0} = -\frac{3k_f m_s}{R\rho_s(1-\varepsilon)} \quad (1.75)$$

Deste modo, a inclinação em $t = 0$ de um gráfico de (C/C_{B0}) vs. t é igual ao lado direito da Equação (1.75). A partir da inclinação o coeficiente de transferência de massa k_f pode ser obtido.

Este método é amplamente utilizado (LEYVA-RAMOS; GEANKOPLIS, 1985) devido não necessitar da resolução de equações diferenciais parciais, contudo, vale ressaltar que este modelo pressupõe que o coeficiente convectivo seja finito, o que não é verdadeiro quando a resistência externa à transferência de massa é desprezível.

Além disso, este método depende de medidas experimentais com boa precisão no início da adsorção, o que não é fácil de se obter na prática, uma vez que as medidas em tempos muito curtos são mais sensíveis a erros experimentais, ainda mais quando esta derivada tende a valores muito altos.

2.7.2. Método de Yao e Chen

O método proposto por Yao e Chen (2015) consiste em um método no qual tenta-se sanar algumas das dificuldades do método anterior para obter-se os valores da quantidade adsorvida nos instantes iniciais da adsorção. Os autores propõem uma equação de ajuste, válida para o que chamam de “primeiro estágio da adsorção”, quando a quantidade adsorvida é menor ou igual à metade daquela no equilíbrio. Neste modelo também não há a necessidade de resolver equações diferenciais parciais.

A partir da equação de balanço de massa na fase bulk é possível mostrar que a taxa de adsorção está relacionada ao coeficiente externo de transferência de massa pela Equação (1.76).

$$\frac{dq_t}{dt} = -\frac{V}{M} \frac{dC_B}{dt} = \frac{3k_f}{R\rho_p} (C_B - C_s) \quad (1.76)$$

No instante inicial, t igual a 0, tem-se que a concentração na fase bulk é igual a concentração inicial. E considerando-se que o sólido é livre que qualquer adsorbato inicialmente, tem-se que a concentração no sólido é nula. Desse modo, definindo-se r_0 como a taxa de adsorção inicial dada pela Equação (1.77), o coeficiente externo de transferência de massa pode ser calculado utilizando-se a Equação(1.78).

$$r_0 = \left(\frac{dq_t}{dt} \right) \Big|_{t=0} = \frac{3k_f C_{B0}}{R\rho_p} \quad (1.77)$$

$$k_f = \frac{R\rho_p r_0}{3C_{B0}} \quad (1.78)$$

O cálculo proposto por Yao e Chen (2015) para a taxa de adsorção inicial consiste inicialmente na determinação de um estágio inicial de adsorção que corresponde ao intervalo da quantidade adsorvida (q_t) de zero até cerca da metade do valor de equilíbrio (q_e). Em seguida os dados do intervalo determinado são ajustados com uma equação cinética para o estágio inicial definida de acordo com a Equação (1.79). Essa equação pode ser linearizada conforme a Equação (1.80).

$$q_t = \frac{r_0 t}{1 + at} \quad (1.79)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{r_0} + \frac{at}{r_0} \quad (1.80)$$

A taxa de adsorção inicial pode ser então obtida plotando-se os dados cinéticos em estágio inicial na forma de t / q_t versus t e calculando-se o inverso do termo constante. Ou por meio da regressão não linear da Equação (1.79) já que existem softwares capazes de realizar ajustes não lineares, que fornecem resultados mais confiáveis.

É importante salientar que o método de Yao-Chen (2015) por mais que utilize um número maior de pontos experimentais ainda apresenta as desvantagens daquele método proposto por Furusawa-Smith (1973), pois o ajuste é fortemente dependente de pontos experimentais nos instantes iniciais, os quais tendem a apresentar maior incerteza. Além disso, caso a resistência externa à transferência de massa seja desprezível, o que significa que o coeficiente convectivo tende a infinito, o ajuste ainda assim fornecerá um valor finito se as medidas não forem feitas em tempos suficientemente curtos, o que na prática é extremamente difícil.

Yao e Chen (2015) também propuseram uma metodologia para determinar a difusividade intrapartícula. O modelo parte da equação para banho infinito (Equação (1.50)) que em tempos altos pode ser reduzida à apenas o primeiro termo da série conforme a Equação (1.81).

$$\frac{q_t}{q_s} \approx 1 - \frac{6}{\pi^2} \exp\left(-\frac{D_{app} \pi^2 t}{r^2}\right) \quad (1.81)$$

A Equação (1.81) pode ainda ser escrita como na Equação (1.82), que é a equação de Reichenberg (1953) para tempos altos.

$$-\ln\left(1 - \frac{q_t}{q_s}\right) \approx \ln \frac{\pi^2}{6} + \frac{D_{app} \pi^2 t}{r^2} \quad (1.82)$$

A partir da Equação (1.81) pode-se obter a Equação (1.83), que é a aproximação do linear drive force LDF.

$$\frac{dq_t}{dt} \approx \frac{D_{app} \pi^2}{r^2} (q_s - q_t) \quad (1.83)$$

No instante próximo ao equilíbrio, em que a concentração da superfície está próxima a concentração no equilíbrio, pode-se inserir a aproximação dada pela equação (1.84).

$$\frac{q_s - q_e}{c_s - c_e} \approx \left(\frac{dq}{dC_B} \right)_e \quad (1.84)$$

Das equações (1.83), (1.84) e (1.84) pode-se obter a equação (1.85) que quando combinada a equação (1.76) origina a Equação (1.86).

$$\frac{dq_t}{dt} \approx \frac{D_{app}\pi^2}{r^2} \left[q_e - q_t + (c_s - c_e) \left(\frac{dq}{dC_B} \right)_e \right] \quad (1.85)$$

$$\frac{dq_t}{dt} = \frac{\left[q_e - q_t + (c_s - c_e) \left(\frac{dq}{dC_B} \right)_e \right]}{\frac{r^2}{D_{app}\pi^2} + \frac{r\rho_p}{3k_f} \left(\frac{dq}{dC_B} \right)_e} \quad (1.86)$$

A equação (1.86) pode ser reescrita conforme a equação (1.87).

$$\frac{dq_t}{dt} = \frac{\left[1 + \frac{M}{V} \left(\frac{dq}{dC_B} \right)_e \right] (q_e - q_t)}{\frac{r^2}{D_{app}\pi^2} + \frac{r\rho_p}{3k_f} \left(\frac{dq}{dC_B} \right)_e} \quad (1.87)$$

Definindo uma constante, k_e pela Equação (1.88).

$$k_e = \frac{1 + \frac{M}{V} \left(\frac{dq}{dC_B} \right)_e}{\frac{r^2}{D_{app}\pi^2} + \frac{r\rho_p}{3k_f} \left(\frac{dq}{dC_B} \right)_e} \quad (1.88)$$

Desse modo, a Equação (1.87) se torna a Equação (1.89).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_e (q_e - q_t) \quad (1.89)$$

Que pode ser linearizada conforme a Equação (1.90)

$$-\ln \left(1 - \frac{q_t}{q_e} \right) = b + k_e t \quad (1.90)$$

E o coeficiente de difusão pode ser obtido pela Equação (1.91).

$$D = \frac{(R/\pi)^2}{\frac{1}{k_e} \left[1 + \frac{M}{V} \left(\frac{dq}{dC_B} \right)_e \right] - \frac{R\rho_p}{3k_f} \left(\frac{dq}{dC_B} \right)_e} \quad (1.91)$$

O método de Yao e Chen (2015), embora bastante utilizado para determinação dos coeficientes de transferência de massa possui limitações. Para determinação da difusividade ele parte de um modelo que em sua formulação possui hipóteses que são bastante distantes do encontrado experimentalmente (Isoterma linear, concentração bulk constante ao longo do tempo). Além disso, na determinação do coeficiente convectivo faz-se o uso dos pontos iniciais cuja incerteza é elevada e de difícil coleta. Acresce-se a isso o fato de que este método objetiva evitar a resolução de equações diferenciais parciais, no entanto, tais simplificações podem ser justificáveis para Furusawa e Smith em 1973 devido às limitações tecnológicas da época, mas para Yao e Chen em 2015, essa simplificação não é mais necessária.

2.7.3. Método de Mathews-Weber

Em 1976, Mathews e Weber, propuseram um método para taxa de adsorção que inclui os efeitos da transferência de massa externa, difusão e a não linearidade da isoterma. A transferência de massa da fase fluida para a superfície sólida pode ser expressa em termos da taxa de variação temporal da concentração média de soluto conforme a Equação (1.58) (MATHEWS; WEBER, 1984, 1976).

Entretanto, o artigo é mais conhecido devido a uma simplificação proposta por Letterman *et al.* (1974) e apresentada por Mathews e Weber (1976) em seu trabalho. Aparentemente, somente Mathews e Weber (1976) recebem a maioria das citações por tal simplificação.

A simplificação para obter-se o coeficiente de transferência de massa externa consiste em assumir que o transporte de massa através do filme controla o fenômeno nos momentos iniciais e que, durante esse período, a concentração de adsorbato na superfície é insignificante, de modo que a Equação (1.92) (que é uma junção das Equações (1.58) e (1.62) do modelo baseado em difusão externa) é escrita conforme a Equação (1.93).

$$\frac{dC_B}{dt} = \frac{3k_f M}{VR\rho_s(1-\varepsilon)}(C_B - C_s) \quad (1.92)$$

$$\frac{dC_B}{dt} = -\frac{3k_f MC_B}{VR\rho_s(1-\varepsilon)} \quad (1.93)$$

A Equação (1.93) após ser integrada assume a forma da Equação (1.94), em que S_S é dado pela Equação (1.61).

$$\ln\left(\frac{C_B}{C_{B0}}\right) = -\frac{3k_f m_s t}{R\rho_p(1-\varepsilon)} \quad (1.94)$$

O uso dessa simplificação é válido somente para os tempos iniciais, onde se pode considerar a concentração superficial nula e que a difusão intrapartícula é desprezível. Entretanto, a grande dificuldade é definir até quando se pode considerar que o sistema ainda está nos “tempos iniciais”.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

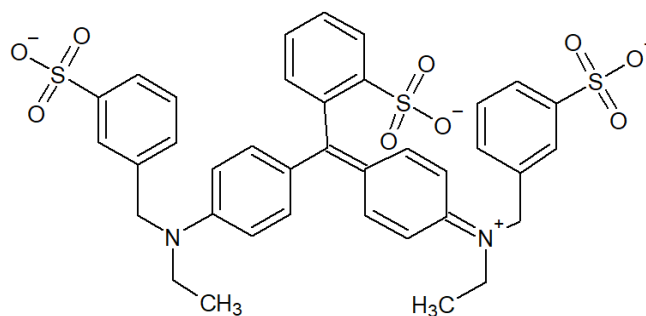
Nesta seção são apresentados os equipamentos, reagentes e matérias primas utilizadas neste trabalho. Também é feito um detalhamento da metodologia empregada na caracterização dos adsorventes, realização dos experimentos e no tratamento dos dados por meio dos métodos numéricos e estatísticos. Todos os experimentos foram realizados no TACAPE LAB - Theoretical and Applied Catalytic and Adsorption Processes Engineering Laboratory, localizado no Departamento de Engenharia Química da UFRGS.

3.1. Materiais

Foram utilizados como sólidos adsorventes carvão ativado fornecido pela Sigma-Aldrich em duas granulometrias diferentes, padronizados a uma faixa de mesh de 100 a 200 (150 a 75 μm), de 14 a 18 (1,4 a 1 mm) e alumina, PURAL®SB disponibilizada pela empresa Sasol, com granulometria > 200 mesh (< 150 μm).

Os reagentes utilizados neste trabalho foram os corantes Verde Rápido, Vermelho Allura e Azul de Metileno, fornecidos pela Sigma Aldrich. A estrutura molecular do corante Verde Rápido ($\text{C}_{37}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_{10}\text{S}_3\text{Na}_2$) pode ser visualizada na Figura 9, este corante apresenta peso molecular de 808,85 g/mol e pureza maior ou igual a 85%. É um corante orgânico sintético utilizado em alimentos como bebidas, laticínios, sorvetes, além do seu uso como corante alimentar, o corante Fast Green também é utilizado em pesquisas científicas para coloração de proteínas (VAN HOOFT, 2002).

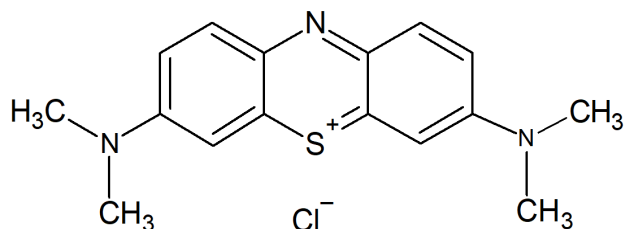
Figura 9: Estrutura molecular do corante Verde Rápido



Fonte: (XIA *et al.*, 2018)

O Azul de Metileno é um corante catiônico ($C_{16}H_{18}N_3SCl$) com estrutura molecular conforme a Figura 10, a pureza deste reagente é maior que 95% e peso molecular é de 319,85 g/mol. O azul de metileno é amplamente utilizado em indústrias devido a sua excelente solubilidade em água e estabilidade de cor (FADILLAH *et al.*, 2019; LI *et al.*, 2020).

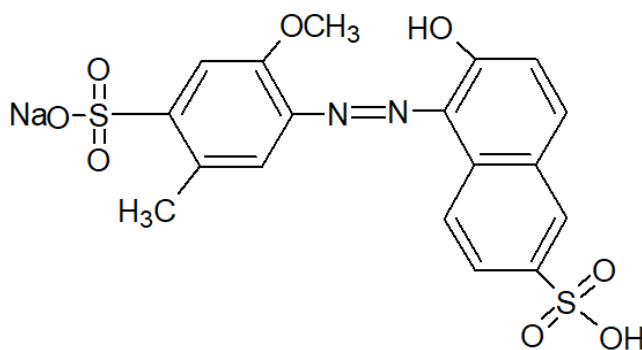
Figura 10: Estrutura molecular do corante Azul de Metileno



Fonte: adaptado de (BENTAHAR *et al.*, 2018)

O corante Vermelho Allura apresenta estrutura molecular conforme a Figura 11, com peso molecular 496,42 g/mol, é um corante azo sintético com propriedades cromóforas usado em alimentos, cosméticos e produtos farmacêuticos para fornecer um aspecto vermelho atraente (ÁVILA-MARTÍNEZ *et al.*, 2020a; BEVZIUK *et al.*, 2017).

Figura 11: Estrutura molecular do corante Vermelho Allura.



Fonte: (ALAYLI *et al.*, 2015)

Em todos os casos, os adsorventes foram secos em estufa a 120 °C por no mínimo 24 h antes do seu uso. O mesmo foi realizado para os corantes utilizados, a uma temperatura de 60 °C.

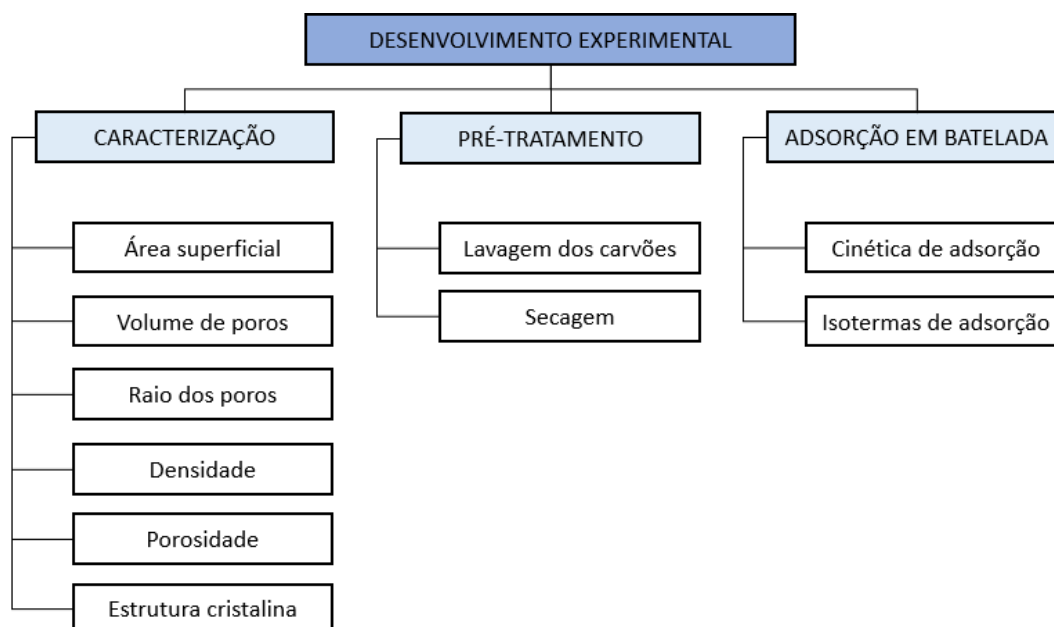
Após secos os corantes foram transferidos para um dessecador, onde permaneceram até redução da temperatura à ambiente. Então, foi realizada a medida da massa de corante seco necessária para o preparo da solução mãe, seguida por sua dissolução em água deionizada com o auxílio de um balão volumétrico. Todas as soluções preparadas foram submetidas a calibração conforme procedimento descrito no item 3.2.5.

Os corantes foram escolhidos por possuírem características diferentes e pela disponibilidade no laboratório.

3.2. Métodos Experimentais

Os métodos experimentais foram desenvolvidos em três etapas (Figura 12), sendo elas caracterização físico-química dos adsorventes, pré-tratamento das amostras de adsorvente e dos corantes e na execução dos ensaios de adsorção em batelada, contemplando estudo cinético e de equilíbrio.

Figura 12: Etapas do desenvolvimento experimental



Fonte: Elaborada pela autora.

3.2.1. Caracterização física

Os adsorventes foram caracterizados para avaliar sua estrutura e propriedades. Para isso, foram utilizadas técnicas de determinação das propriedades texturais, da estrutura cristalina e análise de determinação da densidade conforme ASTM D2320-98. As análises texturais (área de superfície específica, diâmetro de poros e porosidade) e da estrutura cristalina (DRX) foram realizadas na Central Analítica (CA) do Departamento de Engenharia Química (DEQUI) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

3.2.1.1. Propriedades Texturais

As análises de área superficial, volume e distribuição de tamanho de poros dos adsorventes foram realizadas a partir das isotermas de adsorção e dessorção de N₂, na faixa de pressão relativa (p/p_0) entre 0.001 e 0,99 em aparelho NOVA 4200 e Surface Area e Pore Size Analyzer, da marca Quantachrome Instruments, na Central Analítica (CA) do Departamento de Engenharia Química (DEQUI) da UFPA. As amostras de carvão foram previamente desgaseificadas a 300 °C por 16 h, e a amostra de alumina a 200 °C por 16 h.

A determinação da área superficial foi calculada utilizando-se o método Brunauer-Emmett-Teller (BET), conforme Equação (1.95) este procedimento é amplamente utilizado para o cálculo das áreas superficiais de sólidos por meio da adsorção física de um gás em sua superfície (DUAN *et al.*, 2018; HEIDARINEJAD *et al.*, 2018; MIR; AMOOEY; GHASEMI, 2018; VAISHYA; GUPTA, 2011).

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c-1}{V_m c} \left(\frac{p}{p_0} \right) \quad (1.95)$$

Em que V (mol/g) é a quantidade de N₂ fisissorvido no equilíbrio com sua pressão na fase gasosa, p . V_m é a quantidade de N₂ fisissorvido necessário para a formação de uma camada monomolecular sobre a superfície do material em análise e c é uma constante relacionada à entalpia de condensação e vaporização, ambos são parâmetros estimados a partir dos dados experimentais (BRUNAUER *et al.*, 1938). A equação de BET descreve bem as isotermas numa faixa restrita de pressões relativas, tipicamente este valor corresponde ao intervalo $0,05 < p/p_0 < 0,30$.

Por meio do valor de V_m estimado a área superficial pode ser obtida através da Equação (1.96) em que N_A é o número de Avogrado ($6,02 \times 10^{23}$ /mol) e a_m é a área ocupada por molécula de N₂ adsorvida ($0,162 \text{ nm}^2$) (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 2007).

$$S_{BET} = V_m N_A a_m \quad (1.96)$$

A distribuição do tamanho de poros e o volume de poros foram determinados pelo método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) (BARRETT *et al.*, 1951). Neste método são selecionados vários valores de pressão relativa e utiliza-se a Equação (1.97) para cálculo do raio do poro, conhecida como equação de Kelvin.

$$r_p = r_k + t_k \quad (1.97)$$

Em que r_k é o raio de Kelvin dado pela equação (1.99), t_k é uma constante de correção que leva em consideração a camada já adsorvida nas paredes dos poros e é calculada conforme a Equação (1.98).

$$t_k = 3.54 \left[\frac{-5}{\ln(p/p_0)} \right]^{1/3} \quad (1.98)$$

$$r_k = \frac{2\sigma V_{N_2,liq}}{RT \ln(p/p_0)} \quad (1.99)$$

Sendo, σ a tensão superficial do nitrogênio líquido, V o volume molar de nitrogênio, T é a temperatura e R é a constante dos gases ideias.

3.2.1.2. Determinação das propriedades da partícula

A densidade ou massa específica é um importante parâmetro físico-químico usado na caracterização de materiais e é definida como sendo a razão entre a massa e o volume ocupado por um corpo ou substância (QIU *et al.*, 2015).

Neste trabalho foi empregada a metodologia prevista pela ASTM D2320-9 para determinação da densidade aparente dos sólidos adsorventes por meio do uso de picnômetros. Neste método a determinação da densidade se baseia no princípio de Arquimedes, segundo o qual, quando um corpo é imerso em um líquido o volume de líquido que é expelido é igual ao volume do corpo (QIU *et al.*, 2015).

A densidade foi determinada conforme a Equação (1.100), em que W é a massa da amostra obtida pela subtração dos valores de $(W_3 - W_1)$, W_1 é massa do picnômetro, W_2 é a massa do picnômetro cheio de água a 25 °C, W_3 é a massa do picnômetro com a amostra e W_4 é a massa do picnômetro com amostra cheio de água em 25 °C.

$$\rho = \frac{W}{W - (W_4 - W_2)} \quad (1.100)$$

A porosidade é definida como a razão entre o volume de poros e vazios e o volume ocupado pelo sólido. Desse modo, a porosidade foi determinada utilizando-se o volume de poros obtido no método BJH, conforme a Equação (1.101). Em que o volume do sólido V_s foi obtido por meio da relação entre a densidade do material calculada anteriormente.

$$\varepsilon = \frac{V_{pr}}{V_{pr} + V_s} \quad (1.101)$$

O diâmetro das partículas do sólido adsorvente foi determinado conforme a NBR NM 248, na qual separa-se os sólidos em diferentes frações conforme a massa retida e passante no conjunto de peneiras com abertura de malha em ordem crescente da base para o topo. As peneiras utilizadas foram da marca A Bronzinox (Norma ISO 3310/1) de aberturas, 2 mm (Mesh 10), 1,7 mm (Mesh 12), 1,4 mm (Mesh 14), 1 mm (Mesh 18), 710 μm (Mesh 25), 500 μm (Mesh 35), 300 μm (Mesh 50), 150 μm (Mesh 100) e 75 μm (Mesh 200).

3.2.1.3. Estrutura Cristalina

Para identificação da estrutura cristalina das amostras foi utilizada técnica de Difração de raios-X, essa análise consiste em incidir sobre a amostra um feixe de raios-X uma parte do feixe será reincidente pelo cristal com o mesmo comprimento de onda, porem numa direção diferente devido as interações radiação-matéria. Para o caso dos materiais cristalinos os raios retransmitidos pela amostra apresentam uma única direção e o ângulo do espalhamento do feixe, o ângulo de Bragg traz informações sobre o arranjo dos cristais desses materiais (RODRIGUES, 2005).

Os difratogramas para as amostras dos adsorventes foram obtidos com as seguintes condições: temperatura na faixa entre 5 a 70 °C em um difratômetro D2 Phaser da marca Bruker com radiação $K\alpha$ de cobre, tensão de 30 kV, corrente de 10 mA, comprimento de onda 1,542 Å, tamanho do passo de 0.05 tempo por passo de 1 segundo e faixa de varredura de 5 ° até 90 °. O teste foi realizado na Central Analítica do Departamento de Engenharia Química da UFRGS, campus Saúde (CA/DEQUI/UFRGS).

3.2.2. Testes Preliminares

Foram realizados testes iniciais para inferir a degradabilidade dos corantes. Para isso as soluções stock foram colocadas em frascos Erlenmeyers e submetidas a agitação no banho Dubnoff orbital a 40 °C por diferentes intervalos de tempo (24, 48, 36, e 96 horas). Decorrido o tempo estabelecido as amostras foram lidas no espectrofotômetro de UV-visível (Marca PG Instruments, Modelo T80 UV-Vis). As soluções também foram avaliadas quanto a sua degradabilidade a temperatura ambiente, sendo armazenadas em Erlenmeyers durante os mesmos intervalos de tempo das amostras aquecidas, seguido pela leitura em espectrofotômetro. Todas as amostras foram feitas em triplicata.

De maneira semelhante ao realizado para as soluções stock, testes preliminares foram realizados com os adsorventes em contato com a solução contendo os corantes a fim de determinar as melhores condições operacionais e o tempo necessário para que o equilíbrio de adsorção fosse atingido. Após os testes preliminares foram determinados os pares adsorvente/adsorbato a serem utilizados para os testes de equilíbrio e cinéticos.

Em seguida foram realizados cinco experimentos de equilíbrio de adsorção com condições obtidas pelos testes preliminares e dez ensaios cinéticos com as diferentes condições experimentais da Tabela 6, os experimentos 1 e 2 foram realizados utilizando-se uma temperatura de 40 °C enquanto que os demais experimentos foram realizados a temperatura de 30°C.

Tabela 6: Condições experimentais para os testes cinéticos

Exp.	Adsorvato	Adsorvente	Mesh	Massa de adsorvente (mg)	Co (mg/L)
1	Verde Rápido	Alumina	>200	50	100
2	Verde Rápido	Alumina	>200	20	100
3	Azul de Metileno	Carvão	100-200	100	500
4	Vermelho Allura	Carvão	100-200	100	500
5	Vermelho Allura	Carvão	100-200	25	500
6	Azul de Metileno	Carvão	100-200	25	500
7	Azul de Metileno	Carvão	14-18	100	500
8	Azul de Metileno	Carvão	14-18	25	500
9	Vermelho Allura	Carvão	14-18	100	500
10	Vermelho Allura	Carvão	14-18	25	500

3.2.3. Experimentos cinéticos e de equilíbrio de adsorção

Os sistemas de adsorção foram preparados pela pesagem da massa apropriada de adsorvente, previamente seco, em um frasco Erlenmeyer de 50 mL. Em seguida foi adicionada a proporção de água deionizada adequada para a concentração determinada, estando esta já a temperatura que o experimento foi realizado. Em seguida o sistema foi fechado com plástico PVC para evitar a entrada e saída de material. Os Erlenmeyers foram então levados ao banho maria Dubnoff orbital (modelo NT230) por 30 minutos a uma velocidade de agitação de 160 rpm para que todos os poros do adsorvente fossem preenchidos com a água.

Findados os 30 minutos os Erlenmeyers foram retirados, secos e completados com a massa adequada de solução de corante para concentração desejada e então foram

colocados de volta no banho maria durante o período de cada experimento, devidamente fechados.

Após permanecer em agitação pelo período de tempo estabelecido, uma alíquota de cerca de 14 mL foi coletada para um tubo Falcon, e então centrifugada a 3000 rpm por 10 min em centrífuga (modelo 80-2B-DM). Em seguida, foi realizada a separação do líquido sobrenadante o qual foi centrifugado novamente em um novo tubo Falcon. Este processo foi repetido até não ser mais observado sólido no fundo do frasco, cerca de três centrifugações para cada amostra. Findado este processo, o líquido restante foi levado ao espectrofotômetro de UV-visível (Marca PG Instruments, Modelo T80 UV-Vis) para aferição da concentração de corante obtida, sendo feitas diluições com água deionizada para as amostras que se apresentavam muito concentradas. Tanto os experimentos cinéticos quanto os de equilíbrio foram realizados em no mínimo triplicata.

3.2.4. Calibração das soluções

A concentração de corante presente nas soluções stock e dos sistemas de adsorção após o tempo estabelecido pelos experimentos cinéticos ou de equilíbrio para as isotermas, foi medida por espectrofotometria. Utilizou-se um espectrofotômetro de UV-visível (Marca PG Instruments, Modelo T80 UV-Vis).

A calibração das soluções foi realizada conforme a lei de Lambert-Beer, segundo a qual, a absorbância (A_{bs}) é diretamente proporcional à concentração de uma espécie absorvente, dada pela Equação (1.102) em que α é a constante de proporcionalidade e C é a concentração de uma espécie absorvente (SKOOG *et al.*, 2006).

$$A_{bs} = \alpha C \quad (1.102)$$

As concentrações utilizadas foram de 2, 4 e 6 mg/L para o corante Verde Rápido, 0.5, 1, 2, 3, 4 e 5 mg/L para o Azul de Metileno e 2.5, 5, 10, 15 e 20 para o Vermelho Allura, sendo sempre realizadas em triplicatas para cada concentração. O parâmetro α foi estimado utilizando-se a função objetivo de mínimos quadrados, apresentada na Equação (1.103). As medidas de absorbância foram realizadas no comprimento de onda do valor de máxima absorção de cada corante, determinado pela varredura dos corantes no espectro, sendo 625 nm para o Verde Rápido, 661 nm para o Azul de Metileno e 503 nm para o Vermelho Allura.

$$S(\alpha) = \sum_{j=1}^{NE} [A_j^e - A_j^m(C, \alpha)]^2 \quad (1.103)$$

3.3. Isotermas

Neste trabalho, foram utilizados os modelos de equilíbrio de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson, pois esses são os modelos comumente aplicados em trabalhos que tratam da adsorção de matrizes na fase líquida. Os modelos de Jovanovich, Temkin, Khan e Toth também foram testados, entretanto não serão apresentados neste trabalho já que os parâmetros recaiam nos modelos de Freundlich e Langmuir ou o modelo não conseguiu descrever bem os dados.

3.3.1. Isoterma de Langmuir

A isoterma proposta por Langmuir (1918) foi uma das primeiras teorias de adsorção de gases em superfície sólida plana coerente, baseando-se na cinética do processo de adsorção. Assume-se que há um equilíbrio dinâmico entre a velocidade de adsorção e dessorção das moléculas gasosas na superfície do sólido resultando em uma taxa de acumulação nula (DO, 1998)(DO, 1998). A formulação da isoterma parte dos seguintes pressupostos (LANGMUIR, 1918).

- Cada sítio pode acomodar apenas uma molécula ou átomo;
- A energia de adsorção é constante em todos os sítios, isto é, a superfície homogênea.
- A adsorção é localizada, ou seja, ocorre em sítios definidos.

Baseando-se nessas hipóteses é possível derivar uma equação para descrever o equilíbrio de adsorção, conforme a Equação (1.104), já adaptada para a adsorção em fase líquida. Em que Q_e (mg de adsorvente/ g de adsorbato) é a capacidade de adsorção no equilíbrio, Q_m (mg de adsorvente / g de adsorbato) é a capacidade máxima de adsorção, e está associada a monocamada formada sobre a superfície do sólido, K_L (L/mg) é a constante de Langmuir, que relaciona a intensidade de interação entre o adsorbato e o adsorvente e C_e (mg/L) é a concentração no equilíbrio.

$$Q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1.104)$$

Essa isoterma irá se comportar similarmente a lei de Henry quando apresentar baixos valores para o parâmetro K_L , ou seja, quando ocorrerem fracas interações entre o adsorbato e o adsorvente. Ou ainda, quando forem observadas baixas concentrações de

equilíbrio. Em contrapartida, quando esses parâmetros, C_e ou K_L , possuem valores elevados a equação (1.104) tende ao valor de Q_m (DO, 1998; YANG, 1987).

3.3.2. Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich foi uma das primeiras equações empíricas usadas para descrever a adsorção em superfícies heterogêneas (FREUNDLICH, 1907). A isoterma recebe esse nome por ter sido amplamente estudada e utilizada por Freundlich. O modelo pode ser adaptado para adsorção em fase líquida, segundo a Equação (1.105), embora tenha sido originalmente criada para descrever a adsorção de gases.

$$Q_e = K_F C_e^{b_F} \quad (1.105)$$

Em que $K_F ((\text{mg/g})/(\text{L/mg})^{1/b})$ é um parâmetro de proporcionalidade específico para cada sistema adsorbato-adsorvente e b_F é um parâmetro relacionado à heterogeneidade do sólido, além disso, quanto maior o valor de b mais distante da linearidade é o sistema. Este modelo pode ser reescrito conforme a Equação (1.106), sendo o parâmetro do expoente alterado, em que $n=1/b$, apresentando valores entre 0 e 1. Quando o parâmetro n for igual a 1 este modelo apresentará o comportamento de uma isoterma linear (DO, 1998).

$$Q_e = K_F C_e^n \quad (1.106)$$

A baixas concentrações de equilíbrio o modelo de Freundlich não apresenta similaridade a lei de Henry, diferentemente do modelo proposto por Langmuir. Além disso, em concentrações altas não apresenta um limite finito, sendo válida em um intervalo estreito dos dados de equilíbrio de adsorção (DO, 1998).

3.3.3. Isoterma de Sips

Sips (1948) também propôs uma equação empírica para descrever o equilíbrio de adsorção gás-sólido que quando a pressões/concentrações suficientemente altas se torna semelhante em forma à equação de Freundlich (1907), mas que apresenta limite finito. Para o caso da adsorção em fase líquida, este modelo é representado conforme a Equação (1.107).

$$Q_e = \frac{Q_m (K_S C_e)^n}{1 + (K_S C_e)^n} \quad (1.107)$$

Sendo Q_m a capacidade máxima de adsorção, K_S a constante de equilíbrio de adsorção e n um parâmetro relacionado à heterogeneidade do sistema e ao número de sítios ocupados por cada molécula adsorvida. Assim como o modelo de Freundlich essa isoterma pode ser derivada por meio de considerações teóricas e hipóteses adequadas, ainda que seja originalmente empírica (DO, 1998).

Ao analisar a Equação (1.107) pode-se observar que quando a concentração de equilíbrio C_e ou o parâmetro K_S assumem valores baixos, o modelo não se comportará de maneira similar à lei de Henry. Além disso, quando o parâmetro n for igual a um, o modelo recai no modelo de Langmuir (1918), se afastando deste modelo à medida de n diminui (DO, 1998).

3.3.4. Isoterma de Redlich-Peterson

Em 1959 Redlich e Peterson propuseram um modelo baseado no comportamento das isotermas de Langmuir e Freundlich descrito pela Equação (1.108), sendo A e B_{RP} parâmetros empíricos, da equação.

$$Q_e = \frac{AC_e}{1 + B_{RP}C_e^n} \quad (1.108)$$

A baixas concentrações, o modelo segue a lei de Henry e, portanto, apresenta um comportamento similar ao modelo de Langmuir. Já a concentrações elevadas, este modelo apresenta um comportamento próximo ao modelo de Freundlich (REDLICH; PETERSON, 1958).

A Equação (1.108) pode ser redefinida para que se tenha uma descrição mais clara das unidades do cada parâmetro segundo a Equação (1.109).

$$Q_e = \frac{Q_{RP}K_{RP}C_e}{1 + (K_{RP}C_e)^n} \quad (1.109)$$

Quando o parâmetro n for igual a um a isoterma recairá no modelo de Langmuir, de forma que os parâmetros Q_{RP} e K_{RP} passam a ter as mesmas interpretações dos parâmetros Q_m e K_L . Já para o caso em que o produto $K_{RP}C_e$ apresenta um valor elevado, seja pelo uso de altas concentrações ou por valores altos para K_{RP} , o modelo apresentará um comportamento similar à isoterma de Freundlich e quando baixo, terá um comportamento próximo ao linear e se comportará segundo a lei de Henry (TOLAZZI *et al.*, 2018).

3.3.5. Isoterma de Toth

Outra isoterma criada empiricamente a partir da combinação das características dos modelos de Freundlich e Langmuir, é a isoterma de Toth, dada pela Equação (1.110) sendo que Q_m representa a capacidade máxima de adsorção e K_{Th} e n são parâmetros empíricos específicos para cada sistema adsorbato-adsorvente utilizado (DO, 1998; TÓTH, 2000).

$$Q_e = \frac{Q_m K_{Th} C_e}{\left[1 + (K_{Th} C_e)^n\right]^{\frac{1}{n}}} \quad (1.110)$$

Diferentemente da isoterma de Sips, essa isoterma segue a lei de Henry a baixas concentrações e possui um limite máximo para a adsorção a altas concentrações. Quando o parâmetro n for igual a um, o modelo recai no modelo de Langmuir, e os parâmetros Q_m e K_{Th} podem ser interpretados como os parâmetros Q_m e K_L de Langmuir. Já o parâmetro n pode ser relacionado à heterogeneidade do sólido utilizado sendo mais heterogêneo a medida que seu valor se distancia de um (DO, 1998).

3.4. Estimação

Conforme descrito até aqui, o equilíbrio de adsorção, a cinética bem como outros fenômenos, podem ser descritos matematicamente com o uso de modelos. Um modelo consiste em uma descrição de um sistema usando conceitos e linguagem matemáticos que pode ser composto de operações simples ou complexas propostas com base em fundamentos teóricos ou na análise de dados experimentais (SCHWAAB; PINTO, 2007; VENKATESHAN; SWAMINATHAN, 2014).

Estes modelos, como as isotermas, apresentam parâmetros, que devem ser determinados para que sejam aplicados nas previsões do fenômeno. Os parâmetros podem ser obtidos por meio de medidas diretas das variáveis ou por meio de cálculos teóricos. Entretanto, nem sempre isso é possível, fazendo-se necessário utilizar o processo de estimação dos parâmetros, que consiste em inferir os valores dos parâmetros a partir de uma comparação estabelecida entre dados experimentais e do modelo (SCHWAAB; PINTO, 2007).

A estimativa dos parâmetros das isotermas foi feita utilizando-se o método não-linear, sendo a concentração de equilíbrio a variável dependente, e como variáveis independentes a massa do adsorvente, M , o volume de solução, V e a concentração inicial

da solução, C_0 . Esta abordagem pode ser considerada a mais apropriada, diferentemente do que é normalmente visto em trabalhos dessa temática, em que a variável independente considerada é Q_e , uma vez que Q_e é uma variável inferida e as variáveis reais (M , V e C_0) devem ser controladas (CASSOL *et al.*, 2014; TOLAZZI *et al.*, 2018). A estimativa dos parâmetros dos modelos cinéticos foi feita segundo cada método, e estão descritos na seção 3.5, 3.6 e 3.7.

A estimativa dos parâmetros desconhecidos do modelo é obtida minimizando uma função objetivo adequada através da manipulação dos valores de seus parâmetros e respeitando as incertezas características das medidas experimentais. A escolha da função objetivo influencia não somente, os valores dos parâmetros, como também as propriedades estatísticas. Deste modo faz-se necessário estabelecer uma função objetivo que além de uma métrica, possua uma fundamentação estatística (ENGLEZOS; KALOGERAKIS, 2000).

Para determinação da função objetivo deve-se considerar a natureza estatística das medidas experimentais utilizadas. Neste trabalho utilizou-se a função de mínimos quadrados ponderados apresentada na Equação (1.111) essa métrica possui significado estatístico, no qual os erros experimentais são distribuídos normalmente, não estão correlacionados e as variáveis independentes não estão sujeitas a erro, ou seja, assume-se que as hipóteses de experimento bem feito e modelo perfeito sejam obedecidas (SCHWAAB; PINTO, 2007).

$$S(\boldsymbol{\theta}) = \sum_{i=1}^{NE} \sum_{j=1}^{NY} \frac{\left(y_{ij}^e - y_{ij}^m(\mathbf{x}_i^e, \boldsymbol{\theta}) \right)^2}{\sigma_{ij}^2} \quad (1.111)$$

Pode-se observar pela Equação (1.111) que o inverso da variância dos erros das medidas é o fator de ponderação, de modo que quanto maiores os erros experimentais maiores são os desvios aceitos entre as medidas experimentais e os valores do modelo. Além disso essa equação pode recair na Equação (1.112) de mínimos quadrados para o caso em que os erros de medição são iguais e constantes em toda região experimental (SCHWAAB; PINTO, 2007).

$$S(\boldsymbol{\theta}) = \sum_{i=1}^{NE} \sum_{j=1}^{NY} \left(y_{ij}^e - y_{ij}^m(\mathbf{x}_i^e, \boldsymbol{\theta}) \right)^2 \quad (1.112)$$

A minimização da função objetivo de mínimos quadrados ponderados pode ser realizada com qualquer método de otimização. Neste trabalho foi utilizado procedimentos de otimização híbrida que associam um método de otimização global, o Enxame de

Partículas, (PSO - Particle Swarm Optimization), a um método de otimização local, como os métodos de Gauss-Newton (SCHWAAB *et al.*, 2008).

O método PSO foi originalmente proposto por Eberhart e Kennedy (1995) o algoritmo de otimização é baseado na simulação do comportamento do coletivo de animais como pássaros, abelhas ou um cardume de peixes.

O algoritmo se inicia com a geração de NP_i pontos aleatórios no espaço de busca, chamados de partículas. Cada ponto (partícula) dentro do enxame é representado por um vetor no espaço de pesquisa multidimensional, que representam sua posição X (Equação (1.113)). Esse vetor também possui um vetor atribuído que determina o próximo movimento da partícula e é chamado vetor de velocidade, v . Cada partícula atualiza sua velocidade com base na velocidade resultante da soma de três termos: o termo referente à inércia da partícula, o termo referente à atração da partícula ao melhor ponto por qual ela já passou e o termo referente à atração da partícula ao melhor ponto que o grupo inteiro de partículas já encontrou atual e na melhor posição que ela explorou até agora; e também com base na melhor posição global explorada pelo enxame (Equação (1.114)) (KENNEDY; EBERHART, 1995; KHANESAR; TESHNEHLAB; SHOOREHDELI, 2007; SHI; EBERHART, 1998).

$$X_{i,d}^{k+1} = X_{i,d}^k + v_{i,d}^{k+1} \quad (1.113)$$

$$v_{i,d}^{k+1} = w \cdot v_{i,d}^k + c_1 \cdot r_1 \left(X_{i,d}^{ind} - X_{i,d}^k \right) + c_2 \cdot r_2 \left(X_{g,d}^{glo} - X_{i,d}^k \right) \quad (1.114)$$

Em que i denota a partícula, d é a direção de busca, k representa o número da iteração, v é a velocidade da partícula, x é a sua posição. r_1 e r_2 são números aleatórios com valores no intervalo $[0,1]$ e w , c_1 e c_2 são parâmetros de busca. O parâmetro w é o peso de inercia, inserido no algoritmo por (SHI; EBERHART, 1998) com o intuito de assegurar a convergência das partículas e melhorar o desempenho do PSO.

Devido a aleatoriedade do algoritmo Enxame de partículas, foram feitas várias minimizações até se obter o melhor ajuste para os parâmetros, com 500 iterações e 50 partículas. Os outros parâmetros de pesquisa do PSO foram c_1 e c_2 iguais a 1.5 e w igual a 0.75, esses valores levam a uma boa taxa de convergência, e foram determinados baseando-se nas diversas tentativas e modificações desses parâmetros feitas previamente. Em alguns casos, principalmente quando as minimizações envolviam modelos das isotermas híbridas, em que um modelo pode tender a outro, o algoritmo não convergiu, sendo necessário alterar os limites de busca dos parâmetros.

3.5. Metodologias simplificadas para determinação do coeficiente de transferência de massa externa (k_f)

O coeficiente de transferência de massa externa foi determinado utilizando-se os modelos simplificados propostos por Furusawa-Smith (1973), Yao-Chen (2015) Mathews-Weber (1976) e modelo fenomenológico utilizando isoterma linear. As estimativas dos parâmetros para os modelos foram feitas utilizando-se o software o STATISTICA.

3.5.1. Método de Furusawa-Smith

Para determinação do coeficiente de transferência de massa externo utilizando-se o método proposto por Furusawa e Smith (1973) foi considerado apenas o primeiro valor experimental. Uma vez que o método é válido somente para os instantes iniciais em que a concentração na superfície pode ser considerada nula e a concentração da fase bulk se aproxima da inicial, conforme a (Equação (1.75)). O valor de k_f foi obtido por meio de uma regressão linear para determinação da inclinação com os valores de S_s calculado de acordo com as propriedades do adsorvente e condições do experimento realizado.

3.5.2. Método de Yao-Chen

A metodologia para determinação do coeficiente externo de transferência de massa proposta por Yao e Chen (2015) consiste em determinar a taxa de adsorção inicial r_0 conforme a Equação (1.77). Válida para o "primeiro estágio da adsorção", quando a quantidade de adsorção for menor ou igual à metade da quantidade em equilíbrio. Neste trabalho, esse parâmetro foi determinado a partir de uma regressão não linear, em seguida o valor de k_f foi calculado utilizando-se a Equação (1.78).

3.5.3. Método de Mathews-Weber

O coeficiente de transferência de massa externo foi determinado utilizando-se a Equação (1.94) por meio de regressão não-linear, proposta pela metodologia de Mathews e Weber em (1984), esta abordagem também só é válida para os iniciais. O método foi

empregado utilizando-se apenas o primeiro ponto dos dados experimentais e segundo o limite estabelecido pelo primeiro estágio de adsorção conforme Yao e Chen (2015).

3.5.4. Método baseado em resistência externa

O coeficiente de transferência de massa externa foi determinado segundo a equação (1.63). Para este modelo assume-se que não há difusão intrapartícula, que a isoterma é linear e que a concentração na superfície externa é igual a concentração no poro do sólido. A constante K da isoterma foi determinada utilizando-se a derivada da isoterma em concentrações baixas, conforme a Equação (1.115).

$$\left. \frac{\partial Q_e}{\partial C_e} \right|_{C_e=0} = K \quad (1.115)$$

3.6. Metodologias simplificadas para determinação do coeficiente de difusão (Ds)

Para determinar a difusividade foram utilizados os modelos simplificados de Boyd-Reichenberg (1953), Weber-Moris (1963), Vermeulen (1953) e Yao-Chen (2015). Nas subseções a seguir serão apresentados como esses modelos foram utilizados para determinação do coeficiente de difusão.

3.6.1. Método de Boyd-Reichenberg

O modelo proposto por Boyd *et al.* (1947) como apresentado na seção 2.2.2 considera que a adsorção em partículas esféricas é controlada pelo mecanismo de difusão, conforme a equação (1.52). A difusividade é comumente estimada utilizando-se as aproximações propostas por (REICHENBERG, 1953). O método consiste em calcular os valores de F (a razão entre a quantidade adsorvida no instante t e a quantidade adsorvida no equilíbrio, Equação (1.47) e Bt por meio das equações (1.56) para valores de F menores que 0,85 e Equação (1.55) para valores maiores que 0,85 (REICHENBERG, 1953; VIEGAS *et al.*, 2014).

Os valores de Bt calculados são plotados versus os valores de tempo experimentais e a inclinação obtida é o valor de B . A partir do qual se determina a difusividade pela Equação (1.51). Os valores de B foram obtidos por meio de regressões lineares e não lineares, a fim de se comparar os resultados.

3.6.2. Método de Yao-Chen

O modelo proposto por Yao e Chen (2015) para determinar a difusão, depende da determinação prévia do coeficiente de transferência de massa externo conforme apresentado na seção 2.3.2. O método consiste em determinar a difusividade pela equação (1.91), sendo $(dq/dC_B)_e$ a derivada da quantidade adsorvida em função da concentração no equilíbrio e k_e obtido pela equação (1.90).

3.6.3. Método de Vermeulen

O modelo de Vermeulen (1953) é uma aproximação empírica do modelo proposto por Boyd (1947) mas que contempla toda faixa de F (LEI *et al.*, 2016). A determinação da difusividade é feita pela Equação (1.51) sendo B determinado pela Equação (1.59) por meio de uma regressão não linear ou pela inclinação da reta ao plotar o lado esquerdo da Equação (1.59) versus t .

3.6.4. Método de Weber-Moris

A determinação da difusividade utilizando o modelo de Weber e Moris (1963) foi feito utilizando-se a Equação (1.46) em função de F , sendo F definido pela Equação (1.47) e q_∞ igual a KC_B .

3.7. Metodologia para determinação simultânea do coeficiente de difusão (D_s) e transferência de massa externa (k_f)

Além das metodologias simplificadas apresentadas nos itens 3.5 e 3.6 foi utilizado o modelo baseado nas equações de transferência de massa no qual as equações diferenciais parciais resultantes dos balanços de massa tanto na partícula quanto na solução são resolvidas para determinação simultânea da difusividade e do coeficiente de transferência de massa externa, e testou-se também a determinação somente da difusividade.

A EDP foi discretizada por diferenças finitas e sistema de EDO's resultante foi integrado utilizando-se a rotina DASSL (PETZOLD, 1989). A estimação simultânea dos parâmetros de transferência de massa foi feita minimizando-se a função objetivo de mínimos quadrados ponderados, pelo método do Enxame de Partículas (PSO) associado ao método de Newton. A variável utilizada na minimização foi a concentração bulk.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos quanto à caracterização dos materiais adsorventes estudados, bem como aqueles obtidos por meio dos ensaios dos parâmetros operacionais, cinéticos e de equilíbrio de adsorção. Os resultados alcançados por meio das estimações dos coeficientes de transferência de massa do processo de adsorção empregando as diferentes metodologias estudadas também são aqui expostos.

4.1. Caracterização dos sólidos adsorventes

Neste item são apresentados os resultados obtidos quanto à classificação granulométrica, área superficial, tamanho e volume de poros, DRX e propriedades físicas dos materiais adsorventes utilizados. Na Tabela 7 são apresentadas as propriedades físicas dos adsorventes determinadas conforme descrito no item 3.2.1.3.

Tabela 7: Propriedades físicas dos adsorventes.

Adsorvente	D_p (cm)^a	ρ_s (g/cm³)^b	ϵ^c
Sasol PURAL®SB	3,75E-3	2,77	0,54
Carvão (100-200)	1,12E-2	1,53	0,40
Carvão (14-18)	1,20E-1	1,78	0,43

a: Diâmetro da partícula, b: Densidade do sólido, c: Porosidade.

4.1.1. Determinação da distribuição granulométrica, área superficial, tamanho de poro e volume de micro e mesoporos

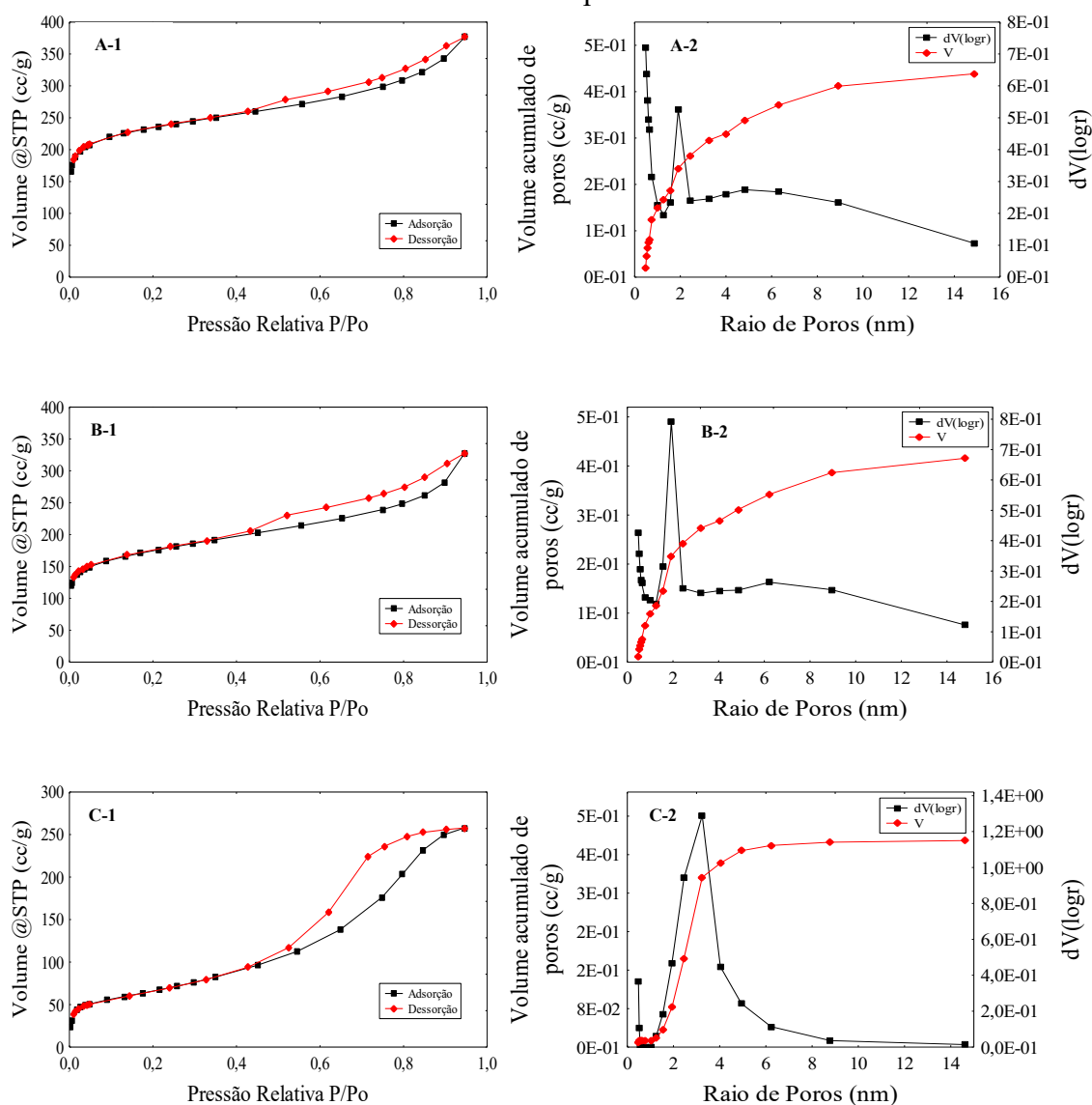
As propriedades texturais da alumina e dos carvões foram obtidas a partir dos dados das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio. Os valores para o volume de poros, para a área específica e para o diâmetro dos poros estão dispostos na Tabela 8.

Tabela 8: Áreas superficiais e características dos poros dos adsorventes

Adsorvente	S _{BET} (m ² /g) ^a	V _{poro} (cm ³ /g) ^b	R (nm) ^c
Sasol PURAL®SB	234,3	0,416	3,24
Carvão (100-200)	775,4	0,438	0,48
Carvão (14-18)	585,7	0,429	1,92

a: área de superfície BET, b: volume de poros, c: raio dos poros.

Analisando a Tabela 8 pode-se observar que a amostra de carvão com mesh de 100-200 se enquadra na faixa de diâmetro de materiais microporosos ($d < 2$ nm) segundo a IUPAC (INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY, 2014). O Carvão de 100-200 mesh, apresenta poros menores que os demais adsorventes, sendo o PURAL®SB com maior diâmetro e caracterizado como um material mesoporo ($2 < d < 50$ nm), bem como o carvão com mesh de 14-18. A Figura 13 mostra as isotermas de adsorção/dessorção de N₂ e a distribuição dos raios dos poros das amostras.

Figura 13: Isotermas de adsorção-dessorção de N₂ das amostras e a distribuição de raio dos poros.

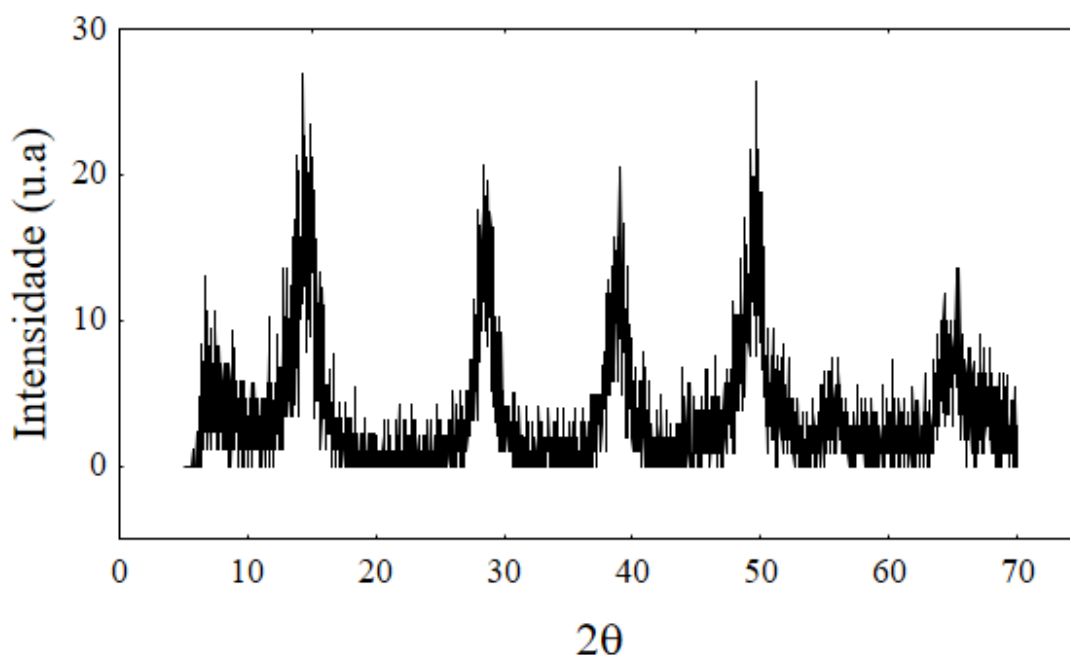
Para os resultados da área BET pode-se perceber que as áreas variam de 234.365 a 775.458 m²/g. Conforme esperado os carvões apresentaram maior área de superfície BET, sendo o carvão mais microporoso também o de maior área, já que quanto menor o tamanho das partículas maior a área superficial disponível (VERMA;CHAKRABORTY;BASU,2006).

Os carvões apresentaram isoterma do Tipo I (Figura 13, A-1 e B-1), típica de materiais com poros na faixa de microporos e com uma histerese do tipo H4 associada a poros estreitos do tipo fenda. A isoterma do Pural®SB (Figura 13, C-1) foi do tipo IV, com histerese tipo H3 que não exhibe adsorção limitante a P/P₀ alto (SING *et al.*, 1985).

4.1.2. Análise de DRX

Os perfis de DRX para o Sasol PURAL®SB, carvão (mesh 100-200), e carvão (mesh 14-18) são mostrados nas Figuras 14, 15 e 16 respectivamente.

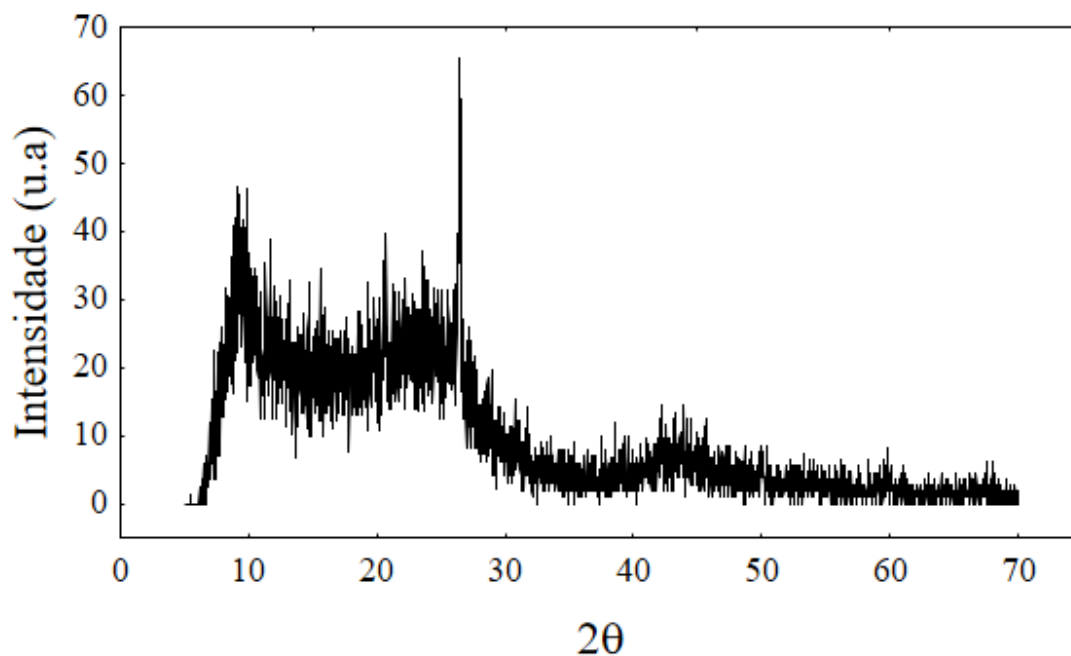
Figura 14: Difratoograma do Sasol PURAL®SB



O perfil de difração do Sasol PURAL®SB exibido na Figura 14 apresenta intensidades nos ângulos de Bragg característicos da boemita (SANTOS *et al.*, 2009; TETTENHORST; HOFMANN, 1980). Entretanto, devido a largura dos picos de difração a estrutura do material é atribuída a de uma pseudoboemita, menos cristalina que a boemita, essas diferenças apresentadas nos difratogramas de raios X podem ser

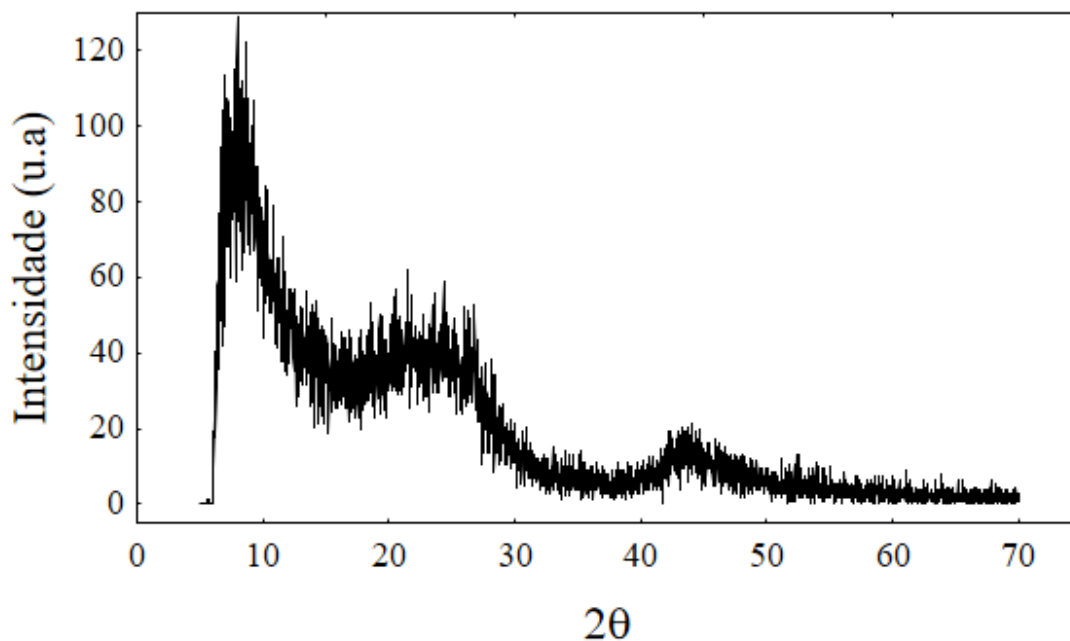
explicadas, principalmente, por variações nos tamanhos dos cristalitos conforme relatado por Tettenhorst e Hofmann (1980).

Figura 15: Difratograma do carvão (mesh 100-200)



Nas Figuras 15 e 16 são apresentados os difratogramas dos carvões ativados com mesh entre 100-200 e entre 14-18 respectivamente. Ambos difratogramas não apresentam pico agudo o que revela uma estrutura predominantemente amorfa. No entanto, alguns picos de difração emergem da linha básica, indicando a presença de uma pequena quantidade de matéria cristalina referente ao carbono grafítico nos ângulos de 2θ próximos a 25° e 45° (BOUCHELTA *et al.*, 2008; SHAMSUDDIN; YUSOFF; SULAIMAN, 2016).

Pode ser observado ainda que o carvão ativado com mesh entre 14-18, apresenta picos com maior intensidade que o carvão ativado com mesh entre 100-200, o que implica em uma maior presença de fase cristalina que o outro. Essa diferença no nível de fase cristalina pode ser devida a diferença entre os carvões que embora sejam fornecidos pela mesma empresa, são de lotes diferentes e provavelmente apresentam características diferentes devido ao processo produtivo.

Figura 16: Difratoograma do carvão (mesh 14-18)

4.2. Isotermas de adsorção

Neste item são apresentados os resultados obtidos nos experimentos de adsorção em batelada para os adsorventes e adsorbato utilizados. Na Tabela 9 estão dispostos os pares obtidos adsorvente adsorbato selecionados a partir dos testes preliminares e os valores da constante da isoterma linear, considerando somente os valores de concentrações muito baixas, segundo metodologia proposta no item 3.5.4. Os experimentos com carvão foram feitos com uma massa de 25 mg, e o experimento com o Sasol PURAL®SB com uma massa de 50 mg.

Tabela 9: Constante para a isoterma linear para cada condição experimental

Condição	Adsorbato	Adsorvente	K (L/g)
1	Verde Rápido	Sasol PURAL®SB	0,0842
2	Vermelho Allura	Carvão (100-200)	2,258
3	Azul de Metileno	Carvão (100-200)	13,476
4	Vermelho Allura	Carvão (14-18)	0,329
5	Azul de Metileno	Carvão (14-18)	1,311

Os maiores valores para a constante que representa a inclinação inicial da isoterma é obtido para os carvões com menor granulometria, sendo a maior inclinação observada para o par carvão e azul de metileno. Possivelmente essa maior quantidade adsorvida no

instante inicial está associada a afinidade maior entre o adsorvente adsorvato atrelada a maior disponibilidade de área superficial. O que justifica a baixa inclinação para o Pural®SB que embora apresente partículas de diâmetro pequeno provavelmente não tem tanta afinidade com o corante.

Conforme mencionado no item 3.4, para estabelecer a correlação mais adequada para as curvas de equilíbrio e estimar os parâmetros das isotermas, os dados experimentais foram modelados para as isotermas de Langmuir (Equação(1.104)), Freundlich (Equação 1.107), Sips (Equação (1.107)) e Redlich-Peterson (Equação(1.108)). Nas subseções a seguir são apresentados os resultados para cada par corante-adsorvente utilizado.

4.2.1. Verde Rápido em Pural®SB

A Tabela 10 apresenta os parâmetros das isotermas e a qualidade do ajuste para a adsorção do corante Verde Rápido em Pural®SB. Além disso, na Figura 16 é apresentada uma comparação entre os dados experimentais do equilíbrio de adsorção e valores preditos pelos modelos das isotermas obtidas.

Tabela 10: Parâmetros dos modelos de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson ajustados aos dados experimentais da adsorção de Verde Rápido em Pural®SB a 40 °C.

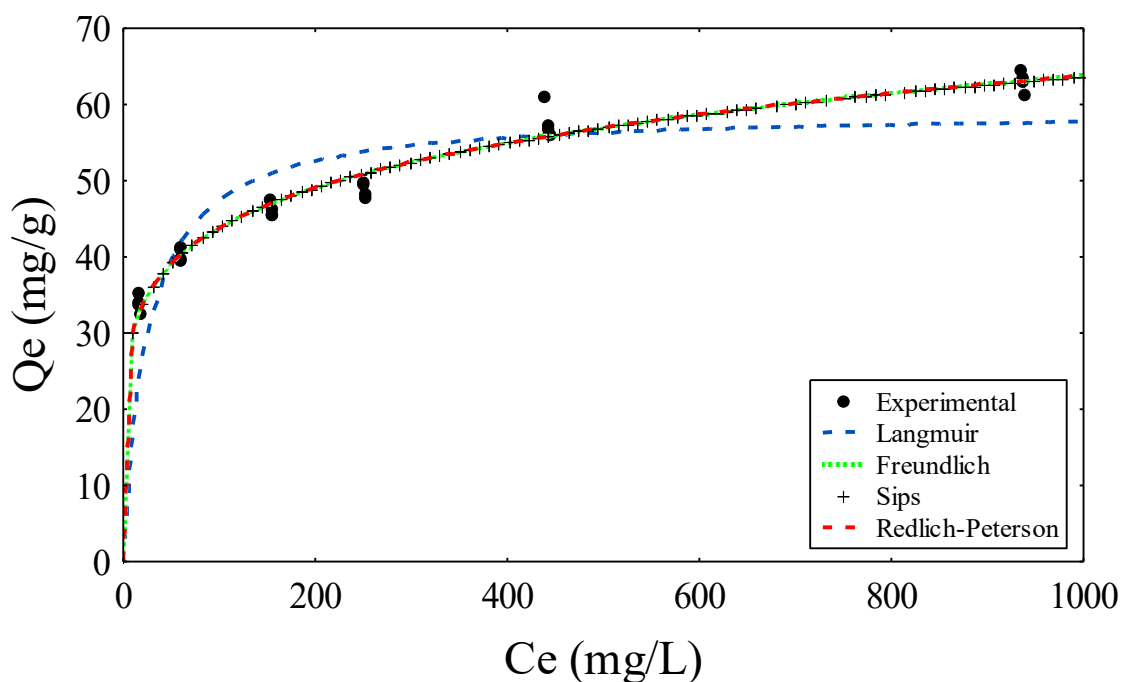
Modelo	θ		$\chi^2_{\frac{1-\alpha}{2}, \nu}$	$\chi^2_{\frac{1+\alpha}{2}, \nu}$	Função objetivo
Langmuir	Q_m	5,91E+01	12,34	36,78	299
	K_L	4,06E-02			
	R_L	2,94E-01			
Freundlich	K_F	2,07E+01	12,34	36,78	42,7
	n	1,63E-01			
Sips	Q_m	8,07E+02	11,59	32,67	43,6
	K_s	6,82E-10			
	n	1,73E-01			
Redlich-Peterson	A	3,00E-04	11,59	32,67	42,70
	B_{RP}	5,88E+29			
	n	8,37E-01			

Analisando a Tabela 10, o menor valor para a função objetivo foi obtido com os ajustes para os modelos de Freundlich e Redlich-Peterson. Entretanto, é possível observar que o valor da constante B_{RP} de Redlich-Peterson é um valor extremamente alto, quando isso ocorre, tem-se que o modelo tende ao modelo de Freundlich, conforme explicado na seção 3.4. O valor obtido para a função objetivo do modelo de Sips é ligeiramente maior do que o valor obtido para a isoterma de Freundlich e Redlich-Peterson devido à maior

dificuldade na obtenção dos valores ótimos para os parâmetros do modelo, já que o parâmetro K_S tende a zero nesse caso, dificultando os cálculos numéricos utilizados durante o processo de estimação de parâmetros o que possivelmente acarretou na não convergência para valores apropriados dos parâmetros. Pelo teste χ^2 nenhum dos modelos se ajustou bem aos dados experimentais, já que os valores obtidos para a função objetivo se encontram fora da faixa válida para o experimento. Analisando a menor função objetivo, a adsorção do Verde rápido no Pural seguiria o modelo proposto por Freundlich, segundo o qual a adsorção ocorre em múltiplas camadas.

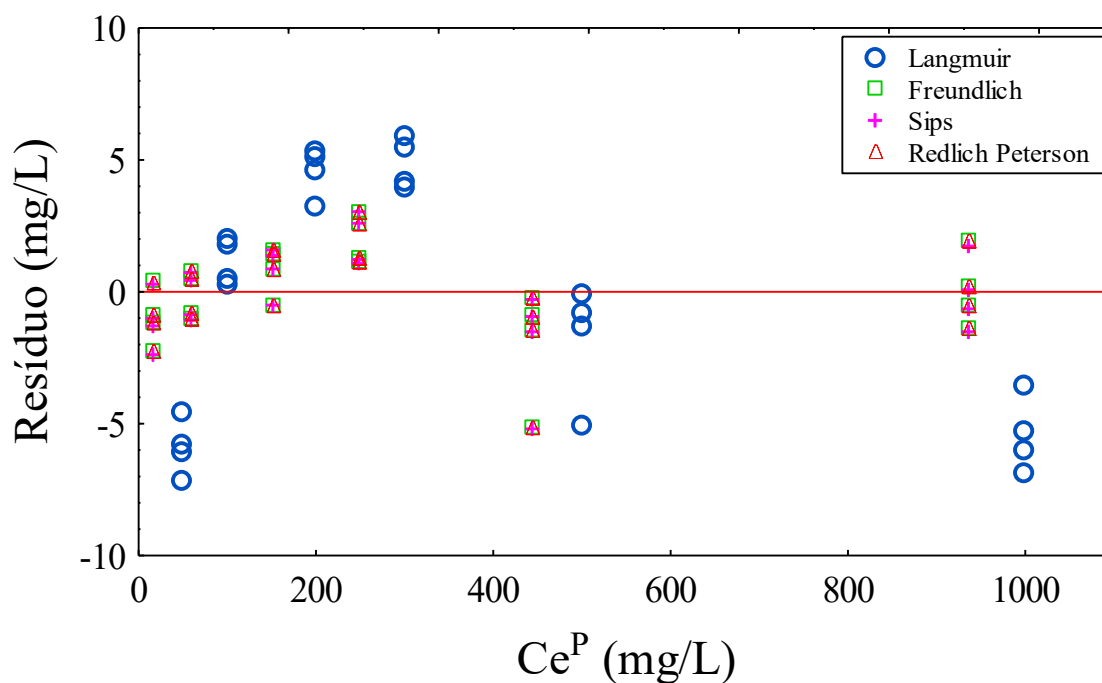
Observando os parâmetros da isoterma de Langmuir tem-se que a isoterma é favorável, uma vez que o parâmetro R_L está na faixa de valores entre 0 e 1. A capacidade máxima de adsorção apresentada pelo Verde Rápido em Pural®SB foi de 59,1 mg/g. Poucos trabalhos na literatura retratam a adsorção desse corante, no trabalho de Gupta *et al* (2004) um valor de 7,09 mg/g foi obtido utilizando como material adsorvente a lama vermelha proveniente da indústria de alumínio. Embora tenham sido realizados em condições distintas experimentalmente, pode-se analisar a baixa adsorção desse corante nestes materiais bastante cristalinos. A maior adsorção do corante pelo Pural®SB pode ter sido obtida devido sua maior área superficial quando comparada com o trabalho de Gupta *et al* (2004), com valor de 108 m²/g. Na Figura 17 é apresentada a isoterma para o corante Verde Rápido e o ajuste dos modelos e na Figura 18 o gráfico dos resíduos.

Figura 17: Isotherma do corante Verde Rápido em Pural®SB a 40 °C



Pode ser observado pela Figura 17 que a isoterma apresenta um perfil favorável, já que possui forma côncava em relação à concentração no equilíbrio (C_e), o acentuado inicialmente indica a disponibilidade dos sítios adsorptivos, sendo que a isoterma tende a um patamar, devido ao preenchimento dos sítios e maior dificuldade de adsorção de novas moléculas no equilíbrio.

Figura 18: Resíduos para concentração do corante Verde Rápido em Pural®SB a 40 °C



Pode-se observar pelo gráfico dos resíduos que os modelos de Freundlich, Sips e Redlich-Peterson são bastante semelhantes e se encontram em grande parte bem próximos a linha central. Já o modelo de Langmuir apresenta valores um pouco mais espaçados devido a distância entre o modelo e os dados experimentais.

4.2.2. Vermelho Allura em carvão ativado

Na Tabela 11 são apresentados os resultados da predição dos modelos utilizados para a adsorção do corante Vermelho Allura em carvão ativado. Assim como no experimento anterior o modelo de Langmuir não se ajustou bem aos dados, sendo o modelo com maior função objetivo. Pelo teste χ^2 o modelo de Sips descreve bem os dados experimentais estando dentro do intervalo de confiança do teste. O modelo de Redlich-Peterson apresentou função objetivo semelhante ao de Freundlich e mais uma vez o valor

da constante B_{RP} deste modelo é um valor alto, o que faz com que esse modelo se aproxime do formato do modelo de Freundlich.

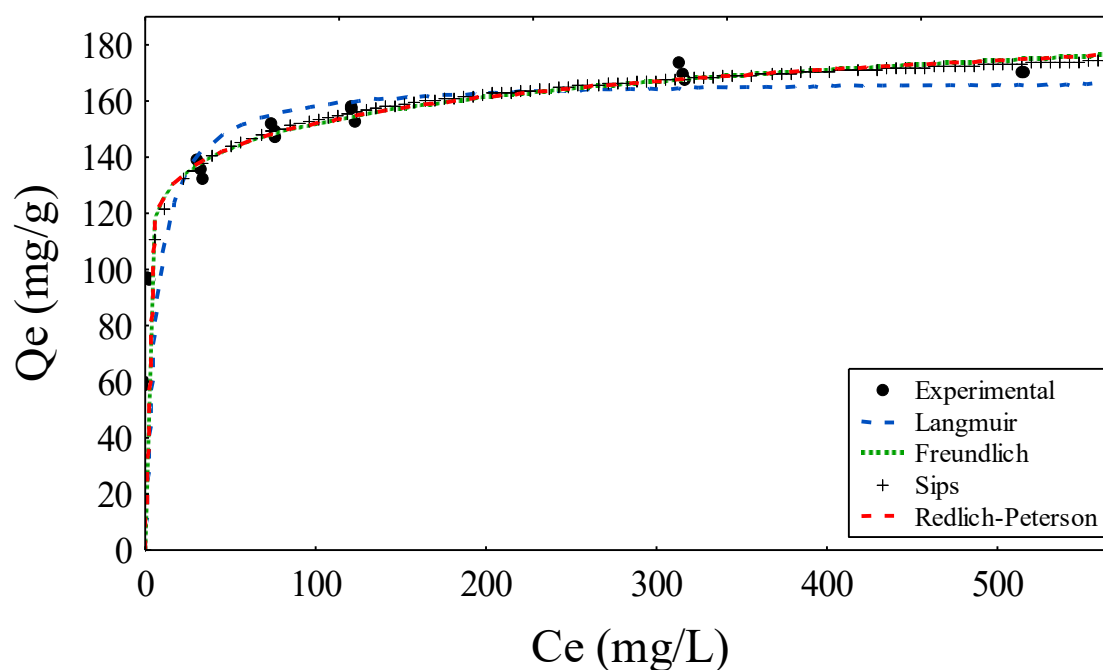
Vale ressaltar que os modelos de Freundlich e Redlich-Peterson se encontram próximos do limite χ^2 mesmo estando fora do limite, tendo um ajuste razoável aos dados experimentais, conforme poderá ser visualizado na Figura 19.

Tabela 11: Parâmetros dos modelos de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson ajustados aos dados experimentais da adsorção de Vermelho Allura em Carvão (Mesh 100-200) a 30 °C.

Modelo	θ		$\chi^2_{\frac{1-\alpha}{2}, \nu}$	$\chi^2_{\frac{1+\alpha}{2}, \nu}$	Função objetivo
Langmuir	Q_m	1,68E+02	9,39	28,9	161,00
	K_L	1,65E-01			
		3,48E-02			
Freundlich	K_F	1,03E+02	9,39	28,9	34,20
	n	8,53E-02			
Sips	Q_m	2,23E+02	8,67	27,6	24,20
	K_s	1,69E-01			
	n	2,81E-01			
Redlich-Peterson	A	6,61E+00	8,67	27,6	34,20
	B_{RP}	9,16E+13			
	n	9,15E-01			

Na Figura 19 são representados os ajustes das isotermas utilizadas para o corante Vermelho Allura em carvão ativado.

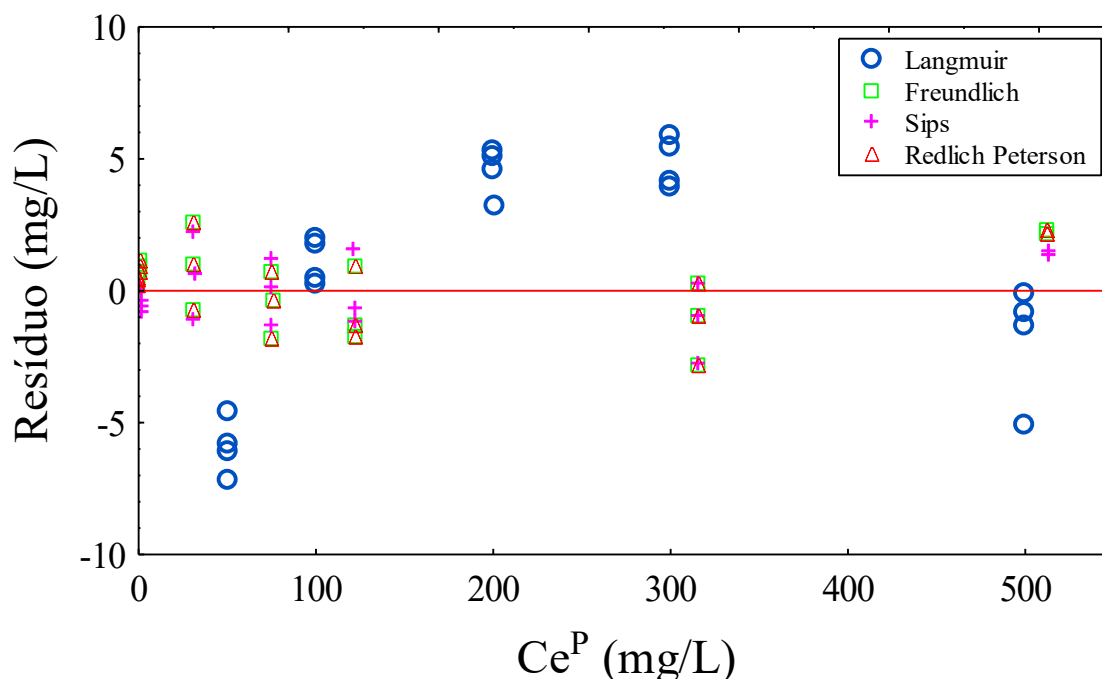
Figura 19: Isoterma do corante Vermelho Allura em Carvão ativado (Mesh 100-200) a 30 °C



A capacidade máxima de adsorção experimental foi de $Q_{m,exp} \approx 170,50$ mg/g valor bastante próximo ao obtido pelo modelo de Langmuir. Ávila-Martínez *et al* (2020) obteve em seu trabalho um valor bastante diferente ao adsorver o corante Vermelho Allura em fibras de zircônia, $Q_m \approx 0,895$ mg/g, fato que se deve muito provavelmente à baixa área superficial das fibras de zircônia de apenas 13 m²/g e a sua cristalinidade. Na Figura 19 é apresentada a isoterma de adsorção para o corante Vermelho Allura em carvão. Como pode-se observar a isoterma apresenta perfil favorável. E os modelos estão bem próximos dos dados experimentais, com exceção do modelo de Langmuir que se encontra um pouco afastado em alguns pontos da curva.

Na Figura 20 são apresentados os resíduos para os modelos, semelhantemente ao que ocorreu para corante Verde Rápido os modelos de Freundlich, Sips e Redlich-Peterson são bem próximos a linha central e entre si, enquanto o modelo de Langmuir encontra-se mais afastado da linha central e distante dos demais modelos.

Figura 20: Resíduos para concentração do corante Vermelho Allura em Carvão ativado (Mesh 100-200) a 30 °C



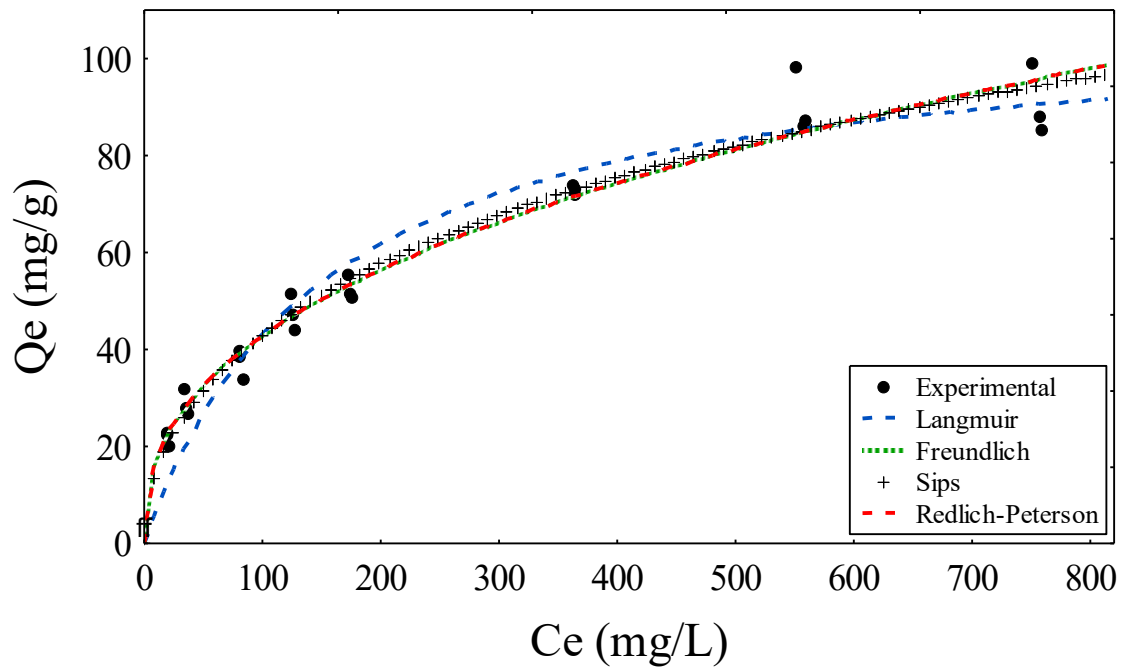
Os resultados das estimações para a adsorção do Vermelho Allura em carvão ativado de mesh 14-18 são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12: Parâmetros dos modelos de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson ajustados aos dados experimentais da adsorção de Vermelho Allura em Carvão (Mesh 14-18) a 30 °C.

Modelo	θ		$\chi^2_{\frac{1-\alpha}{2},v}$	$\chi^2_{\frac{1+\alpha}{2},v}$	Função objetivo
Langmuir	Q_m K_L	1,09E+02 6,56E-03	12,34	33,92	77,50
Freundlich	K_F n	6,88E+00 3,97E-01	12,34	33,92	46,10
Sips	Q_m K_S n	2,57E+02 4,67E-04 5,23E-01	11,59	32,67	43,10
Redlich-Peterson	A B_{RP} n	3,86E-05 1,66E+13 6,03E-01	11,59	32,67	46,10

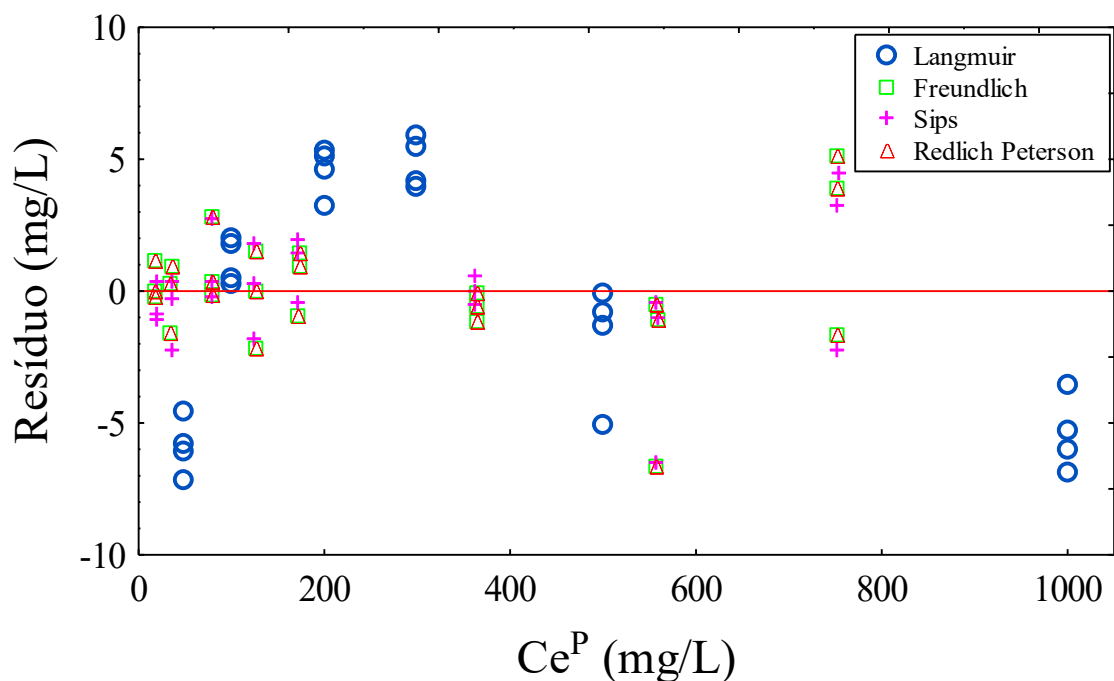
De acordo com o teste χ^2 nenhum dos modelos descreve bem os dados experimentais, o modelo de Freundlich e Redlich-Peterson possuem função objetivo iguais, sendo que a constante B do modelo de Redlich-Peterson apresenta um valor elevado, ou seja, mais uma vez este modelo está tendendo ao modelo de Freundlich. A capacidade máxima experimental para esse experimento foi de $Q_{m,exp} \approx 90,70$ mg/g valor bastante próximo ao obtido pelo modelo de Langmuir. Um valor de $Q_{m,lang} \approx 30,83$ mg/g para a adsorção do Vermelho allura em 50 mg de carvão ativado granular ($D_p=1,638$ mm) foi obtido por Lee e Lee (2016). Essa diferença de valores está ligada possivelmente a baixa área superficial do carvão utilizada por Lee e Lee (2016), $1,875$ m²/g enquanto que o carvão utilizado neste trabalho possui uma área de $585,7$ m²/g, além disso, em seu experimento foi utilizado o dobro da massa de adsorvente e ainda assim uma menor capacidade foi obtida. Na Figura 21 é apresentada a isoterma para o experimento com Vermelho Allura em carvão ativado.

Figura 21: Isoterma do corante Vermelho Allura em Carvão ativado (Mesh 14-18) a 30 °C



Como pode ser observado na Figura 22 dos resíduos para a adsorção do Vermelho Allura os modelos estão bem próximos a linha central, tal proximidade se deve também aos valores da função objetivo que são bem semelhantes, inclusive dentre todos os experimentos este é o que apresenta menor valor para função objetivo para o modelo de Langmuir.

Figura 22: Resíduos para concentração do corante Vermelho Allura em Carvão ativado (Mesh 14-18) a 30 °C



Com base nos valores apresentados nas tabelas 11 e 12, os resultados sugerem que a adsorção do corante Vermelho Allura em carvão ocorre conforme previsto pela isoterma de Freundlich que prevê a adsorção em múltiplas camadas.

Comparando-se as capacidades adsorvidas entre os carvões de granulometria diferente observa-se que o carvão com granulometria de 100-200 ($Q_{m,exp} \approx 170,50$ mg/g) apresentou valor mais elevado que o carvão com granulometria de 14-18 ($Q_{m,exp} \approx 90,70$ mg/g), isso porque o volume de poros na faixa do raio cinético do Vermelho allura (≈ 1 nm) é maior para o carvão com mesh de 100-200 o que possibilita uma maior adsorção dessas moléculas de corante.

4.2.3. Azul de Metileno em carvão ativado

Na Tabela 13 são apresentados os resultados das estimações para os dados de equilíbrio do corante Azul de Metileno no Carvão ativado. Como pode ser observado os modelos de Freundlich, Sips e Redlich-Peterson possuem função objetivo iguais. Contudo o valor grande da constante B do modelo de Redlich-Peterson leva a conclusão que este modelo tende ao modelo de Freundlich. De forma semelhante observa-se que o parâmetro K_S apresenta um valor extremamente baixo, esse modelo não apresentará um comportamento similar à lei de Henry, da mesma forma que o modelo de Freundlich.

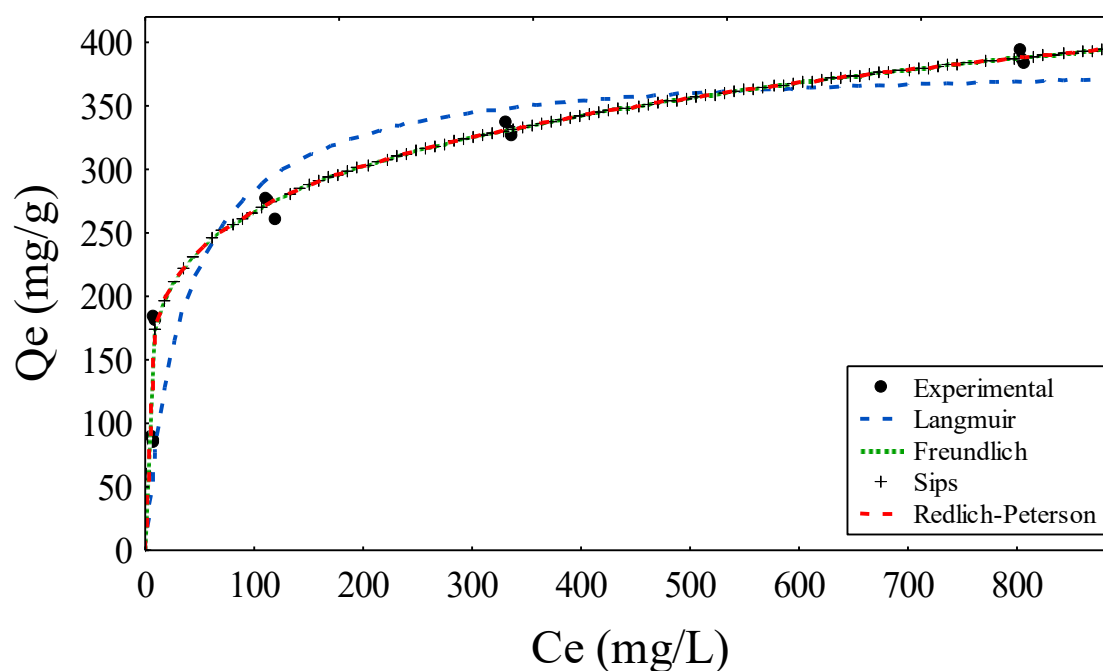
Tabela 13: Parâmetros dos modelos de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson ajustados aos dados experimentais da adsorção de Azul de Metileno em Carvão ativado (Mesh 100-200) a 30 °C

Modelo	θ		$\chi^2_{\frac{1-\alpha}{2}, \nu}$	$\chi^2_{\frac{1+\alpha}{2}, \nu}$	Função objetivo
Langmuir	Q_m	3,86E+02	6,908	26,3	282,00
	K_L	2,78E-02			
		8,53E-02			
Freundlich	K_F	1,17E+02	6,908	26,3	35,80
	n	1,79E-01			
Sips	Q_m	3,33E+07	7,261	27,49	35,80
	K_S	3,06E-31			
	n	1,79E-01			
Redlich-Peterson	A	1,01E+00	7,261	27,49	35,80
	B_{RP}	3,59E+11			
	n	8,21E-01			

Além disso, pode-se afirmar que, pela análise do fator de separação adimensional (R_L) no modelo de Langmuir, que a adsorção de azul de metileno é dita favorável, uma

vez que $0 < RL < 1$. Nesse caso, nenhum dos modelos se ajustam adequadamente aos dados experimentais, segundo o teste χ^2 realizado, estando fora do intervalo. Mas entre aqueles que apresentam menor função objetivo pode-se dizer que o modelo de Freundlich é o mais adequado devido a tendência dos outros dois modelos, já explicadas anteriormente. Nas Figuras 22 e 23 são mostrados os ajustes das isotermas e o gráfico de resíduos, respectivamente para o Azul de Metileno em carvão.

Figura 23: Isoterma do corante Azul de Metileno em Carvão ativado (Mesh 100-200) a 30 °C



Os pontos da isoterma fornecidos experimentalmente pela adsorção de azul de metileno no adsorvente (Figura 23) apresentam um perfil favorável, já que possui forma côncava em relação à concentração no equilíbrio (C_e). Pode-se observar um acentuado indicando a disponibilidade dos sítios adsorptivos e nas concentrações mais altas um patamar, devido o preenchimento dos sítios e maior dificuldade de adsorção de novas moléculas.

Pelo gráfico dos resíduos o comportamento dos modelos está bastante semelhante quanto ao espalhamento no gráfico, novamente os modelos de Freundlich, Sips, Redlich-Peterson são bem próximos e o modelo de Langmuir afastado. Os resultados obtidos para as estimações dos parâmetros dos modelos de isoterma do experimento 5 estão dispostos na Tabela 14.

Figura 24: Resíduos para concentração do corante Azul de Metileno em Carvão ativado (Mesh 100-200) a 30 °C

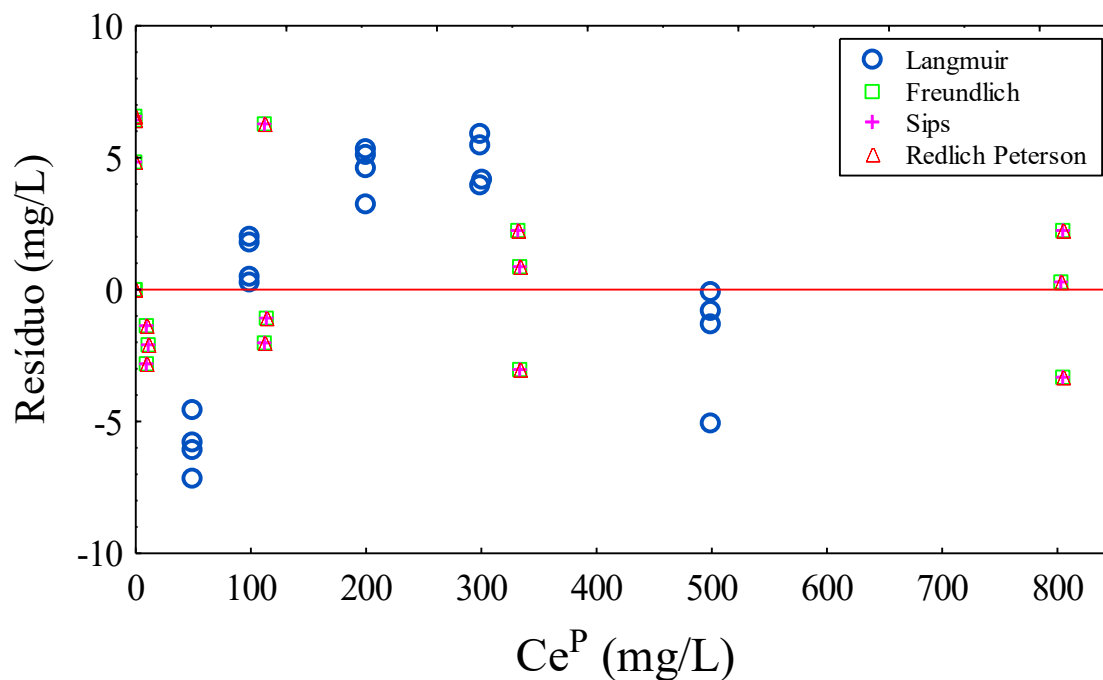


Tabela 14: Parâmetros dos modelos de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson ajustados aos dados experimentais da adsorção de Azul de Metileno em Carvão (Mesh 14-18) a 30 °C

Modelo	θ	$\chi^2_{\frac{1-\alpha}{2}, \nu}$	$\chi^2_{\frac{1+\alpha}{2}, \nu}$	Função objetivo	
Langmuir	Q_m	2,42E+02	6,908	28,845	96,10
	K_L	2,65E-02			
		6,09E-02			
Freundlich	K_F	7,53E+01	6,908	28,845	13,50
	n	1,73E-01			
Sips	Q_m	5,15E+02	6,262	27,488	11,40
	K_S	7,43E-04			
	n	2,81E-01			
Redlich-Peterson	A	1,46E-01	6,262	27,488	13,50
	B_{RP}	4,61E+15			
	n	8,27E-01			

De acordo com o teste χ^2 os modelos de Freundlich e Sips descrevem bem os dados experimentais. O modelo de Redlich-Peterson, mais uma vez tende ao modelo de Freundlich devido ao valor da constante B ser bastante elevado. Este bom ajuste pode ser visualizado também por meio da Figura 25 e da Figura 26 onde constam a isoterma e os resíduos para a concentração de equilíbrio. Como pode ser observado todos os modelos

apresentam valores semelhantes e próximos a linha central, estando apenas o modelo de Langmuir com um maior distanciamento dos demais.

Comparando as capacidades máximas de adsorção para o corante azul de metileno para os dois carvões duas granulometrias diferentes, observa-se que o carvão com mesh de 100-200, apresentou um valor mais elevado $\approx 380\text{mg/g}$, fato que se deve provavelmente ao maior volume de poros deste carvão na faixa do raio cinético do azul de metileno (0,8-0,9 nm). Um valor próximo também foi obtido por KANG *et al* (2019) em adsorção de Azul de Metileno em carvão $Q_{m,exp} = 347.92\text{ mg/g}$.

Figura 25: Isoterma do corante Azul de Metileno em Carvão ativado (Mesh 14-18) a $^{\circ}\text{C}$.

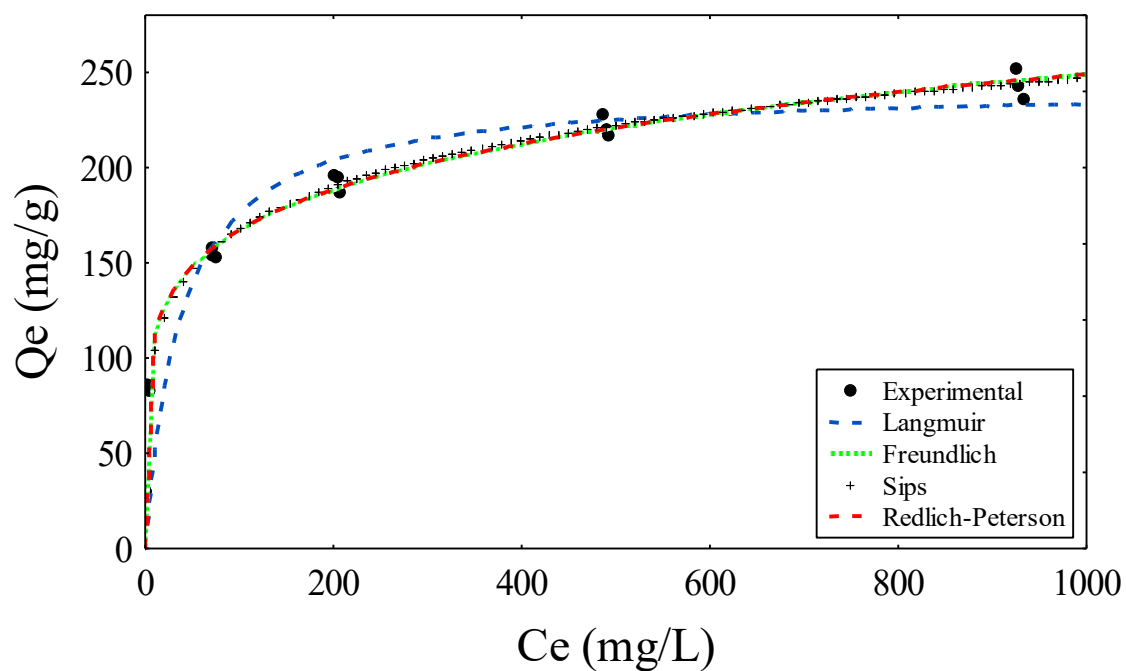
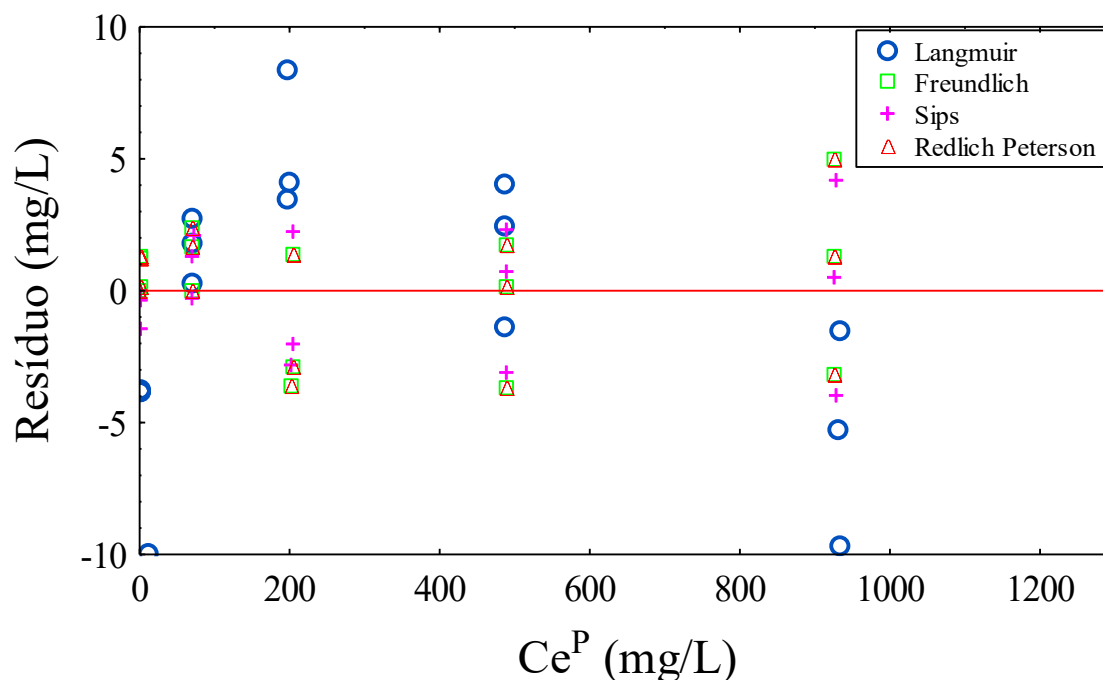


Figura 26: Resíduos para concentração do corante Azul de Metileno em Carvão ativado (Mesh 14-18) a 30 °C.



Analisando as diferenças na capacidade adsorptiva dos carvões com os corantes Azul de Metileno e Vermelho Allura, pode-se perceber que o azul de metileno apresentou valores maiores em ambas granulometrias, fato que possivelmente está atrelado a maior volume de poros dos dois carvões na faixa do volume cinético do Azul de Metileno. As capacidades máximas de adsorção do azul de metileno em diferentes adsorventes estão listadas na Tabela 15.

Tabela 15: Capacidades de adsorção de diferentes adsorventes

Adsorvente	Capacidade máxima de adsorção (mg/g)	Referência
Carvão	347.92	KANG <i>et al</i> (2019)
Aluminato de Magnésio	1396.64	(MITTAL e RAY, 2016)
Carvão Ativado de Casca de Nozes	104	(DE COSTA <i>et al</i> 2015)
Casca de alho	82.64	(HAMEED; AHMAD, 2009)
Carvão (100-200)	380	Este estudo
Carvão (14-18)	243,86	Este estudo

Embora os valores publicados tenham sido obtidos sob diferentes condições experimentais, eles podem ser úteis como critério para comparar as capacidades de adsorção. Pode-se observar que a capacidade de adsorção do Carvão obtida neste trabalho está entre os valores apresentados na literatura para remoção do corante.

4.3. Metodologias simplificadas para determinação do coeficiente de transferência de massa externa (k_f)

Neste tópico são apresentados os resultados obtidos com o ajuste dos dados cinéticos aos modelos para determinação do coeficiente de transferência de massa externa. Esse coeficiente foi determinado utilizando-se os modelos propostos por Furusawa-Smith (1973), Yao-Chen (2015) Matheus-Weber (1976), e modelo fenomenológico com isoterma linear. Abreviados como FS, YC, MW1 e 2, TMREL, respectivamente, sendo LS o limite superior e LI o limite inferior.

Tabela 16: Resultados obtidos para o coeficiente externo de transferência de massa em (cm/min) utilizando as diferentes metodologias simplificadas para os testes cinéticos com o corante Verde Rápido.

Exp.	θ	Metodologia				
		FS	YC	MW1	MW2	TMREL
1	k_f	0,024	0,023	0,025	0,004	0,006
	LS	0,024	0,024	0,029	0,009	0,010
	LI	0,023	0,023	0,020	0,000	0,003
2	k_f	0,085	0,099	0,086	0,019	0,020
	LS	0,087	0,104	0,111	0,022	0,028
	LI	0,082	0,094	0,060	0,016	0,012

Como pode ser observado na Tabela 16 os modelos resultaram em coeficientes de transferência de massa externa com valores finitos na ordem de 10^{-2} e 10^{-3} cm/min. Valores semelhantes para k_f também foram encontrados nos trabalhos de Tao *et al.* (2020) e Červeňanský *et al.* (2019) quando utilizaram a metodologia proposta por Furusawa e Smith (1973). E Naidu e Mathews (2019) quando utilizaram a metodologia proposta por Mathews e Weber. Pode-se observar ainda que a diminuição na massa de adsorvente causou um aumento de cerca de quatro vezes no valor da constante.

Na Tabela 17 são apresentados os resultados das estimações do coeficiente de transferência de massa externa para os experimentos 3, 6, 8 e 10. Sendo os experimentos

3 e 6 foram feitos com o carvão ativado com mesh de 100-200 e o 8 e 10 com carvão com mesh 14-18.

Assim como para o corante Verde Rápido, a estimação do k_f para os experimentos com o corante Azul de Metileno apresentaram valores finitos na ordem de 10^{-1} e 10^{-2} cm/min. Fato novamente decorrente das características destes modelos que assumem previamente a existência da resistência externa a transferência de massa.

Tabela 17: Resultados obtidos para o coeficiente externo de transferência de massa em (cm/min) utilizando as diferentes metodologias simplificadas para os testes cinéticos com o corante Azul de Metileno.

Exp.	θ	Metodologia				
		FS	YC	MW1	MW2	TMREL
3	k_f	0,063	0,063	0,083	0,040	0,036
	LS	0,065	0,073	0,092	0,048	0,046
	LI	0,060	0,054	0,073	0,032	0,026
6	k_f	0,082	0,158	0,088	0,001	0,091
	LS	0,084	0,171	0,094	0,002	0,101
	LI	0,079	0,145	0,082	0,001	0,080
8	k_f	0,088	0,121	0,045	0,025	0,044
	LS	0,100	0,139	0,057	0,029	0,073
	LI	0,077	0,104	0,041	0,021	0,015
10	k_f	0,036	0,033	0,037	0,019	0,017
	LS	0,039	0,034	0,057	0,032	0,021
	LI	0,034	0,031	0,018	0,007	0,013

A diminuição da massa de adsorvente entre os experimentos 3 e 6 acarretou um aumento no valor do parâmetro para os modelos, com exceção do modelo de Mathews-Weber usando o primeiro estágio de adsorção em que se observou um aumento do valor do parâmetro. Para os experimentos 8 e 10 esse comportamento também foi observado, ocorrendo um aumento do parâmetro com a diminuição da massa. O uso de adsorvente com um diâmetro maior gerou coeficientes com valor menor para maioria dos modelos. Conforme observado no trabalho de Mathews e Zayas (1989) na adsorção de fenol em carvão com diferentes faixas de diâmetro.

Na Tabela 18 estão dispostos os resultados obtidos pela estimação do coeficiente de transferência de massa externo para os testes cinéticos com o corante Vermelho Allura utilizando os modelos simplificados e o modelo fenomenológico com isoterma linear.

Tabela 18: Resultados obtidos para o coeficiente externo de transferência de massa em (cm/min) utilizando as diferentes metodologias simplificadas para os testes cinéticos com o corante Vermelho Allura.

Exp.	θ	Metodologia				
		FS	YC	MW1	MW2	TMREL
4	k_f	0,035	0,032	0,040	0,020	0,020
	LS	0,037	0,036	0,045	0,024	0,024
	LI	0,033	0,029	0,036	0,016	0,016
5	k_f	0,042	0,087	0,044	0,032	0,043
	LS	0,045	0,100	0,046	0,037	0,051
	LI	0,039	0,073	0,041	0,027	0,034
7	k_f	0,005	0,008	0,006	0,005	0,006
	LS	0,006	0,009	0,007	0,006	0,007
	LI	0,005	0,006	0,005	0,005	0,006
9	k_f	0,029	0,025	0,029	0,009	0,006
	LS	0,041	0,027	0,036	0,011	0,008
	LI	0,017	0,024	0,023	0,008	0,004

Os valores estimados de k_f são finitos e da ordem de 10^{-2} e 10^{-3} cm/min como observado para os experimentos anteriores. O aumento na massa de adsorvente ocasionou uma diminuição do coeficiente de resistência externa. O aumento no diâmetro da partícula, aumentou o valor do parâmetro para todos os modelos. No trabalho Choy *et al* (2004) foram obtidos valores da mesma ordem de grandeza do presente trabalho. O aumento de massa de adsorvente ocasionou um aumento do coeficiente de transferência de massa externa para algumas massas e para outras uma diminuição.

Essas discrepâncias entre os valores dos coeficientes de transferência de massa externo entre os métodos experimentais e as diferentes massas de adsorvente para os três corantes pode ser explicada pelo rápido transporte de massa dos adsorbatos. Esses métodos estão associados ao transporte de massa do adsorbato no estágio inicial (quando $t \rightarrow 0$) onde as medidas estão atreladas aos maiores erros, além disso pressupõe-se que a transferência de massa seja controlada apenas pelo transporte de massa externo de adsorbato.

Entretanto, esbarra-se na dificuldade de se definir claramente até quando o experimento se encontra dentro desse período inicial e se a resistência interna a transferência de massa de fato pode ser desconsiderada. Quando o experimento está bem agitado e o tamanho das partículas é (relativamente) grande pode-se negligenciar a resistência externa a transferência de massa e esse período inicial será muito curto, já para o caso em que se tem baixa agitação e as partículas são consideravelmente pequenas a resistência externa a transferência de massa domina a cinética em toda a duração do experimento.

4.4. Metodologias simplificadas para determinação do coeficiente de difusão (D_p)

Neste item são apresentados os resultados obtidos com o ajuste dos dados cinéticos aos modelos para determinação do coeficiente de difusão. O coeficiente de difusão foi determinado utilizando-se os modelos propostos por Boyd (1947), Yao-Chen (2015), Vermeulen (1953), Weber e Moris (1963) e modelo fenomenológico estimando somente o coeficiente de difusão e estimando simultaneamente coeficiente de transferência de massa externa e a difusividade.

A Tabela 19 apresentada a seguir podem ser visualizados os resultados encontrados utilizando-se as diferentes metodologias simplificadas mencionadas anteriormente para os experimentos com o corante Verde Rápido.

Tabela 19: Resultados obtidos para a difusividade em (cm^2/min) utilizando as diferentes metodologias simplificadas para os testes cinéticos com o corante Verde Rápido.

Exp.	θ	Não-Linear		Linear		Weber - Moris	Yao - Chen	Vermeulen
		Boyd $F < 0.85$	Boyd $F > 0.85$	Boyd $F < 0.85$	Boyd $F > 0.85$			
1	D_p	2,50E-07	2,83E-07	2,12E-07	2,54E-07	1,13E-06	6,80E-07	2,40E-07
	LS	2,75E-07	3,35E-07	2,29E-07	2,88E-07	1,28E-06	7,05E-07	2,61E-07
	LI	2,25E-07	2,32E-07	1,96E-07	2,19E-07	9,88E-07	6,56E-07	2,19E-07
2	D_p	1,29E-06	1,18E-06	9,03E-07	1,28E-06	9,09E-06	1,49E-06	1,22E-06
	LS	1,50E-06	2,02E-06	1,03E-06	1,82E-06	1,15E-05	1,53E-06	1,46E-06
	LI	1,09E-06	3,44E-07	7,78E-07	7,39E-07	6,62E-06	1,45E-06	9,83E-07

Como pode ser observado pelos valores na Tabela 19, a diminuição da massa entre os experimentos 1 e 2 (50 para 20 mg) causou um aumento de até 10 vezes na difusividade. Na Tabela 20 são apresentados os resultados obtidos para a difusividade com os diferentes métodos simplificados empregados.

A diminuição da massa de carvão entre os experimentos 3 e 6 causou assim como para o corante Verde Rápido um aumento no valor da difusividade. Para os experimentos 8 e 10 a alteração da massa não influenciou o valor do coeficiente, estando esse entre os intervalos de confiança.

Tabela 20: Resultados obtidos para a difusividade em (cm²/min) utilizando as diferentes metodologias simplificadas para os testes cinéticos com o corante Azul de Metileno.

Exp.	θ	Não-Linear		Linear		Weber-Moris	Yao-Chen	Vermeulen
		Boyd F < 0.85	Boyd F > 0.85	Boyd F < 0.85	Boyd F > 0.85			
3	D _p	1,49E-04	1,44E-03	1,18E-04		7,70E-03	1,03E-03	1,27E-03
	LS	3,81E-04	1,49E-03	2,06E-04	-	9,77E-03	1,03E-03	1,40E-03
	LI	8,03E-04	2,66E-03	4,14E-04		2,39E-02	1,82E-03	2,45E-03
6	D _p	2,09E-03	4,42E-04	1,99E-03	9,39E-05	1,28E-02	2,24E-03	1,95E-03
	LS	2,36E-03	6,27E-04	2,25E-03	1,20E-04	1,40E-02	2,33E-03	2,35E-03
	LI	2,09E-03	4,42E-04	1,99E-03	9,39E-05	1,28E-02	2,24E-03	1,95E-03
8	D _p	5,40E-06		3,59E-06		1,03E-02	5,72E-04	5,79E-04
	LS	1,16E-04	-	4,40E-05	-	1,18E-02	5,83E-04	6,90E-04
	LI	-1,05E-04		-3,68E-05		8,80E-03	5,61E-04	4,69E-04
10	D _p	5,83E-06	5,29E-06	5,87E-06	4,89E-06	4,06E-03	8,08E-04	6,16E-04
	LS	6,21E-05	7,23E-05	3,64E-05	5,52E-05	4,34E-03	8,16E-04	6,56E-04
	LI	-5,04E-05	-6,17E-05	-2,47E-05	-4,54E-05	3,78E-03	7,99E-04	5,76E-04

Tabela 21: Resultados obtidos para a difusividade em (cm²/min) utilizando as diferentes metodologias simplificadas para os testes cinéticos com o corante Azul de Metileno.

Exp.	θ	Não-Linear		Linear		Weber-Moris	Yao-Chen	Vermeulen
		Boyd F < 0.85	Boyd F > 0.85	Boyd F < 0.85	Boyd F > 0.85			
4	D _p	2,49E-05	2,42E-04	1,98E-05		1,29E-03	1,73E-04	2,13E-04
	LS	4,66E-05	4,24E-04	3,57E-05	-	1,46E-03	1,76E-04	2,37E-04
	LI	3,27E-06	5,91E-05	3,89E-06		1,12E-03	1,69E-04	1,90E-04
5	D _p	3,69E-04	3,76E-04	3,85E-04	4,74E-05	2,13E-03	4,49E-04	3,46E-04
	LS	4,01E-04	4,51E-04	4,23E-04	6,77E-05	2,29E-03	4,58E-04	3,78E-04
	LI	3,36E-04	3,01E-04	3,47E-04	2,72E-05	1,97E-03	4,40E-04	3,13E-04
7	D _p	5,67E-05	5,78E-05	5,92E-05	7,29E-06	3,28E-04	6,91E-05	5,32E-05
	LS	8,38E-05	1,49E-04	6,37E-05	6,22E-05	4,73E-04	7,35E-05	7,80E-05
	LI	2,96E-05	-3,36E-05	5,47E-05	-4,76E-05	1,82E-04	6,48E-05	2,83E-05
9	D _p	1,77E-06	2,27E-06	2,10E-06	2,07E-06	1,13E-03	3,08E-04	2,05E-04
	LS	1,77E-05	8,72E-05	1,23E-05	5,02E-05	1,20E-03	3,11E-04	2,25E-04
	LI	-1,41E-05	-7,86E-05	-7,63E-06	-4,38E-05	1,07E-03	3,04E-04	1,86E-04

Para o experimento 8 o modelo de Boyd com F acima de 0,85 não apresenta resultados uma vez que a razão entre a quantidade adsorvida e a quantidade no equilíbrio resultou em valores menores que 0,85. No experimento 3 e 4 apenas o ajuste linear do modelo de Boyd não foi possível, já que ao se linearizar o modelo o logaritmo de F é utilizado, e devido a flutuações nos valores de F esse cálculo foi impossibilitado.

Para os pares de experimentos 4-5 e 7-9, o aumento de massa gerou uma diminuição do valor do coeficiente de difusão. Entretanto essa mudança de valores não

era esperada uma vez que o coeficiente de difusão não deveria variar com a massa de adsorvente, muito menos com o diâmetro da partícula. Quando se analisa o aumento do diâmetro do adsorvente fica evidente que o aumento no diâmetro acarretou uma diminuição do valor da difusividade e conseqüentemente um aumento na resistência a difusão.

4.5. Determinação dos coeficientes de transferência de massa com o modelo fenomenológico

Os coeficientes de transferência de massa foram obtidos conforme explicado no item 3.7. Para determinação destes parâmetros é necessário que se conheça a relação de equilíbrio para cada experimento, uma vez que neste caso não se considera isoterma linear. Analisando os resultados apresentados no tópico 4.2 chegou-se à conclusão de que a isoterma que melhor descreve os experimentos foi a Freundlich. Entretanto devido a problemas de convergência no software optou-se por utilizar a isoterma de Langmuir que mesmo não tendo o melhor ajuste se aproxima mais do que ocorre na realidade por não ser um ajuste linear. Nas Tabela 22 e Tabela 23 são apresentados os resultados obtidos com a estimação considerando somente a difusividade e estimando simultaneamente a difusividade e o coeficiente de resistência externa.

Tabela 22: Resultados obtidos para a difusividade com o modelo fenomenológico estimando somente a difusividade.

EXP	D_p	LI	LS	Função Objetivo
1	2.8741E-06	2.5963E-06	3.1816E-06	1.1054E+01
2	1.3513E-05	1.0814E-05	1.6887E-05	1.2319E+01
3	3.5869E-05	3.5452E-05	3.6291E-05	1.3391E+04
4	2.0024E-05	1.9741E-05	2.0310E-05	2.8617E+03
5	3.9043E-05	3.7047E-05	4.1147E-05	1.4132E+02
6	6.7831E-05	6.6009E-05	6.9703E-05	3.1205E+03
7	4.9265E-05	4.4845E-05	5.4123E-05	7.5244E+01
8	9.9841E-05	9.6594E-05	1.0320E-04	7.6819E+02
9	9.0103E-05	8.7714E-05	9.2559E-05	1.3453E+03
10	1.1411E-04	1.1285E-04	1.1539E-04	2.1260E+03

As estimativas da difusividade nas duas situações são estatisticamente iguais (Valores das Tabela 22 e Tabela 23), visto que os intervalos de confiança se sobrepõem, confirmando que o coeficiente convectivo tende a infinito e não é relevante nesse caso.

Tabela 23: Resultados obtidos para estimação simultânea dos coeficientes de transferência de massa utilizando o modelo fenomenológico.

EXP	D_p	LI	LS	k_f	LI	LS	Função Objetivo
1	2.87E-06	2.58E-06	3.21E-06	8.62E+09	-4.91E+14	4.91E+14	1.11E+01
2	1.35E-05	1.08E-05	1.69E-05	6.46E+09	-1.18E+13	1.18E+13	1.23E+01
3	3.59E-05	3.54E-05	3.63E-05	5.75E+08	-1.72E+12	1.72E+12	1.34E+04
4	2.00E-05	1.97E-05	2.03E-05	6.85E+09	1.77E+09	1.19E+10	2.86E+03
5	3.90E-05	3.70E-05	4.11E-05	7.47E+09	7.38E+09	7.56E+09	1.41E+02
6	6.79E-05	6.60E-05	6.97E-05	5.79E+09	1.76E+09	9.82E+09	3.12E+03
7	4.93E-05	3.59E-05	6.77E-05	8.09E+08	-4.58E+13	4.58E+13	7.52E+01
8	9.98E-05	9.17E-05	1.09E-04	9.00E+09	-7.47E+14	7.47E+14	7.68E+02
9	9.01E-05	8.77E-05	9.26E-05	5.73E+09	5.23E+09	6.24E+09	1.35E+03
10	1.14E-04	1.11E-04	1.17E-04	2.46E+09	-4.26E+13	4.26E+13	2.13E+03

É importante observar que os intervalos de confiança do parâmetro D_s são diferentes entre as Tabela 22 e Tabela 23, uma vez que a função objetivo e grau de liberdade são alterados quando o parâmetro k_f é omitido. Além disso, os valores do parâmetro D_p são diferentes entre os experimentos em que somente a massa foi alterada (pares de experimentos 1-2, 3-6, 4-5 e 7-9). Apenas o par de experimentos 8-10 estava em conformidade com o esperado. O melhor procedimento seria a estimativa de um único parâmetro D_p para ambos (ou até mais) experimentos simultaneamente.

Os valores do coeficiente convectivo para o modelo fenomenológico diferentemente do que foi observado com os modelos anteriores apresentaram valores bastante elevados na ordem de 10^8 , 10^9 cm/min, ou seja, tendendo a infinito. Tal fato implica que a resistência externa à transferência de massa pode ser desprezada, visto que a resistência é o inverso do coeficiente convectivo.

O uso dos métodos simplificados para determinação do coeficiente de transferência de massa externa acarretou em valores bastante diferentes daqueles encontrados com o uso do modelo fenomenológico. As simplificações fornecem valores finitos para o coeficiente convectivo em qualquer circunstância, excluindo a possibilidade de inexistência de resistência externa à transferência de massa.

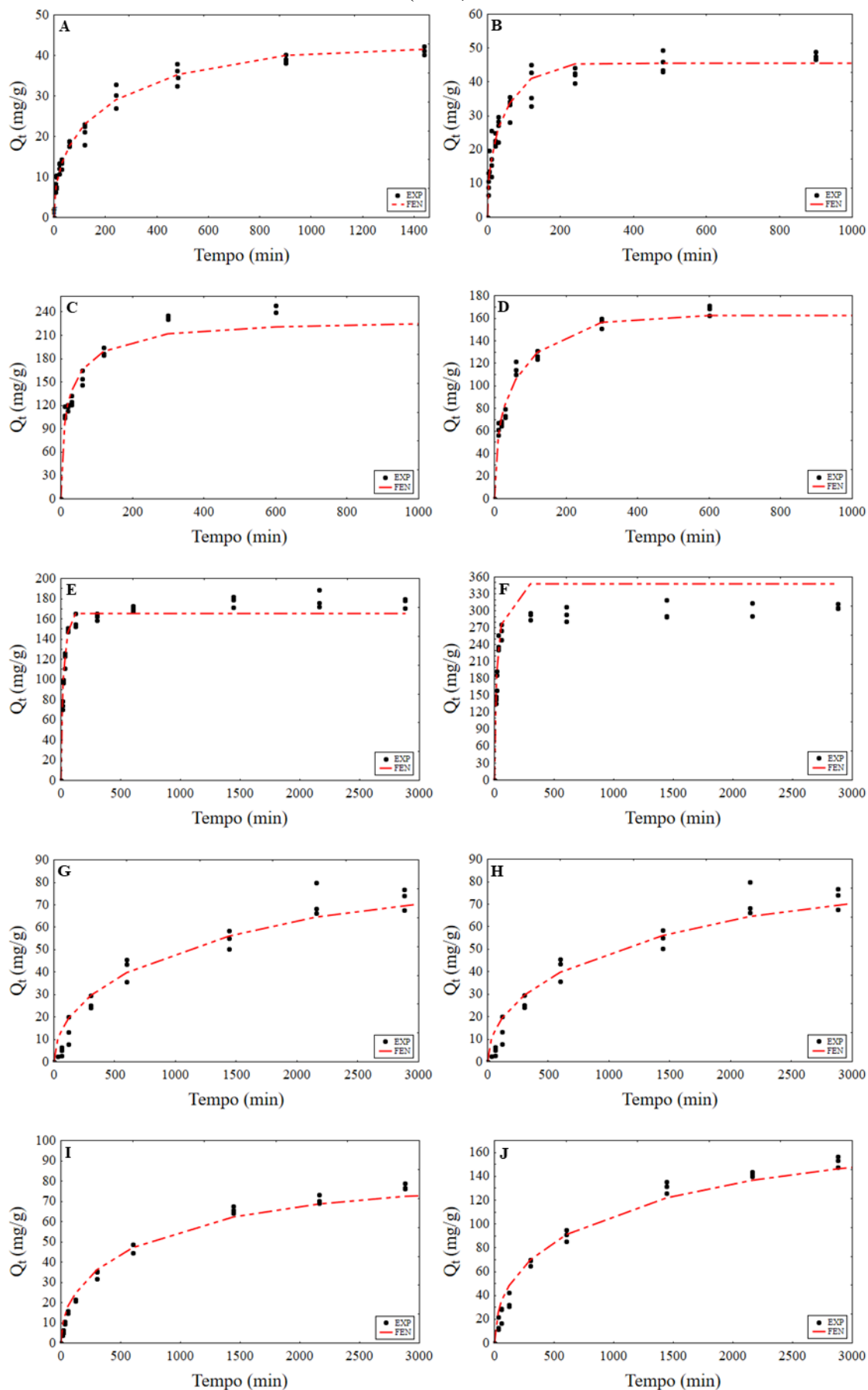
Analisando os valores do parâmetro nos experimentos 1 e 2 nos quais a única diferença foi a diminuição da massa de adsorvente de 50 para 25 mg fica evidente que o valor do parâmetro permanece o mesmo pelos intervalos de confiança.

O mesmo é observado com os experimentos 3 e 6 com carvão ativado (mesh 100-200) e experimentos 8 e 10 com carvão (mesh 14-18) em que a massa de carvão foi alterada de 100 para 25 mg com o corante Azul de Metileno. O mesmo ocorreu com os

experimentos contendo o corante Vermelho Allura, experimentos 4 e 5 e 9 e 7 em que a massa foi alterada de 100 para 25 mg. Pode ser observado ainda que, a variação do diâmetro da partícula não alterou o valor da constante de transferência de massa externa, diferentemente do que ocorreu com os modelos simplificados. Um comportamento semelhante foi observado por McKay em (1985), sendo a agitação o fator que influenciará no valor do coeficiente de transferência de massa externa. O ajuste ao modelo fenomenológico é demonstrado graficamente na Figura 27 para todos os experimentos.

O modelo fenomenológico, conforme apresentado na Figura 27 exibe boa similaridade aos dados experimentais descrevendo bem o que ocorre experimentalmente com os dados cinéticos. Um comportamento semelhante foi obtido com o experimento 2 (Figura 27-B).

Figura 27: Gráfico da capacidade adsorvida ao longo do tempo para o Experimentos de 1 a 10 (A-I) (EXP) e ajustados ao modelo fenomenológico com isoterma não linear (FEN).



Analisando-se o gráfico da Figura 27-C, tem-se o modelo fenomenológico consegue se ajustar a quase todos os pontos. Esse pequeno distanciamento pode ser explicado devido as considerações feitas durante a utilização do modelo sendo a que provavelmente mais afeta a de a isoterma ter o comportamento da isoterma de Langmuir, já que para este experimento esta não se ajustou muito bem. Um comportamento semelhante é evidenciado nos gráficos E e F da Figura 27, em que o modelo se ajusta bem a cinética mas não prevê muito bem o equilíbrio. Um bom ajuste dos dados também pode ser evidenciado para os experimentos 4, 7, 8, 9 e 10, gráficos D, G, H, I e J da Figura 27.

5. CONCLUSÃO

De maneira geral os modelos simplificados baseados na transferência de massa interna apresentados (Modelos de Boyd (1947), Reichenberg (1953), raiz de t e o modelo proposto por Vermeulen) falham principalmente por considerar a concentração da fase bulk como constante, ou seja, a hipótese de banho infinito, além de considerar uma isoterma linear. Já que em experimentos reais de adsorção em batelada a concentração varia significativamente ao longo do tempo e são normalmente utilizadas altas concentrações.

Os modelos baseados na transferência de massa externa são bastante utilizados por autores na literatura, apenas para estimação do coeficiente convectivo. É importante enfatizar que experimentalmente a resistência externa pode ser significativamente reduzida por uma boa agitação, o que é facilmente conseguido. Além disso, os dados normalmente utilizados são referentes aos instantes iniciais que estão atrelados a grandes dificuldades de execução experimental e atrelados a erros maiores.

Assim, o uso de modelos de banho finitos e isotermas adequados para cada sistema deve ser incentivado, mesmo que isso envolva a resolução numérica de sistemas e equações diferenciais parciais, fato que deve não ser visto como uma grande dificuldade hoje em dia, considerando a disponibilidade de rotinas computacionais capazes de resolver esses problemas com grande eficiência.

O uso dos métodos simplificados para determinação do coeficiente de transferência de massa externa acarretou em valores bastante diferentes daqueles encontrados com o uso do modelo fenomenológico. As simplificações fornecem valores finitos para o coeficiente convectivo em qualquer circunstância, excluindo a possibilidade de inexistência de resistência externa à transferência de massa. Além disso, esses métodos tem limitações significativas, especialmente porque dependem de medidas experimentais em tempos muito curtos, esses valores são mais difíceis de obter na prática e tendem a apresentar maiores incertezas. Acrescesse-se a isso a dificuldade de determinar até quando se dá estes instantes iniciais, visto que a agitação e o tamanho da partícula influenciam na presença ou não da resistência externa a transferência de massa.

As metodologias simplificadas para determinação da difusividade apresentaram valores próximos aos obtidos com o modelo fenomenológico. Entretanto, ainda que apresentem bons valores para o parâmetro são baseadas em alguns pressupostos não muito bons como da isoterma linear e banho infinito assumidos na metodologia de Boyd-Reichenberg (1953) e de Yao-Chen (2015). Sendo assim, ainda que dependente da resolução de equações diferenciais parciais a metodologia do modelo fenomenológico completa é a mais indicada, já que o modelo fenomenológico não tem restrições relacionadas à existência de resistência à transferência de massa, externa e interna, permitindo a estimativa simultânea do coeficiente de transferência de massa externa e difusividade na partícula, bem como a avaliação estatística desses parâmetros, possibilitando obter mais valores confiáveis.

Através dos resultados obtidos nesse trabalho foi possível avaliar que é fundamental o uso de modelos com boa fundamentação teórica para descrever os fenômenos cinéticos da adsorção. Além disso, ficou evidente que alguns trabalhos utilizam simplificações e calculam de maneira equivocada os coeficientes de transferência de massa. Contudo algumas sugestões podem ser feitas para trabalhos futuros, a fim de complementar os resultados apresentados aqui. São elas:

- Avaliar melhor as estimativas do coeficiente de difusão obtidos pelas metodologias simplificadas.
- Avaliar a estimação dos parâmetros de transferência de massa utilizando simultaneamente vários experimentos, e verificar a capacidade preditiva dos modelos.
- Resolver dificuldades computacionais relacionadas ao uso de outras isotermas não lineares além da isoterma de Langmuir.
- Desenvolver um pacote computacional com interface de fácil uso, possibilitando que demais pesquisadores utilizem a abordagem fenomenológica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMED, F. E.; YOUNG, B. D.; BRYSON, A. W. Comparison and modelling of the adsorption kinetics of gold cyanide onto activated carbon and resin in a silica slurry. **Hydrometallurgy**, v. 30, p. 257–275, 1992.

ALAYLI, A. G.; NADAROGLU, H.; KALKAN, E.; CELEBI, N. Fenton process-driven decolorization of Allura Red AC in wastewater using apolaccase-modified or native nanomagnetite immobilized on silica fume. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 34, p. 15889–15899, 2015.

ALBADARIN, A. B.; AL-MUHTASEB, A. H.; AL-LAQTAH, N. A.; WALKER, G. M.; ALLEN, S. J.; AHMAD, M. N. M. Biosorption of toxic chromium from aqueous phase by lignin: mechanism, effect of other metal ions and salts. **Chemical Engineering Journal**, v. 169, n. 1–3, p. 20–30, 2011.

ALLEN, S. J.; MCKAY, G.; KHADER, K. Y. H. Intraparticle Diffusion of a Basic Dye During Adsorption onto Sphagnum Peat. **Environmental Pollution**, v. 56, n. 1, p. 39–50, 1989.

APIRATIKUL, R.; MADACHA, V.; PAVASANT, P. Kinetic and mass transfer analyses of metal biosorption by *Caulerpa lentillifera*. **Desalination**, v. 278, n. 1–3, p. 303–311, 2011.

ÁVILA-MARTÍNEZ, A. K.; ROQUE-RUIZ, J. H.; TORRES-PÉREZ, J.; MEDELLÍN-CASTILLO, N. A.; REYES-LÓPEZ, S. Y. Allura Red dye sorption onto electrospun zirconia nanofibers. **Environmental Technology and Innovation**, v. 18, p. 100760, 2020.

BARRER, R. M. **Diffusion in and through solids**. Cambridge University Press, 1941.

BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, n. 1, p. 373–380, 1951.

BENTAHAR, S.; DBIK, A.; KHOMRI, M.; EL MESSAOUDI, N.; LACHERAI, A. Removal of a cationic dye from aqueous solution by natural clay. **Groundwater for Sustainable Development**, v. 6, n. February, p. 255–262, 2018.

BEVZIUK, K.; CHEBOTAREV, A.; SNIGUR, D.; BAZEL, Y.; FIZER, M.; SIDEY, V. Spectrophotometric and theoretical studies of the protonation of Allura Red AC and Ponceau 4R. **Journal of Molecular Structure**, v. 1144, p. 216–224, 2017.

BOUCHELTA, C.; SALAH, M.; BERTRAND, O.; BELLAT, J. Preparation and characterization of activated carbon from date stones by physical activation with steam. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 82, p. 70–77, 2008.

BOYD, G. E.; ADAMSON, A. W.; MYERS, L. S. The Exchange Adsorption of Ions from Aqueous Solutions by Organic Zeolites. II. Kinetics. **Journal of the American Chemical Society**, v. 69, n. 11, p. 2836–2848, 1947.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular

Layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309–319, 1938.

CARMAN, P. C.; HAUL, R. A. W. Measurement of Diffusion Coefficients Article cited in: **Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences**, v. 222, n. February, p. 109–118, 1954.

CASSOL, G.; GALLON, R.; SCHWAAB, M.; BARBOSA-COUTINHO, EI.; JÚNIOR, J.; PINTO, J. Statistical evaluation of non-linear parameter estimation procedures for adsorption equilibrium models. **Adsorption Science and Technology**, v. 32, n. 4, p. 257–274, 2014.

ČERVENĀNSKÝ, I.; MIHAL, M.; MARKOŠ, J. Modeling of 2-phenylethanol adsorption onto polymeric resin from aqueous solution: Intraparticle diffusion evaluation and dynamic fixed bed adsorption. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 147, p. 292–304, 2019.

CHEN, L.; BAI, B. Equilibrium , Kinetic and Thermodynamic in Situ Regeneration Studies about Methylene Blue Adsorption by the Raspberry-like TiO₂ @ yeast Microspheres. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 44, p. 15568–15577, 2013.

CHEUNG, W. H.; SZETO, Y. S.; MCKAY, G. Intraparticle diffusion processes during acid dye adsorption onto chitosan. **Bioresource Technology**, v. 98, p. 2897–2904, 2007.

CHIEN, S. H.; CLAYTON, W. R. Application of Elovich Equation to the Kinetics of Phosphate Release and Sorption in Soils. **Soil Science Society of America Journal**, v. 44, n. 2, p. 265–268, 1980.

CHOY, K. K. H.; PORTER, J. F.; MCKAY, G. Film-surface diffusion during the adsorption of acid dyes onto activated carbon. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 79, n. 11, p. 1181–1188, 2004.

CHOY, K. K.H.; KO, D. C.K.; CHEUNG, C. W.; PORTER, J. F.; MCKAY, G. Film and intraparticle mass transfer during the adsorption of metal ions onto bone char. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 271, n. 2, p. 284–295, 2004.

CRANK, J. **The mathematics of diffusion**. 2nd. ed. Oxford, 1975.

CREMASCO, M. A. **Fundamentos de Transferência de Massa**. 2. ed. Campinas, 2002.

DE COSTA, P. D.; FURMANSKI, L. M.; DOMINGUINI, L. Production, characterization and application of activated carbon from nutshell for adsorption of methylene blue. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 4, p. 1272–1285, 2015.

DO, D. D. **Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics**. London: Imperial College Press, v. 2, 1998.

DUAN, W.; WANG, N.; XIAO, W.; ZHAO, Y.; ZHENG, Y. Ciprofloxacin adsorption onto different micro-structured tourmaline, halloysite and biotite. **Journal of Molecular Liquids**, v. 269, p. 874–881, 2018.

EDESKUTY, F. J.; AMUNDSON, N. R. Effect of Intra article Diffusion Agitated Nonflow Adsorption Systems. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 44, n. 7, p. 1698–1703, 1952.

ENGLEZOS, P.; KALOGERAKIS, N. **Applied parameter estimation for chemical engineers**. New York: Marcel Dekker, Inc, 2000.

FADILLAH, G; SALEH, T. A.; WAHYUNINGSIH, S.; PUTRI, E. N. K.; FEBRIANASTUTI, S. Electrochemical removal of methylene blue using alginate-modified graphene adsorbents. **Chemical Engineering Journal**, v. 378, May, 2019.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise heterogênea**. 2. ed., Lisboa, 2007.

FREUNDLICH, H. Über die Adsorption in Lösungen. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, v. 575U, n. 1, p. 385–470, 1907.

FURUSAWA, T.; SMITH, J. M. Fluid-Particle and Intraparticle Mass Transport Rates in Slurries. **Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 12, n. 2, p. 197–203, 1973.

GARCIA-REYES, R. B.; RANGEL-MENDEZ, J. R. Adsorption kinetics of chromium(III) ions on agro-waste materials. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 21, p. 8099–8108, 2010.

GLUECKAUF, E. Theory of chromatography. Part 10.-Formulæ for diffusion into spheres and their application to chromatography. **Transactions of the Faraday Society**, v. 51, p. 1540–1551, 1955.

GLUECKAUF, E.; COATES J. I. Theory of Chromatography. Part IV. The Influence of Incomplete Equilibrium on the Front Boundary of Chromatogram and on the Effectiveness of Separation. **Journal of the Chemical Society (Resumed)**, p. 1315–1321, 1945.

GUO, X.; ZENG, L.; LI, X.; PARK, H. S. Ammonium and potassium removal for anaerobically digested wastewater using natural clinoptilolite followed by membrane pretreatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 151, n. 1, p. 125–133, 2008.

GUPTA, V. K.; ALI, I. Removal of DDD and DDE from wastewater using bagasse fly ash, a sugar industry waste. **Water Research**, v. 35, n. 1, p. 33–40, 2001.

GUPTA, V. K.; ALI, I.; SAINI, V. K. Removal of Rhodamine B, Fast Green, and Methylene Blue from Wastewater Using Red Mud, an Aluminum Industry Waste. **Environmental Science and Technology**, v. 38, n. 14, p. 1740–1747, 2004.

HAMEED, B. H.; AHMAD, A. A. Batch adsorption of methylene blue from aqueous solution by garlic peel, an agricultural waste biomass. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, n. 2–3, p. 870–875, 2009.

HEIDARINEJAD, Z.; RAHMANIAN, O.; FAZLZADEH, M.; HEIDARI, M. Enhancement of methylene blue adsorption onto activated carbon prepared from Date Press Cake by low frequency ultrasound. **Journal of Molecular Liquids**, v. 264, p. 591–599, 2018.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Competitive sorption of copper and nickel ions from aqueous solution using peat. **Adsorption**, v. 5, n. 4, p. 409–417, 1999.

HUANG, T. C.; TSAI, F. N. Kinetics of Heterogeneous Isotopic Exchange Reaction in Finite Bath. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 55, n. 3, p. 301–306,

1977.

IGLEZAKIS, V. J.; FYRILLAS, M. M.; PARK, J. Variable diffusivity homogeneous surface diffusion model and analysis of merits and fallacies of simplified adsorption kinetics equations. **Journal of Hazardous Materials**, v. 367, n. August 2018, p. 224–245, 2019.

INCROPERA, F. P.; DEWITT, D. P. **Fundamentos de Transferência de Calor e Massa**. 6 ed., Rio de Janeiro, 2015.

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY. **Compendium of Chemical Terminology - Gold Book**.

ISMAIL, B.; HUSSAIN, S. T.; AKRAM, S. Adsorption of methylene blue onto spinel magnesium aluminate nanoparticles: Adsorption isotherms, kinetic and thermodynamic studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 219, p. 395–402, 2013.

HUANG, T. C.; TSAI, F. N. Kinetics of Heterogeneous Isotopic Exchange Reaction in Finite Bath. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 55, p. 301-306, 1977.

JAIN, S. N.; GOGATE, P. R. Acid Blue 113 removal from aqueous solution using novel biosorbent based on NaOH treated and surfactant modified fallen leaves of *Prunus Dulcis*. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 4, p. 3384–3394, 2017.

KANG, Y.; WEI, X.; LIU, G.; MU, M.; MA, X.; GAO, Y.; ZONG, Z. CO₂-hierarchical activated carbon prepared from coal gasification residue: adsorption equilibrium, isotherm, kinetic and thermodynamic studies for methylene blue removal. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, 2019.

KAUR, S. RANI, S.; MAHAJAN, R. K.; ASIF, M.; GUPTA, V. K. Synthesis and adsorption properties of mesoporous material for the removal of dye safranin: Kinetics, equilibrium, and thermodynamics. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 22, p. 19–27, 2015.

KAVAND, M.; ASASIAN, N.; SOLEIMANI, M.; KAGHAZCHI, T.; BARDESTANI, R. Film-Pore-[Concentration-Dependent] Surface Diffusion model for heavy metal ions adsorption: Single and multi-component systems. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 107, p. 486–497, 2017.

KENNEDY, J.; EBERHART, R. Particle Swarm Optimization. **Proceedings of the IEEE International Conference on Neural Networks**, v. 4, p. 1942–1948, 1995.

KHANESAR, M. A.; TESHNEHLAB, M.; SHOOREHDELI, M. A. A novel binary particle swarm optimization. **In 2007 Mediterranean Conference on Control & Automation**, v. 1, n. 1, p. 1–6, 2007.

KOUMANOVA, B.; PEEVA, P.; ALLEN, S. J. Variation of intraparticle diffusion parameter during adsorption of p-chlorophenol onto activated carbon made from apricot stones. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 587, May 2002, p. 582–587, 2003.

LANGMUIR, I. The Adsorption of gases on plane surfaces of gases, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, n. 9, p. 1361–1403, 1918.

LARGITTE, L.; PASQUIER, R. A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 109, p. 495–504, 2016.

LEE, C. C. **Environmental Engineering Dictionary**. 4. ed. Ohio: Government Institutes, 2005.

LEE, D. C.; LEE, J. J. Equilibrium, kinetic and thermodynamic parameter studies on adsorption of acid black 1 using coconut shell-based granular activated carbon. **Applied Chemistry for Engineering**, v. 27, n. 6, p. 590–598, 2016.

LEI, G.; WANG, L.; LIU, X.; ZHANG, A. Adsorption of phenylethyl alcohol onto granular activated carbon from aqueous solution: Kinetics, equilibrium, thermodynamics, and dynamic studies. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 61, n. 7, p. 2499–2509, 2016.

LEVAN, M. D.; CARTA, G.; YON, C. M. Adsorption and Ion Exchange. *In*: **Perry's Chemical Engineers' Handbook**. 7. ed. p. 16:1-60.

LEYVA-RAMOS, R.; GEANKOPLIS, C. J. Model simulation and analysis of surface diffusion of liquids in porous solids. **Chemical Engineering Science**, v. 40, n. 5, p. 799–807, 1985.

LI, Z.; HANAFY, H.; ZHANG, L.; SELLAOUID, L.; NETTO M. S.; OLIVEIRA, M. L.S.; SELIEM, M. K.; DOTTO, G. L.; BONILLA-PETRICIOLETI, A; LIA, Q. Adsorption of congo red and methylene blue dyes on an ashitaba waste and a walnut shell-based activated carbon from aqueous solutions: Experiments, characterization and physical interpretations. **Chemical Engineering Journal**, v. 388, n. January, p. 124263, 2020.

LOW, M. J. D. Kinetics of chemisorption of gases on solids. **Chemical Reviews**, v. 60, n. 3, p. 267–312, 1960.

MAHAMOUD, D. K.; SALLEH, M. A. M.; KARIM, W. A. W. A.; IDRIS, A.; ABIDIN, Z. Z. Batch adsorption of basic dye using acid treated kenaf fibre char: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 182, p. 449–457, 2012.

MATHEWS, A. P.; WEBER, W. J. Effects of external mass transfer and intraparticle diffusion on adsorption rates in slurry reactors. **AIChE Symposium Series**, v. 73, n. 166, p. 91–98, 1976.

MATHEWS, A. P.; WEBER, W. J. Modeling and parameter evaluation for adsorption in slurry reactors. **Chemical Engineering Communications**, v. 25, n. 1–6, p. 157–171, 1984.

MATHEWS, A. P.; ZAYAS, I. Particle size and shape effects on adsorption rate parameters. **Journal of Environmental Engineering**, v. 115, n. 1, p. 41–55, 1989.

MCCONVEY, I. F.; MCKAY, G. Mass transfer model for the adsorption of basic dyes on woodmeal in agitated batch adsorbers. **Chemical Engineering and Processing**, v. 19, n. 5, p. 267–275, 1985.

MCKAY, G. The Adsorption of Dyestuffs From Aqueous Solutions Using Activated

Carbon. IV External Mass Transfer Processes. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 33 A, n. 4, p. 196–204, 1983.

MCKAY, G.; ALLEN, S. J.; MCCONVEY, I. F.; WALTERS, J. H. R.. External Mass Transfer and Homogeneous Solid-Phase Diffusion Effects during the Adsorption of Dyestuffs. **Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development**, v. 23, n. 2, p. 221–226, 1984.

MCKAY, G.; POOTS, V. J. P. Kinetics and Diffusion Processes in Colour Removal from Effluent Using Wood as an Adsorbent. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 30, n. 1, p. 279–292, 1980.

MIR, A. A.; AMOOEY, A. A.; GHASEMI, S. Adsorption of direct yellow 12 from aqueous solutions by an iron oxide-gelatin nanoadsorbent; kinetic, isotherm and mechanism analysis. **Journal of Cleaner Production**, v. 170, p. 570–580, 2018.

MITTAL, H.; RAY, S. S. A study on the adsorption of methylene blue onto gum ghatti/TiO₂ nanoparticles-based hydrogel nanocomposite. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 88, p. 66–80, 2016.

NAIDU, H.; MATHEWS, A. P. Simple Methods for the Determination of Adsorption Rate and Equilibrium Parameters in the Recovery of Acetic Acid Using GAC and Synthetic Resins. research-article. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 64, p. 5705–5715, 2019.

QIAN, H.; LIN, Y. L.; XU, B.; WANG, L.P.; GAO, Z. C.; GAO, N. Y. Adsorption of haloforms onto GACs: Effects of adsorbent properties and adsorption mechanisms. **Chemical Engineering Journal**, v. 349, n. March, p. 849–859, 2018.

QIU, H.; LV, L.; PAN, B.; ZHANG, Q.; ZHANG, W.; ZHANG, Q. Critical review in adsorption kinetic models *. **Journal of Zhejiang University-Science A**, v. 10, n. 5, p. 716–724, 2009.

QIU, J.; KHALLOUFI, S.; MARTYNENKO, A.; VAN DALEN, G.; SCHUTYSER, M.; ALMEIDA-RIVERA, C. Porosity, Bulk Density, and Volume Reduction During Drying: Review of Measurement Methods and Coefficient Determinations. **Drying Technology**, v. 33, n. 14, p. 1681–1699, 2015.

REDLICH, O.; PETERSON, D. L. A Useful Adsorption Isotherm. **Journal of Physical Chemistry**, v. 63, n. 6, p. 1024–1024, 1958.

REICHENBERG, D. Properties of Ion-Exchange Resins in Relation to their Structure. III. Kinetics of Exchange. **Journal of the American Chemical Society**, v. 75, p. 589–597, 1953.

RODRIGUES, A. E.; SILVA, C. M. What's wrong with Lagergreen pseudo first order model for adsorption kinetics? **Chemical Engineering Journal**, v. 306, p. 1138–1142, 2016.

SAHA, B.; GILL, R. J.; BAILEY, D. G.; KABAY, N.; ARDA, M. Sorption of Cr (VI) from aqueous solution by Amberlite XAD-7 resin impregnated with Aliquat 336 q. **Reactive & Functional Polymers**, v. 60, p. 223–244, 2004.

SANTOS, P. S.; COELHO, A. C.V.; SANTOS, H. S.; KIYOHARA, P. K. Preparação de

- sóis aquosos de pseudoboemita com fibrilas de comprimentos diferentes. **Cerâmica**, v. 55, n. 334, p. 135–144, 2009.
- SAREBAN, M.; ABBASI SOURAKI, B. Mass transfer during osmotic dehydration of celery stalks in a batch osmo-reactor. **Heat and Mass Transfer**, v. 53, n. 3, p. 865–875, 2017.
- SCHWAAB, M.; BISCAIA, E. C.; MONTEIRO, J. L.; PINTO, J. C. Nonlinear parameter estimation through particle swarm optimization. **Chemical Engineering Science**, v. 63, n. 6, p. 1542–1552, 2008.
- SCHWAAB, M.; STEFFANI, E.; BARBOSA-COUTINHO, E.; SEVERO, J. B. Critical analysis of adsorption/diffusion modelling as a function of time square root. **Chemical Engineering Science**, v. 173, p. 179–186, 2017.
- SCHWAAB, M.; PINTO, J. C. **Análise de Dados Experimentais - Volume I Fundamentos de Estatística**. Rio de Janeiro: E-papers, 2007.
- SHAMSUDDIN, M. S.; YUSOFF, N. R. N.; SULAIMAN, M. A. Synthesis and Characterization of Activated Carbon Produced from Kenaf Core Fiber Using H₃PO₄ Activation. **Procedia Chemistry**, v. 19, p. 558–565, 2016.
- SHI, Q.; ZHANG, J.; ZHANG, C.; NIE, W.; ZHANG, B.; ZHANG, H. Adsorption of Basic Violet 14 in aqueous solutions using KMnO₄-modified activated carbon. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 343, n. 1, p. 188–193, 2010.
- SHI, Yuhui; EBERHART, Russell. A modified particle swarm optimizer algorithm. **IEEE international conference on evolutionary computation proceedings**, p. 69–73, 1998.
- SING, K. S.W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A.W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUEROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, n. 4, p. 603–619, 1985.
- SIPS, R. On the structure of a catalyst surface. **The Journal of Chemical Physics**, v. 16, n. 5, p. 490–495, 1948.
- SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, F. **Fundamentos de Química Analítica**. 8. ed. São Paulo: 2006.
- SOUZA, P. R.; DOTTO, G. L.; SALAU, N. P. G. Statistical evaluation of pore volume and surface diffusion model in adsorption systems. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. April, p. 5293–5297, 2017.
- SRIVASTAVA, V. C.; SWAMY, M. M.; MALL, I. D.; PRASAD, B.; MISHRA, I. M. Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. **Colloids and surfaces a: physicochemical and engineering aspects**, v. 272, p. 89–104, 2006.
- STREAT, M.; PATRICK, J. W.; PEREZ, M. J. C. Sorption of phenol and para-chlorophenol from water using conventional and novel activated carbons. **Water Research**, v. 29, n. 2, p. 467–472, 1995.

SULAK, M. T.; DEMIRBAS, E.; KOBYA, M. Removal of Astrazon Yellow 7GL from aqueous solutions by adsorption onto wheat bran. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 13, p. 2590–2598, 2007.

SUZUKI, M. **Adsorption engineering**.: Kodansha, v. 14. 1990.

TAO, Y.; WU, Y.; HAN, Y.; CHEMAT, F.; LI, D.; SHOW, P. L. Insight into mass transfer during ultrasound-enhanced adsorption/desorption of blueberry anthocyanins on macroporous resins by numerical simulation considering ultrasonic influence on resin properties. **Chemical Engineering Journal**, v. 380, p. 122530, 2020.

TETTENHORST, R.; HOFMANN, D. A. Crystal Chemistry of Boehmite. **Clays and Clay Minerals**, v. 28, n. 5, p. 373–380, 1980.

TOLAZZI, N.; STEFFANI, E.; BARBOSA-COUTINHO, E.; JÚNIOR, J. B. S.; PINTO, J. C.; SCHWAAB, M. Adsorption equilibrium models: Computation of confidence regions of parameter estimates. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 138, p. 144–157, 2018.

TÓTH, J. Calculation of the BET-Compatible Surface Area from Any Type I Isotherms Measured above the Critical Temperature. **Journal of Colloid And Interface Science**, v. 225, p. 378–383, 2000.

VAISHYA, R. C.; GUPTA, S. K. Optimization of oxide coating process on quartz sand for arsenic (III) removal from groundwater. **Journal of Water Supply: Research and Technology - AQUA**, v. 60, n. 2, p. 109–120, 2011.

VAN HOOFT, Johannes A. Fast Green FCF (Food Green 3) inhibits synaptic activity in rat hippocampal interneurons. **Neuroscience Letters**, v. 318, n. 3, p. 163–165, 2002.

VENKATESHAN, S. P.; SWAMINATHAN, P. **Computational Methods in Engineering**. First ed. Elsevier Inc., 2014.

VERMA, A.; CHAKRABORTY, S.; BASU, J. K. Adsorption study of hexavalent chromium using tamarind hull-based adsorbents. **Separation and Purification Technology**, v. 50, n. 3, p. 336–341, 2006.

VERMEULEN, T. Theory for Irreversible and Constant-Pattern Solid Diffusion. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 45, n. 8, p. 1664–1670, 1953.

VIEGAS, R. M. C.; CAMPINAS, M.; COSTA, H.; ROSA, M. J. How do the HSDM and Boyd's model compare for estimating intraparticle diffusion coefficients in adsorption processes. **Adsorption**, v. 20, n. 5–6, p. 737–746, 2014.

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. **Journal of Sanitary Engineering Division**, v. 89, n. 2, p. 31–59, 1963.

WILSON, A. H. V. A diffusion problem in which the amount of diffusing substance is finite. **The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science**, v. 39, n. 288, p. 48–58, 1948.

XIA, L.; JIANG, X.; CHENG, Z.; LIAO, Y.; WANG, Z.; PU, Qiang; DUAN, M. Synthesis of Pp-16@Ag/AgCl of high performance photocatalyst particles for decomposition of Rhodamine B and fast green dyes. **Materials Chemistry and Physics**,

v. 218, n. July, p. 98–107, 2018.

YANG, R. T. **Gas Separation by Adsorption Processes**. Butterworth-Heinemann, 1987.

YAO, C.; CHEN, T. A new simplified method for estimating film mass transfer and surface diffusion coefficients from batch adsorption kinetic data. **Chemical Engineering Journal**, v. 265, p. 93–99, 2015.

YAO, C.; CHEN, T. A film-diffusion-based adsorption kinetic equation and its application. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 119, n. 2, p. 87–92, 2017.

YU, L.; LUO, Y. The adsorption mechanism of anionic and cationic dyes by Jerusalem artichoke stalk-based mesoporous activated carbon. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 1, p. 220–229, 2014.

ZHU, Q.; MOGGRIDGE, G. D.; AGOSTINO, C. D. Adsorption of pyridine from aqueous solutions by polymeric adsorbents MN 200 and MN 500 . Part 2 : Kinetics and diffusion analysis. **Chemical Engineering Journal**, v. 306, p. 1223–1233, 2016.