

**UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL**  
**ÁREA DO CONHECIMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS E ENGENHARIAS**  
**ENGENHARIA QUÍMICA**  
**TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO II**  
**MAICON DOUGLAS DE OLIVEIRA PIRES**

**ESTUDO DA CINÉTICA E DA TRANSFERÊNCIA DE MASSA NO PROCESSO DE  
ADSORÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO POR ZEÓLITA “A”**

**CAXIAS DO SUL**  
**2019**

**UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL**  
**ÁREA DO CONHECIMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS E ENGENHARIAS**  
**ENGENHARIA QUÍMICA**  
**TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO II**  
**MAICON DOUGLAS DE OLIVEIRA PIRES**

**ESTUDO DA CINÉTICA E DA TRANSFERÊNCIA DE MASSA NO PROCESSO DE  
ADSORÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO POR ZEÓLITA “A”**

Trabalho de Conclusão de Curso II  
apresentado à Universidade de Caxias do  
Sul como requisito parcial à aprovação na  
disciplina de Trabalho de Conclusão de  
Curso.

Orientador: Prof. MSc. Luis Rafael Bonetto

**CAXIAS DO SUL**  
**2019**

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, por tudo.

A minha família, em especial minha querida mãe, pela educação, amor e apoio em todos os momentos.

Ao Prof. Mestre Luis Rafael Bonetto, por toda a disposição, incentivo e apoio integral durante o trabalho. Suas críticas construtivas, discussões e valiosos ensinamentos. Sua grande contribuição na minha formação acadêmica.

Aos professores do curso de engenharia química.

Ao Prof. Leonardo Dagnino Chiwiacowsky pela ajuda na formulação dos algoritmos dos modelos reacionais.

A Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Jadna Catafesta pelo direcionamento e informações referentes a caracterização da zeólita.

Aos colegas e amigos, pelos momentos de estudo e descontração compartilhados durante o curso.

A todos que de alguma forma contribuíram para a elaboração do trabalho, minha total gratidão.

"O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objetivo. Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo fará coisas admiráveis."

**José de Alencar**

## RESUMO

A indústria têxtil movimenta mais de trezentos bilhões de reais anualmente no Brasil, porém, esse segmento industrial é considerado um dos mais poluidores do meio ambiente. A utilização de corantes durante o processo de tingimento gera elevado volume de efluentes, que apresentam alta estabilidade molecular e não são facilmente degradados. Resíduos que contêm corantes em sua composição não apresentam qualidade satisfatória na água, em termos de cor e DQO quando submetidos a tratamentos convencionais. Dessa forma, uma das opções de tratamento é a remoção do corante através do processo de adsorção, pois é possível obter maior remoção dos parâmetros citados. Nesse contexto, o presente trabalho busca avaliar a cinética e os processos de transferência de massa da adsorção do corante azul de metileno, altamente utilizado na indústria têxtil, por uma zeólita "A". Para que essa avaliação pudesse ser realizada, foi necessário caracterizar algumas propriedades da zeólita "A", como área superficial, volume, raio e distribuição de poros, diâmetro médio das partículas, porosidade e massa específica. Os ensaios de adsorção foram realizados utilizando o processo de adsorção em batelada, com 25 mL de solução de AM, com concentração igual a  $100 \text{ mg L}^{-1}$ , 150 mg de zeólita "A" e em diversos intervalos de tempo. Dentre os modelos cinéticos reacionais avaliados, o modelo de pseudossegunda ordem foi o que melhor descreveu o referido processo de adsorção, com valor para a constante cinética igual a  $0,0251 \text{ g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$ . Para analisar os processos de transferência de massa, foi utilizada a lei da força motriz linear para a difusão externa à partícula, obtendo valor para o coeficiente de transferência de massa externo ( $k_f$ ), igual a  $2,687 \times 10^{-6} \text{ cm s}^{-1}$ . No que se refere aos processos de difusão interna, foi utilizado o modelo de difusão em um sólido homogêneo, obtendo valor para o coeficiente de difusão nos poros da partícula ( $D_{\text{int}}$ ) igual a  $2,153 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ . Com base nesses resultados, e no modelo de difusão intrapartícula de Weber e Morris, pode ser verificado que tanto a difusão externa quanto a interna controlam o referido processo de adsorção. Por fim, foi possível avaliar a cinética e os mecanismos de transferência de massa do processo de adsorção do azul de metileno por uma zeólita "A", e apesar da adsorção não apresentar uma remoção satisfatória do corante, devido aos poros exibirem tamanho similar a pelo menos uma dimensão do azul de metileno, o presente estudo se mostra importante para o melhor desempenho operacional da adsorção.

**Palavras-chave:** Difusão externa; Difusão intrapartícula; Coeficiente de difusão; Etapa controladora.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fórmula estrutural do corante Azul de Metileno.....	12
Figura 2 – Processos de adsorção em um sólido adsorvente.....	12
Figura 3 – Representação estrutural das estruturas SOD e LTA.....	15
Figura 4 – Etapas da cinética de adsorção.....	18
Figura 5 – Fluxograma de blocos das etapas do trabalho.....	26
Figura 6 – Distribuição do tamanho de poros da zeólita “A”.....	30
Figura 7 – Coeficiente e regimes de difusão em função do tamanho dos poros.....	31
Figura 8 – Distribuição do diâmetro da zeólita A.....	33
Figura 9 – Regressão para os modelos cinéticos reacionais.....	34
Figura 10 – Relação entre $C/C_0$ e o tempo.....	36
Figura 11 – Gráfico $q_t$ versus raiz quadrada do tempo.....	39

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	8
1.1 OBJETIVO GERAL .....	9
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	9
<b>2 REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	11
2.1 CORANTES .....	11
<b>2.1.1 Azul de metileno (AM)</b> .....	11
2.2 ADSORÇÃO .....	12
<b>2.2.1 Adsorventes</b> .....	13
2.2.1.1 Zeólitas .....	14
<b>2.2.2 Isotermas de adsorção</b> .....	15
2.2.2.1 Isoterma de Langmuir .....	15
2.2.2.2 Isoterma de Freundlich .....	16
2.2.2.3 Isoterma de Dubinin-Radushkevich .....	16
2.3 CINÉTICA E MECANISMOS DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA .....	17
<b>2.3.1 Modelos Reacionais</b> .....	18
2.3.1.1 Modelo de Pseudoprimera Ordem .....	19
2.3.1.2 Modelo de Pseudossegunda Ordem .....	19
2.3.1.3 Modelo de Elovich .....	20
<b>2.3.2 Modelos Difusionais (Mecanismos de Transferência de Massa)</b> .....	20
2.3.2.1 Modelo de Difusão Externa .....	21
2.3.2.2 Modelo Difusivo em um Sólido Homogêneo .....	21
2.3.2.3 Modelo de difusão intrapartícula de Weber-Morris .....	22
2.4 ESTUDOS ENVOLVENDO CINÉTICA DE ADSORÇÃO .....	23
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	26
3.1 REAGENTES UTILIZADOS .....	26
3.2 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL ADSORVENTE .....	26
3.3 ENSAIOS PARA AVALIAÇÃO DA CINÉTICA E DOS MECANISMOS DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA DO PROCESSO DE ADSORÇÃO .....	27
3.4 AVALIAÇÃO DOS MODELOS CINÉTICOS DE ADSORÇÃO .....	28
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	30
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL ADSORVENTE .....	30
4.2 MODELOS CINÉTICOS REACIONAIS .....	33

4.3 MECANISMOS DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA .....	36
4.3.1 Análise da Difusão Externa .....	36
4.3.2 Análise da Difusão Interna .....	37
4.4 ETAPA CONTROLADORA .....	38
5 CONCLUSÃO .....	40
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	41
REFERÊNCIAS.....	42
APÊNDICE A - LINHAS DE COMANDO DO SOFTWARE MATLAB® UTILIZADAS PARA CORRELAÇÃO DO MODELO CINÉTICO REACIONAL DE PSEUDOPRIMEIRA ORDEM .....	48
APÊNDICE B - LINHAS DE COMANDO DO SOFTWARE MATLAB® UTILIZADAS PARA CORRELAÇÃO DO MODELO CINÉTICO REACIONAL DE PSEUDOSSEGUNDA ORDEM.....	49
APÊNDICE C - LINHAS DE COMANDO DO SOFTWARE MATLAB® UTILIZADAS PARA CORRELAÇÃO DO MODELO CINÉTICO REACIONAL DE ELOVICH .....	50
APÊNDICE D - LINHAS DE COMANDO DO SOFTWARE MATLAB® UTILIZADAS PARA CORRELAÇÃO DO MODELO CINÉTICO LDF .....	51



## 1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento industrial, de modo geral, teve grande eclosão nas últimas décadas. Segundo a Associação Brasileira de Indústrias Químicas (ABIQUM, 2017), em 1995, o faturamento da indústria química foi de trinta e oito bilhões de reais, enquanto que no ano de 2017, essa quantia chegou a mais de trezentos e setenta e nove bilhões, quase dez vezes maior.

Com esse progresso, diversos estudos foram realizados com o objetivo de aprimorar os processos químicos em vigência, bem como as operações que os constituem. Dentre elas, pode-se citar a adsorção, amplamente utilizada na indústria manufatureira. De acordo com Jorge et al. (2015), a técnica de adsorção é utilizada nos mais variados setores, como na recuperação de vapores de solventes valiosos, no branqueamento das soluções de açúcar, óleos vegetais e minerais, na secagem de gases, e dentre outros processos, para a remoção de corantes contaminantes em efluentes da indústria têxtil.

Este segmento é considerado um dos mais poluidores, pois a utilização de corantes gera uma grande quantidade de efluentes. Segundo Morais et al. (2007), no início dos anos 2000, eram descartadas mais de mil toneladas de corantes na forma de rejeito a cada ano em todo o planeta. Conforme Nascimento et al. (2014), devido à eficácia da adsorção como processo de separação, seu estudo tornou-se um conteúdo de grande interesse de engenheiros e cientistas. Conforme a base de dados ScienceDirect (2018), existem mais de duzentas mil publicações sobre o assunto de adsorção no período compreendido entre os anos 2000 e 2018, envolvendo o estudo de suas propriedades, isotermas, cinética, mecanismos de transferência de massa e diversos tipos de sólidos adsorventes.

Dentre os adsorventes utilizados, pode-se classificá-los em três grandes grupos: os sintéticos; os naturais, como por exemplo o carvão e a madeira; e os de origem industrial, como lamas, cinzas, bagaços, etc. (AHMARUZZAMAN, 2011). Citando os adsorventes, as zeólitas, por terem propriedades únicas, são amplamente utilizadas em processos de adsorção, pois possuem características desejáveis a esse tipo de processo, como estrutura porosa e capacidade de realizarem troca iônica. Por estas razões, as zeólitas são também muito utilizadas em tratamento de efluentes (SANTANA et al., 2012).

No tocante aos temas de maior relevância nos processos de adsorção, pode-se citar a influência das condições operacionais no processo, as isotermas, a cinética e seus mecanismos de transferência de massa. As informações de parâmetros cinéticos e de transferência de massa são de suma importância, pois auxiliam a encontrar as condições ótimas de operação, podendo realizar aplicações em escala industrial (AL-JABARI, 2016). Essas informações são obtidas através de diversos modelos, formulados com o passar dos anos que ainda podem auxiliar a determinar qual é a etapa que controla o processo de adsorção: a interação da molécula com o adsorvente, ou alguma etapa anterior, de difusão. Desse modo, o ajuste dos modelos cinéticos reacionais e difusionais é fundamental para um melhor esclarecimento do mecanismo de adsorção (LARGITTE; PASQUIER, 2016). Logo, o presente trabalho busca avaliar a cinética do processo de adsorção do azul de metileno por uma zeólita “A” (LTA – *Linde Type A*) e seus mecanismos de transferência de massa.

### 1.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a cinética e os mecanismos de transferência de massa do processo de adsorção do azul de metileno por uma zeólita “A”.

### 1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para ascender ao objetivo geral, investigou-se os subseqüentes objetivos específicos:

- a) determinar propriedades físicas e texturais da partícula, como área superficial específica, raio e volume de poros, distribuição de diâmetro, porosidade e massa específica;
- b) verificar qual modelo cinético reacional se ajusta melhor aos dados experimentais, através de regressões não lineares de métodos que serão descritos ao longo do trabalho;
- c) determinar o coeficiente convectivo de transferência de massa através do filme estagnado, por meio da lei da força motriz linear (*Linear Driving Force* – LDF);

- d) determinar o coeficiente de difusão nos poros da partícula, através do Modelo Difusivo em um Sólido Homogêneo (*Homogeneous Solid Diffusive Model - HSDM*);
- e) verificar qual é a etapa cinética que controla o processo de adsorção, por meio da análise do modelo de Weber e Morris.

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1 CORANTES

A utilização de corantes é muito comum em diversos setores da indústria, principalmente na têxtil. Inicialmente os corantes eram extraídos de flores, vegetais, frutas, folhas, raízes, cascas e outros meios naturais (ZANONI e CARNEIRO, 2013). Somente em 1856, o primeiro corante orgânico sintético foi descoberto. O químico William Henry Perkin, ao estudar uma solução para o surto de malária ocorrido nas colônias britânicas na Ásia, sintetizou acidentalmente o corante púrpura de Perkin.

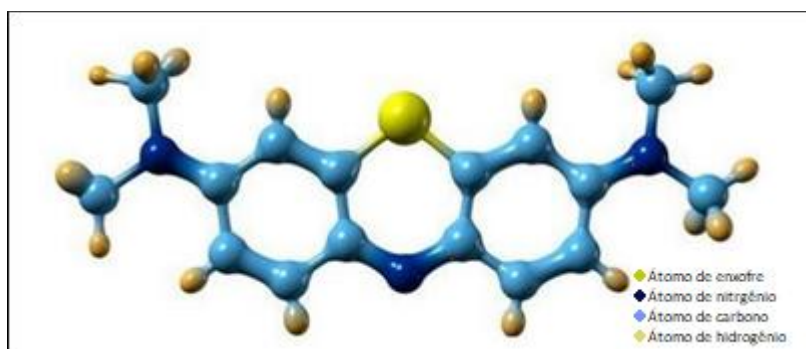
Praticamente todos os corantes que são utilizados pela indústria têxtil são sintéticos, nos quais suas moléculas apresentam necessariamente dois grupos: um contendo a funcionalidade responsável pela fixação da fibra, e outro responsável pela cor (grupo cromóforo). A maior parte dos corantes apresenta uma baixa degradabilidade, devido a sua origem sintética, que lhe proporciona alta estabilidade molecular (BALDISSARELLI, 2006).

Segundo Guaratini e Zanoni (2000), a classificação dos corantes pode ser feita através de sua estrutura química ou de como ele é fixado na fibra têxtil. Alguns dos principais grupos são: corantes ácidos, pois devem ser aplicados em soluções ácidas; corantes básicos, devem ser aplicados em soluções alcalinas; corantes a cuba; corantes de enxofre; corantes reativos.

#### 2.1.1 Azul de metileno (AM)

O corante azul de metileno (AM) é um dos mais utilizados em diversos segmentos, sendo utilizado como um corante bacteriológico e como indicador. Ele também pode ser útil como antídoto para pacientes com sintomas e sinais de hipóxia. Descoberto por Heinrich Caro, em 1876, é um corante orgânico redox fenotiazínico, pois seu grupo cromóforo contém um anel com um átomo de enxofre e um de nitrogênio, mais dois anéis aromáticos, conforme é observado na Figura 1. Ainda, de acordo com Mouni et. al. (2018), as medidas da molécula do corante azul de metileno são: largura (14,3 Å), altura (6,1 Å) e espessura (4 Å).

Figura 1 – Fórmula estrutural do corante Azul de Metileno.



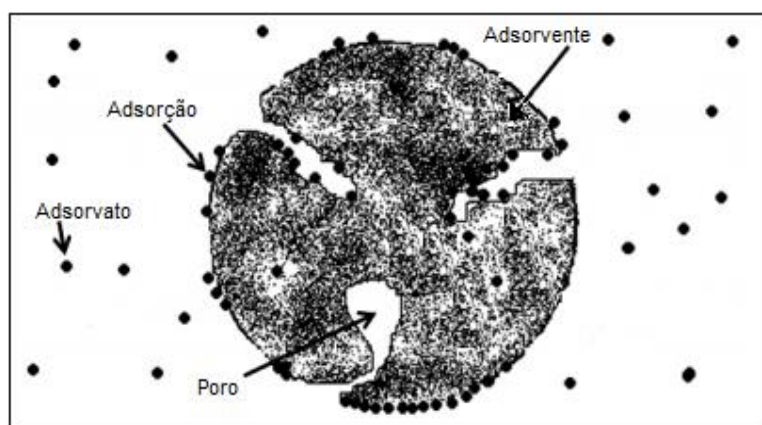
Fonte: adaptado de Oliveira (2012)

É importante destacar que a biodegradação é bastante difícil para o tratamento desse corante, uma vez que ele se apresenta resistente a diversos micro-organismos (CHOWDHURY et al., 2009; WANG; CHEN, 2014). Além disso, a toxicidade do AM, quando em contato direto, pode causar sérios danos prejudiciais à saúde, de animais e seres humanos (MICLESCU; WIKLUND, 2010).

## 2.2 ADSORÇÃO

A adsorção é um fenômeno físico-químico que envolve transferência de massa, onde alguns sólidos, denominados de adsorventes, concentram em sua superfície partículas a serem separadas de fluidos, como representado na Figura 2. Sua força motriz é a diferença de concentração de um soluto, como o corante AM, entre o seio do fluido e a superfície do adsorvente (NASCIMENTO et al., 2014).

Figura 2 – Processos de adsorção em um sólido adsorvente



Fonte: adaptado de Montanher, Oliveira e Rollemberg (2007)

Fundamentalmente existem duas categorias de adsorção, que são classificadas de acordo com a sua intensidade: a adsorção física, também chamada de fisissorção, e a adsorção química, também chamada de quimissorção. Para a fisissorção, a ligação entre o adsorbato e a superfície do adsorvente é uma interação de baixa energia, com origem nas forças de Van der Waals. Em oposição, a quimissorção envolve ligações com maior energia, como ligações covalentes, uma vez que envolve a troca ou compartilhamento de elétrons entre as moléculas do adsorbato e da superfície do adsorvente (BERTOLINI, 2014). As demais diferenças entre os tipos de adsorção estão descritas no Quadro 1.

Quadro 1 – Principais diferenças entre adsorção física e química

<b>Fisissorção</b>	<b>Quimissorção</b>
Causada por forças de van der Waals.	Causada por ligações covalentes.
Não há transferência de elétrons.	Há transferência de elétrons.
$\Delta H^{\circ}_{ads} < 40 \text{ kJ mol}^{-1}$ .	$\Delta H^{\circ}_{ads} > 80 \text{ kJ mol}^{-1}$ .
Fenômeno geral para qualquer espécie.	Fenômeno específico e seletivo.
A camada adsorvida pode ser removida por aplicação de vácuo à temperatura de adsorção.	A camada adsorvida só é removida por aplicação de vácuo e aquecimento à temperatura acima da de adsorção.
Formação de multicamada abaixo da temperatura crítica.	Há somente formação de monocamadas.
Acontece somente abaixo da temperatura crítica.	Acontece também há altas temperaturas.
Lenta ou rápida.	Instantânea.
Adsorvente quase não é afetado.	Adsorvente altamente modificado na superfície.

Fonte: Barrow (1982), Castellan (1986), Tambosi (2008)

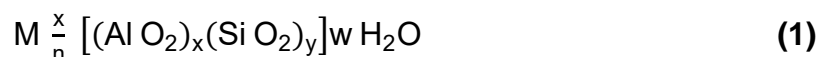
### 2.2.1 Adsorventes

Os adsorventes são conhecidos usualmente, como um sólido que retém em sua superfície partículas chamadas adsorvatos, pela ação de forças físicas e químicas. A maior parte dos adsorventes são materiais com grande quantidade de poros, geralmente bastante pequenos, que garantem áreas totais muitas vezes

superiores à área externa da partícula. Os principais adsorventes são o carvão ativado, a sílica, a alumina ativada e as zeólitas (McCABE et al., 1991).

### 2.2.1.1 Zeólitas

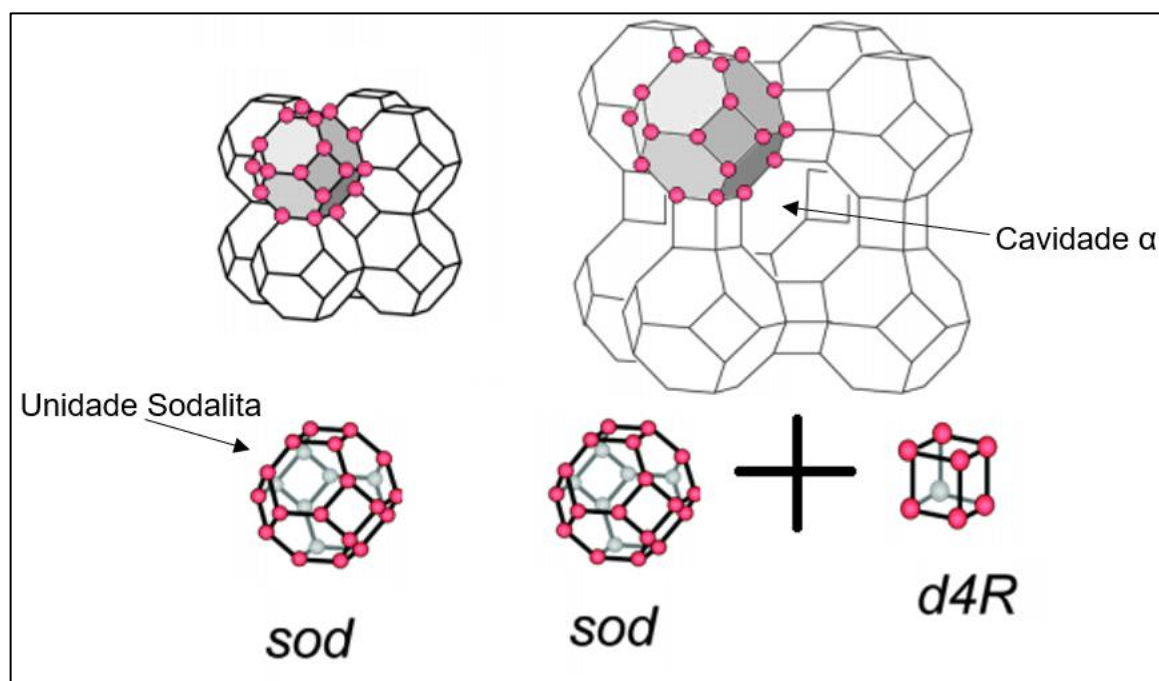
Zeólitas podem ser descritas como minerais que apresentam em sua estrutura cristalina unidades tetraédricas, tendo um átomo de silício localizado no ponto central e, em sua volta, quatro átomos de oxigênio. Caso alguns dos átomos de silício sejam substituídos por átomos de alumínio, o composto será chamado de aluminossilicato. Ao acrescentar os metais dos dois primeiros grupos da tabela periódica nos aluminossilicatos, forma-se compostos com estrutura em rede cristalina tridimensionais, que são unidos nos vértices através de átomos de oxigênio, formando assim, compostos com alta capacidade de adsorção, elevada porosidade e capazes de realizarem troca iônica. Por estas razões, as zeólitas são muito utilizadas em tratamento de efluentes, águas de abastecimento, entre diversos outros processos (SANTANA et al., 2012). Sua fórmula geral é descrita através da equação (1).



onde  $n$  representa a valência do cátion  $M$ ;  $x$  e  $y$  o número total de tetraedros por célula unitária  $AlO_2$  e  $SiO_2$ , respectivamente;  $w$  o número de moléculas de água.

Segundo Rigo, Luvison e Pergher (2000), a zeólita LTA, também conhecida como zeólita A, é geralmente um composto microporoso, com grande volume de poros, tem uma boa estabilidade hidrotérmica, e baixa hidrofobicidade. Normalmente sua razão silício/alumínio ( $y/x$ ) é em torno de 1:1, o que resulta em uma grande fração de cátions em seus poros. A estrutura cristalina da zeólita A pode ser descrita através da união de dois tipos de poliedros, um cubo simples com nome de d4-R e pela unidade sodalita. Quando a sodalita está ligada aos tetraedros, forma-se então a cavidade alfa, conforme sua estrutura representada na Figura 3. É muito comum ter outras estruturas presentes na zeólita LTA, uma delas, a zeólita SOD, que é formada por unidades de sodalita, porém, diferente da zeólita LTA, esta não contém o poliedro d4-R.

Figura 3 – Representação estrutural das estruturas SOD e LTA



Fonte: Adaptado de Lacerda (2015)

### 2.2.2 Isotermas de adsorção

O equilíbrio da adsorção é de extrema importância para o estudo da cinética desse tipo de processo. Para determinar de que forma ocorre o equilíbrio, é necessário o entendimento da sua relação, expressa através das isotermas de adsorção (NASCIMENTO et al., 2014). Segundo Baghdadi (2017), pelos últimos cem anos, uma variedade de isotermas foram desenvolvidas, incluindo Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Radke-Prausnitz, Dubinin-Radushkevich, Temkin, Koble-Corrigan, Sips, Khan, Flory-Huggins. Os principais modelos são apresentados a seguir.

#### 2.2.2.1 Isoterma de Langmuir

No início de século XX, Langmuir realizou estudos da adsorção de gases em superfícies sólidas, e assim, fundamentou seu modelo, nos seguintes pressupostos: a adsorção ocorre em um número de sítios finito e definido; a adsorção ocorre em monocamada, tornando-se saturada de adsorbatos na superfície do adsorvente; a energia de adsorção é igual em todos os sítios e não há interação entre as moléculas



adsorvidas em sítios vizinhos (LANGMUIR, 1918). Baseado nesses fundamentos, Langmuir propôs a seguinte expressão descrita pela equação (2).

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2)$$

onde  $q_e$  é a quantidade do soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $q_m$  é a capacidade máxima de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $K_L$  é a constante de Langmuir ( $\text{L mg}^{-1}$ ) e  $C_e$  a concentração do adsorbato no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

#### 2.2.2.2 Isoterma de Freundlich

Segundo Mendes (2016), o modelo de Freundlich, é utilizado quando a superfície do adsorvente é heterogênea, no seu formato ou energia. Para processos que seguem esse modelo, ocorre a formação de mais de uma camada de adsorção. O modelo de Freundlich pode ser expresso conforme a equação (3).

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (3)$$

onde  $q_e$  é a quantidade do soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $K_F$  é a constante de capacidade de adsorção de Freundlich ( $\text{mg}^{1-(1/n)} \text{g}^{-1} \text{L}^{1/n}$ ),  $C_e$  a concentração do adsorbato no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e  $n$  é o fator de heterogeneidade, que indica a afinidade entre o adsorvente e o adsorbato. Quanto menor for o valor de  $n$ , maior será a interação entre eles.

#### 2.2.2.3 Isoterma de Dubinin-Radushkevich

O modelo de Dubinin-Radushkevich serve para descrever de forma efetiva o equilíbrio de adsorção de partículas orgânicas no estado gasoso em adsorventes sólidos. Ainda, prevê que adsorção ocorre de acordo com o mecanismo de preenchimento dos poros da partícula. Esta equação foi desenvolvida, em princípio, para utilização de adsorventes com alta porosidade, como o carvão ativado e as zeólitas de superfície não homogênea. A equação na sua forma não linear é dada pela equação (4).

$$q_e = q_m e^{(-k_{nr}\epsilon^2)} \quad (4)$$

onde se tem que  $\epsilon$  é o potencial de Polainy ( $\text{J mol}^{-1}$ );  $q_e$  a capacidade de adsorção no equilíbrio ( $\text{mol g}^{-1}$ );  $q_m$  a capacidade máxima de adsorção ( $\text{mol g}^{-1}$ ) e  $k_{nr}$  a constante associada à energia de adsorção ( $\text{mol}^2 \text{J}^{-2}$ ).

O potencial de Polainy ( $\epsilon$ ) é representado pela equação (5).

$$\epsilon = R T \ln \left( 1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (5)$$

onde se tem R como a constante dos gases reais ( $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ); T a temperatura (K);  $C_e$  a concentração da espécie química no equilíbrio ( $\text{mol L}^{-1}$ ).

O  $k_{nr}$  presente na equação (4) representa uma constante que está associada à energia média de adsorção E ( $\text{J mol}^{-1}$ ) através da equação (6).

$$E = \frac{1}{\sqrt{k_{nr}}} \quad (6)$$

O fornecimento da energia média de adsorção através do modelo de Dubinin-Radushkevich permite conhecer o tipo da adsorção (química ou física).

### 2.3 CINÉTICA E MECANISMOS DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA

A cinética de adsorção, de acordo com Nascimento et al. (2014), é a taxa de soluto removida pelo adsorvente em relação ao tempo. Entender a cinética em um processo é muito importante, pois, assim, pode-se melhorar os parâmetros do processo. Desse modo, é essencial descrevê-la com precisão, para que seja possível comparar os parâmetros de adsorção calculados pelos modelos em diferentes sistemas adsorventes e em variadas condições experimentais.

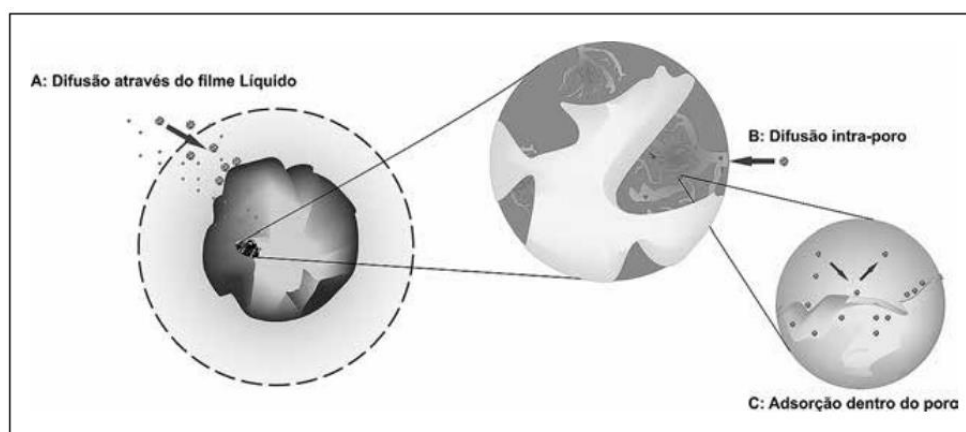
Conforme os mesmos autores, existem três etapas principais em um processo de adsorção:

- a) transferência de massa do adsorbato para a superfície externa do adsorvente através do filme estagnado que circunda a partícula (difusão externa);

- b) difusão do adsorbato através dos poros do adsorvente (difusão interna);
- c) a própria adsorção nos sítios de adsorção do adsorvente.

As etapas descritas nas alíneas a), b) e c) podem ser observadas na Figura 4, em suas etapas A, B e C, respectivamente.

Figura 4 – Etapas da cinética de adsorção



Fonte: Nascimento et al. (2014)

Em grande parte, a etapa de adsorção dentro do poro acontece de forma instantânea; dessa forma; as etapas responsáveis por controlar efetivamente a cinética de adsorção são, geralmente, a difusão externa, a difusão interna ou até mesmo ambas (YAO e CHEN, 2015).

A cinética de adsorção pode ser descrita utilizando modelos reacionais e difusionais, também chamados de mecanismos de transferência de massa.

### 2.3.1 Modelos Reacionais

Modelos cinéticos reacionais geralmente são usados para obter a etapa que efetivamente controla a cinética do processo de adsorção, podendo ser a interação do adsorbato com a partícula ou alguma das etapas de difusão.

Os modelos reacionais podem ser descritos através de equações não lineares, representadas principalmente pelos modelos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e Elovich.

### 2.3.1.1 Modelo de Pseudoprimeira Ordem

Lagergren, no fim do século XIX, desenvolveu uma equação para o processo da cinética de adsorção em um sistema sólido-líquido. Segundo Shek et al. (2009), a equação de Lagergren é a mais amplamente utilizada na modelagem de processos de adsorção. A equação pressupõe que a taxa de remoção de adsorbato com o tempo é diretamente proporcional a diferença entre o número de sítios ativos e concentração de saturação. A equação (7) descreve o modelo.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (7)$$

onde  $k_1$  é a constante da taxa de adsorção de pseudoprimeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ );  $q_e$  e  $q_t$  ( $\text{mg. g}^{-1}$ ) são as quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo  $t$ , respectivamente. Após a integração da equação (7) e aplicando-se condições de contorno:  $q_t(0) = 0$ , e  $q_t(t) = q_t$ , obtém-se a equação (8) (RUSSO et al., 2015).

$$q_t = q_e [1 - e^{(-k_1 t)}] \quad (8)$$

### 2.3.1.2 Modelo de Pseudossegunda Ordem

A equação (9), de acordo com Ho e McKay (1999), representa o modelo de pseudossegunda ordem, que, diferentemente da equação proposta por Lagergren, é utilizada quando existe mais de uma etapa controladora no processo de adsorção, como por exemplo, a difusão externa e a interna.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (9)$$

onde,  $k_2$  é a constante da taxa de adsorção de pseudossegunda ordem ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ). Integrando a equação (9) e aplicando-se as mesmas condições de contorno do modelo anterior, tem-se a equação (10).

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (10)$$

### 2.3.1.3 Modelo de Elovich

Segundo Nascimento et al. (2014), a equação de Elovich foi criada inicialmente para a utilização no estudo cinético de adsorção de partículas gasosas em materiais sólidos. Porém, a equação tem se mostrado eficiente mesmo quando aplicada em meio líquido. O modelo cinético de Elovich, é representado, em sua forma diferencial, conforme a equação (11).

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha e^{-\beta q_t} \quad (11)$$

onde  $\alpha$  é a taxa inicial de velocidade de adsorção ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) e  $\beta$  indica constante de adsorção ( $\text{g mg}^{-1}$ ). Integrando a equação (11) e aplicando-se as mesmas condições de contorno que no modelos anteriores, tem-se a equação (12).

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (12)$$

Quando o processo se comporta como no modelo de Elovich, ele se caracteriza pelo decréscimo da velocidade com o tempo, devido ao aumento da cobertura da superfície.

### 2.3.2 Modelos Difusionais (Mecanismos de Transferência de Massa)

Segundo Tambosi (2008) e Piccin (2013), os mecanismos da difusão do adsorbato na partícula não podem ser explicados pelos modelos cinéticos reacionais. Então, é necessário o uso de modelos baseados na transferência de massa para esclarecer esses fenômenos. Dessa forma, os modelos cinéticos difusionais avaliam a participação dos processos de transferência de massa no processo de adsorção. Os principais modelos analisados são a difusão externa, por meio do modelo da lei da força motriz linear (*Linear Driving Force* – LDF), a difusão interna nos poros da

partícula, através do Modelo Difusivo em um Sólido Homogêneo (*Homogeneous Solid Diffusive Model - HSDM*) e de difusão intrapartícula de Weber-Morris.

### 2.3.2.1 Modelo de Difusão Externa

A difusão externa pode ser explicada através da transferência de massa do adsorbato pelo filme estagnado que envolve a partícula até sua superfície. A força motriz responsável pelo processo é a diferença de concentração do adsorbato no soluto e na superfície da partícula adsorvente. O modelo LDF, utilizado para esse fenômeno, pode ser expresso pela equação (13) (HO; Mc KAY, 1999; DOTTO et al., 2014).

$$\frac{dC}{dt} = -k_f \frac{A_s}{V} (C_t - C_s) \quad (13)$$

onde a taxa de variação da concentração com o tempo é representada por  $dC/dt$  ( $\text{mg L}^{-1} \text{min}^{-1}$ ),  $k_f$  é o valor do coeficiente de transferência de massa através do filme que envolve a partícula ( $\text{m min}^{-1}$ ),  $m$  é a massa de adsorvente (g),  $A_s$  é a área superficial externa total de adsorvente empregado no ensaio ( $\text{m}^2$ ),  $V$  o volume de solução ( $\text{m}^3$ ),  $C_t$  e  $C_s$  representam a concentração de corante em determinado tempo e na superfície do adsorvente ( $\text{mg L}^{-1}$ ), respectivamente.

### 2.3.2.2 Modelo Difusivo em um Sólido Homogêneo

Esse modelo pode ser utilizado supondo que a partícula de adsorvente seja esférica e que o adsorbato se desloque para o seu interior, obedecendo a 1ª Lei de Fick. O modelo é obtido ao realizar um balanço de massa em parte de uma esfera, a uma determinada distância de seu centro, conforme a equação (14), onde a taxa de concentração de adsorbato varia no tempo, por unidade de massa de adsorvente, em um ponto qualquer da esfera (PICCIN, 2013).

$$\frac{\partial q_t}{\partial t} = D_{\text{int}} \left( \frac{\partial^2 q_t}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q_t}{\partial r} \right) \quad (14)$$

onde a taxa de variação da concentração de adsorbato na fase sólida com o tempo é representada por  $\partial q_i/\partial t$  ( $\text{mg g}^{-1} \text{s}^{-1}$ ),  $\partial q_i/\partial r$  é o valor do gradiente de concentração de adsorbato na fase sólida em um ponto qualquer da esfera ( $\text{mg g}^{-1} \text{m}^{-1}$ ) e  $D_{\text{int}}$  é o coeficiente de difusão ou difusividade do adsorbato no sólido ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ).

Ao considerar que a concentração seja constante na interface sólido/líquido, Crank (1975) obteve uma solução analítica da equação (14), aplicando as condições de contorno:  $q(r,0) = 0$ ,  $q(r,t) = q_e$  e  $(\partial q/\partial r)_{r=0} = 0$ . A solução obtida é representada na equação (15).

$$\frac{M_t}{M_e} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6\alpha(\alpha+1)e^{\left(\frac{-D_{\text{int}}q_n^2 t}{r^2}\right)}}{9+9\alpha+q_n^2\alpha^2} \quad (15)$$

onde  $r$  é o raio da partícula (m),  $\alpha$  é a relação de volume eficaz e  $q_n$  são as raízes não nulas da equação (16) (CRANK, 1975).

$$\tan q_n = \frac{3q_n}{\alpha q_n^2} \quad (16)$$

onde  $n$  é o número de termos da série e  $t$  é o tempo de contato (s). A relação de volume eficaz ( $\alpha$ ) pode ser expresso como uma função do coeficiente de partição de equilíbrio (proporção de concentração de sólido/líquido) e obtido por meio da equação (17) (CRANK, 1975).

$$\alpha = \frac{3V}{4\pi r^3} \quad (17)$$

onde  $V$  é o volume de solução ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

### 2.3.2.3 Modelo de difusão intrapartícula de Weber-Morris

Conforme Tambosi (2008), o modelo de difusão intrapartícula de Weber-Morris é útil para identificação de qual das etapas é a controladora da cinética. Nesse modelo,

a remoção do corante deve variar com a raiz quadrada do tempo, conforme a equação (18).

$$q_t = k_{int} t^{0,5} + C \quad (18)$$

onde  $k_{int}$  é o coeficiente de difusão intrapartícula ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0,5}$ ) e C uma constante que está ligada com a resistência à difusão ( $\text{mg g}^{-1}$ ). Em situações em que a reta que descreve a dependência da remoção de corante com o tempo passar pela origem, o único mecanismo que controla da cinética de adsorção é a difusão intrapartícula (HO; Mc KAY, 1999). Caso contrário (o valor da constante C não seja nulo), tanto a difusão externa, quanto a interna, possuem significância na cinética do processo de adsorção.

## 2.4 ESTUDOS ENVOLVENDO CINÉTICA DE ADSORÇÃO

De acordo com Fungaro e Bruno (2009), no trabalho que realiza a utilização de zeólitas sintetizadas a partir de cinza de carvão para remoção de AM em água, é possível observar o efeito do tempo de agitação e da concentração inicial na adsorção de AM em dois tipos de zeólitas, nomeadas como “ZM1” e “ZM2”. Para ambas as espécies de zeólitas, ao aumentar a concentração inicial de corante, foi obtido como resultado uma maior adsorção de AM por grama de zeólita, pois as moléculas de corante ocuparam maior espaço nos sítios ativos dos adsorventes. Já o tempo de agitação foi de 90 min para a zeólita ZM1, enquanto que para e ZM2 foi de 10 minutos, para que chegassem no equilíbrio.

O comportamento do processo de adsorção do AM pelos adsorventes foi analisado utilizando modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e modelo da difusão intrapartícula de Weber-Morris. Os dados obtidos através das regressões mostraram que o melhor ajuste se deu para o modelo de pseudossegunda ordem para ambos os adsorventes (FUNGARO e BRUNO, 2009).

Outro trabalho que aborda o tema é sobre a síntese de bionanocompósito de zeólita para a remoção de AM de águas. Conforme Bayat et al. (2018), para que este estudo fosse possível de ser realizado, foi muito importante o conhecimento da cinética da adsorção, pois ela representa fortes relações entre as propriedades químicas e físicas do adsorvente, do adsorbato e nos efeitos do mecanismo de



adsorção, que foi avaliado usando vários modelos cinéticos sob diferentes condições laboratoriais.

Como pôde ser observado no trabalho, durante os primeiros 10 min, aproximadamente 85% do azul de metileno foi adsorvido. O incremento na capacidade de adsorção continua até que o equilíbrio seja atingido e que o adsorvente fique saturado, por volta de 120 min. Os valores para o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) obtidos a partir de modelos cinéticos de adsorção de AM revelaram que a adsorção de corante se ajusta mais com o modelo cinético de pseudossegunda ordem (BAYAT et al., 2018).

O trabalho realizado por Silva (2013), que buscou uma otimização do processo de adsorção de AM em zeólita "A", investigou a cinética por meio dos modelos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e Avrami. Os três modelos apresentaram correspondência com os dados obtidos experimentalmente para a zeólita "A" estudada, e o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o de Avrami, que descreve reações de ordem fracionária, indicando que os processos de interação sofrem mudanças no mecanismo e na velocidade de reação.

Um estudo realizado por Cardoso (2010) buscou encontrar dados sobre a modelos cinéticos que melhor representam a operação de adsorção do corante AM utilizando casca de pinhão como adsorvente. Com bases em dados experimentais, o modelo de Avrami também foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais, indicando que os processos de interação referentes a essas substâncias sofrem mudanças no mecanismo e na velocidade de adsorção.

Dotto e Pinto (2012) realizaram um trabalho que analisou a cinética e os fenômenos de transferência de massa na biossorção de corantes sintéticos em nanopartículas de *Spirulina platensis*. Os autores investigaram qual é a etapa controladora da cinética de adsorção dos corantes nas nanopartículas, assim como determinaram também os valores para coeficiente de transferência de massa através do filme que envolve a partícula ( $k_f$ ), para o coeficiente de difusão intrapartícula ( $D_{int}$ ) e para o número de Biot ( $Bi$ ).

Os resultados encontrados, a partir de uma análise realizada pelo  $Bi$  ( $0,53 \leq Bi \leq 10,33$ ), foram que a cinética da adsorção é controlada tanto pela difusão interna, quanto pela externa. Para determinação de  $k_f$ , foi usado o modelo LDF e os valores encontrados ficaram na faixa de  $1,67 \cdot 10^{-6}$  a  $11,4 \cdot 10^{-6}$   $\text{cm s}^{-1}$ . Para estimar  $D_{int}$ , os

dados experimentais, foram ajustados com a equação de HSDM, obtendo valores na faixa de  $0,7 \cdot 10^{-14}$  a  $4,3 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  (DOTTO e PINTO, 2012).

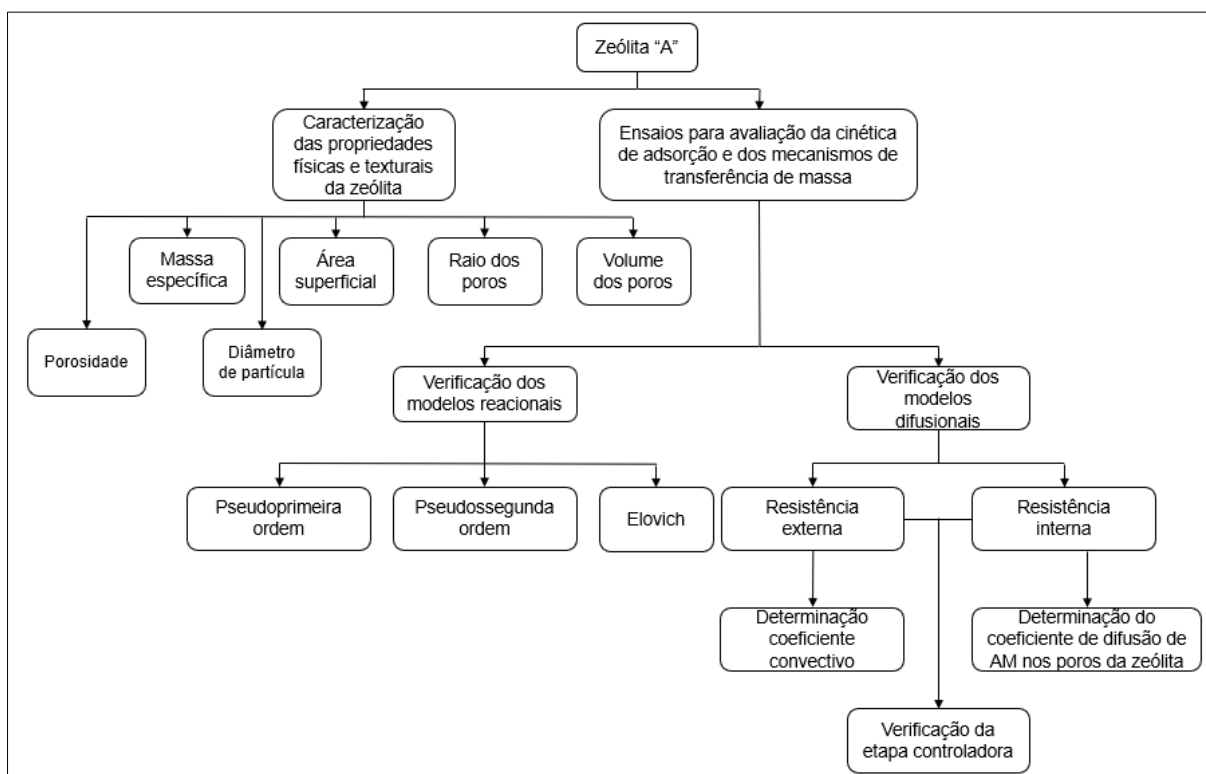
Com base no estado da arte, foi constatado que o modelo reacionário que mais comumente se adequa as condições experimentais, é o modelo de pseudossegunda ordem, com destaque para o modelo de Avrami, que também se mostra eficiente. Ainda, cabe ressaltar que as etapas que mais frequentemente se destacam como controladoras da cinética de adsorção são as difusões interna e externa.

Conforme estudos de caso apresentados, uma forma eficaz de tratamento é através da utilização da técnica de adsorção; assim é de extrema importância o conhecimento da cinética e do mecanismo desse processo. Logo, o presente trabalho busca avaliar a cinética do processo de adsorção do azul de metileno por uma zeólita "A" (LTA – *Linde Type A*) e seus mecanismos de transferência de massa.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

As etapas que foram realizadas no presente trabalho são apresentadas no fluxograma mostrado na Figura 5.

Figura 5 – Fluxograma de blocos das etapas do trabalho.



Fonte: o autor, 2018.

#### 3.1 REAGENTES UTILIZADOS

Para o trabalho, foi utilizado o corante azul de metileno ( $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$ , *Color Index 52015*), adquirido da Vetec Química Fina. Para os estudos da cinética e dos mecanismos de transferência de massa, foram utilizadas soluções aquosas preparadas com água deionizada. A zeólita "A", utilizada nos experimentos, foi sintetizada em trabalho anterior, pelo método hidrotérmico (SILVA, 2018).

#### 3.2 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL ADSORVENTE

A determinação da área superficial específica foi realizada pelo método de Brunauer, Emmett, Teller (BET), enquanto que as demais informações relacionadas

acerca dos poros da zeólita foram realizadas através do método de Barret, Joyner e Halenda (BJH), em um analisador de área superficial NOVA da QUANTACHROME INSTRUMENTS, na Universidade de Caxias do Sul. Para isso, cerca de 0,1 g de amostra permaneceu a 380°C, sob vácuo ( $\sim 10^{-3}$  mbar) por 20 h para a remoção de umidade e de demais compostos voláteis que eventualmente possam estar adsorvidos na superfície da zeólita. Os dados foram obtidos através das isotermas de adsorção e de dessorção de N<sub>2</sub> pelo adsorvente, a 77 K, utilizando-se pressões de vapor relativas (P/P<sub>0</sub>) de 0,0116 a 0,0984.

Para a obtenção da distribuição de diâmetro da partícula do adsorvente, foi utilizado o equipamento NANO-flex 180°, na Universidade de Caxias do Sul. Para isso, foi preparada uma solução da amostra de concentração de 100 g L<sup>-1</sup> de zeólita A, e utilizado o índice de refração de 1,5 para a zeólita e 1,33 para a água (FERNANDES L. A., 1995).

A determinação da massa específica foi realizada por picnometria. O ensaio foi realizado em duplicata em um picnômetro de 50 mL e a massa específica foi calculada conforme a equação (19) (ATKINS, 2001).

$$\rho = \frac{A_2 - A_1}{(A_4 + A_2) - (A_1 + A_3)} \quad (19)$$

onde  $\rho$  (g cm<sup>-3</sup>) é a massa específica da zeólita, A<sub>1</sub> é a massa do picnômetro vazio (g), A<sub>2</sub> é a massa do picnômetro e da amostra (g), A<sub>3</sub> é a massa do picnômetro, da amostra e da água (g) e A<sub>4</sub> é a massa do picnômetro e da água (g).

Para determinar a porosidade das partículas, primeiramente foi determinada a sua densidade aparente. Para isso, pesou-se aproximadamente 1 g de zeólita e mediu-se diretamente seu volume em uma proveta. Para o cálculo da porosidade, foi subtraído de 1 a razão entre a massa específica aparente e a massa específica obtida pela equação (19) (ATKINS, 2001).

### 3.3 ENSAIOS PARA AVALIAÇÃO DA CINÉTICA E DOS MECANISMOS DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA DO PROCESSO DE ADSORÇÃO

Foram realizados 10 ensaios utilizando o processo de adsorção em batelada, com 25 mL de solução de AM, com concentração igual a 100 mg L<sup>-1</sup>. Esse volume foi

adicionado em erlenmeyers de 50 mL, onde permaneceram em agitação em um banho termostático, da marca Nova Ética, sob agitação de 150 rpm, na temperatura de 25° C e pH inicial do meio aproximadamente igual a 5,6 (natural da solução). Os ensaios foram realizados com 150 mg de zeólita “A” e nos intervalos de tempo de 5, 10, 20, 30, 40, 60, 90, 120, 150, e 180 min. Estes ensaios foram realizados em, pelo menos, duplicata.

As concentrações de cada amostra foram determinadas por espectroscopia de absorção molecular na região do visível, através de uma curva analítica, apresentada na equação (20) ( $R^2=0,9994$ ).

$$A = 0,0799 C_{AM} - 0,026 \quad (20)$$

onde A é o valor de absorbância lida no equipamento, em unidades arbitrárias (u.a.), e  $C_{AM}$  é a concentração de azul de metileno, em  $\text{mg L}^{-1}$ .

### 3.4 AVALIAÇÃO DOS MODELOS CINÉTICOS DE ADSORÇÃO

Para a avaliação dos modelos cinéticos, também é necessário conhecer a capacidade de adsorção do corante AM pela zeólita após um determinado tempo de processo ( $q_t$ ,  $\text{mg g}^{-1}$ ), conforme a equação (21).

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m} \cdot V \quad (21)$$

onde se tem que  $C_0$  e  $C_t$  são as concentrações de corante AM inicial no tempo t, respectivamente ( $\text{mg L}^{-1}$ ), m significa a massa de adsorvente utilizada em (g) e V o volume de solução aquosa utilizada (L).

Os modelos reacionais são avaliados a partir dos modelos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e Elovich. Para verificar qual o melhor modelo que descreve o comportamento observado nos experimentos, foram utilizadas as equações (8), (10) e (12), respectivamente. A seleção do modelo foi realizada por regressão não linear, determinado com o auxílio do software Matlab R2014a, onde as rotinas de trabalho estão apresentadas nos Apêndices A, B e C. Para o melhor modelo que se ajusta aos dados experimentais, foram analisados os valores do coeficiente de

determinação ( $R^2$ ), além dos resultados de chi-quadrado ( $\chi^2$ ). Os valores de  $R^2$  devem estar situados próximo à unidade, enquanto que para  $\chi^2$ , é interessante que os valores obtidos sejam os menores possíveis.

Outra avaliação importante a ser feita é sobre os modelos difusionais e de transferência de massa, uma vez que estes podem ter influência direta nas etapas cinéticas. A etapa de difusão externa foi avaliada pelo modelo LDF, que após a manipulação da equação (13), considerando o tempo tendendo a zero, isolando o  $k_f$  e utilizando a derivada da concentração no primeiro ponto, pode ser representada pela equação (22).

$$k_f = - \frac{d}{dt} \left( \frac{C}{C_0} \right) \Big|_{t=0} \frac{V}{A_s} \quad (22)$$

A área superficial foi calculada utilizando a equação (23).

$$A_s = \frac{6m}{d_p \cdot \rho \cdot (1-\epsilon)} \quad (23)$$

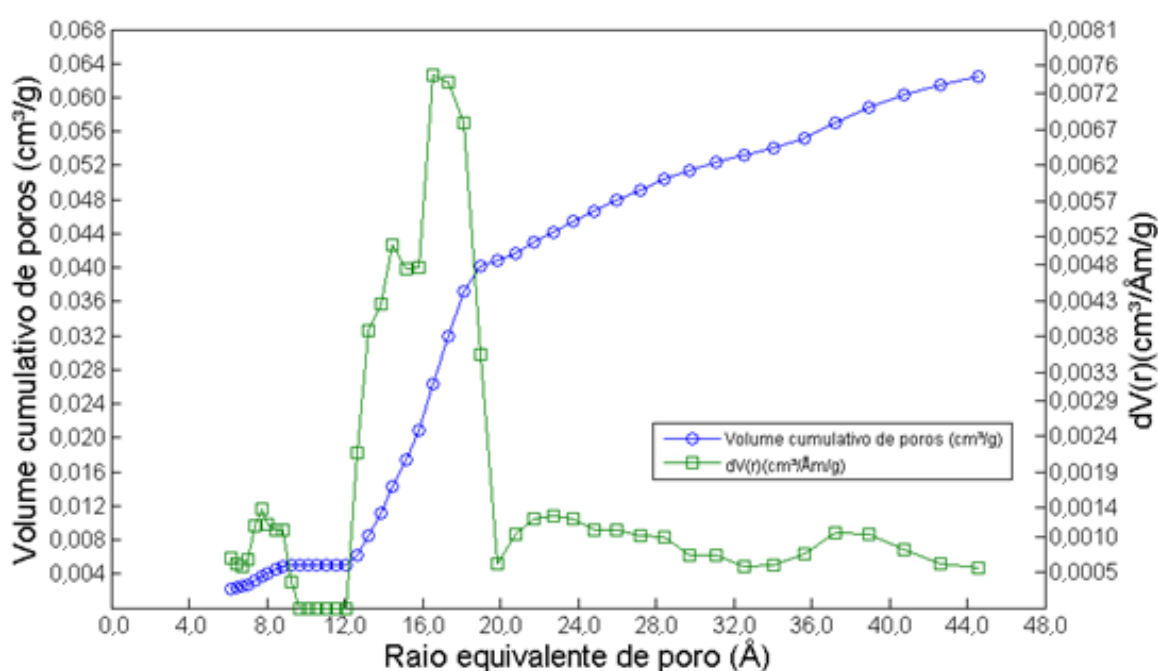
onde a  $A_s$  é a área superficial externa de toda a massa de zeólita utilizada nos ensaios ( $m^2$ ),  $m$  é a massa utilizada (g),  $d_p$  é o diâmetro de partícula (m),  $\rho$  ( $kg\ m^{-3}$ ) a massa específica e  $\epsilon$  (adimensional) a porosidade (McKay et al., 1981). Para a etapa de difusão nos poros da partícula, foram utilizadas as equações (15), (16) e (17) do modelo HSDM para obter o valor para  $D_{int}$ . O mesmo foi realizado com o auxílio da ferramenta solver, do software Excel, a qual busca minimizar a soma dos quadrados da diferença entre os valores medidos e os calculados. Por fim, a avaliação da etapa controladora foi analisada pelo modelo de Weber-Morris, através da verificação do comportamento entre  $q_t$  e  $t^{0,5}$ .

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL ADSORVENTE

As informações relacionadas à presença de poros no material adsorvente foram analisadas através do método BJH. A distribuição do tamanho de poros para a zeólita “A” é apresentada na Figura 6.

Figura 6 – Distribuição do tamanho de poros da zeólita “A”.

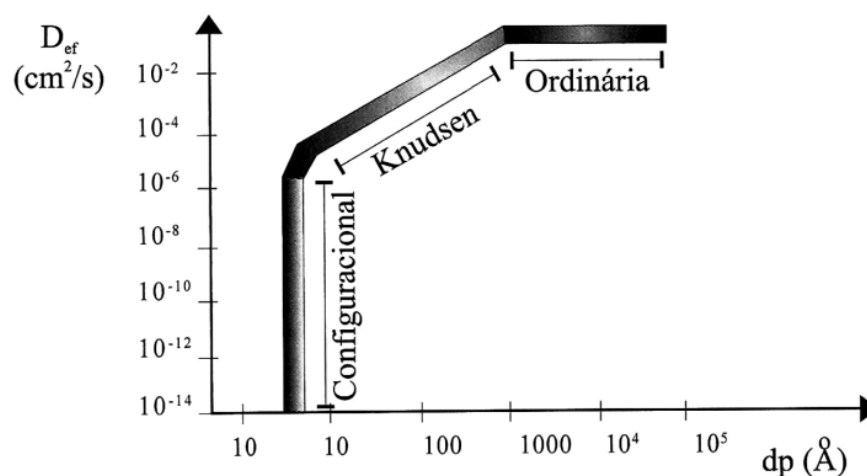


Fonte: o autor, 2019.

A Figura 6 apresenta uma faixa de distribuição de poros, na qual o raio equivalente varia entre aproximadamente 6 e 45 Å. Atesta-se, conforme Rouquerol et. al. (1999), que o material é em sua maior parte mesoporoso ( $10 \text{ \AA} \leq \text{Raio equivalente} \leq 250 \text{ \AA}$ ), com maior concentração de poros na faixa de 12,5 Å a 20 Å. Além disso, pode-se observar que o volume acumulado de poros é de  $0,063 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ , e apresenta, de acordo com as análises um valor médio do raio de poro de 27,46 Å.

Como o diâmetro da zeólita apresenta a sua maior concentração na faixa de 25 a 40 Å, difusividade nos poros da zeólita, de acordo com Cremasco (1998), pode ser classificada na faixa de transição entre a difusividade configuracional e de Knudsen, como visto na Figura 7.

Figura 7 – Coeficiente e regimes de difusão em função do tamanho dos poros



Fonte: Cremasco, 1998.

Durante a difusão ordinária, um soluto, ao decorrer da difusão intrapartícula, pode se deparar com vários tamanhos de poros diferentes, assim, a difusão acontece de forma facilitada. Enquanto que para a região de Knudsen, a difusão ocorre quando o tamanho dos poros é da ordem de grandeza do livre caminho médio do adsorbato. Dessa forma, a interação das moléculas acontece com os poros do adsorvente. Por fim, a difusão configuracional acontece quando o diâmetro dos poros do adsorvente em questão é da mesma ordem de grandeza do adsorbato.

Como a maior dimensão do corante de azul de metileno é de  $14,3 \text{ Å}$ , em locais da zeólita onde o tamanho do poro é similar a pelo menos uma das dimensões da molécula ( $14,3 \text{ Å}$ ), a difusão intrapartícula do corante tende a ser bastante prejudicada.

O valor da área superficial específica dos poros da zeólita “A” foi obtida através da isoterma de adsorção pelo método de BET, gerando um resultado de  $65,436 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Esse valor está dentro da média do intervalo de outras áreas específicas de zeólita obtidas em outros estudos, conforme a Tabela 1.

Tabela 1. Área superficial específica para diferentes zeólitas

(continua)

Zeólita	Área específica ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )	Referência
Zeólita A (agitação)	12,0	Petkowicz et al. (2009)



		(conclusão)
Zeólita A (ZCH)	56,7	Izidoro (2013)
Zeólita A	65,4	Este estudo
Zeólita X (ZFG)	68,5	Izidoro (2013)
LS 30% (estática)	83,6	Caovilla et al.(2009)

Notas: As zeólitas ZFG e ZCH representam zeólitas originadas a partir de cinzas das usinas termelétricas UTFG e UTCH, respectivamente. Na zeólita LS 30%, foi acrescentada uma solução com 30% de sílica.

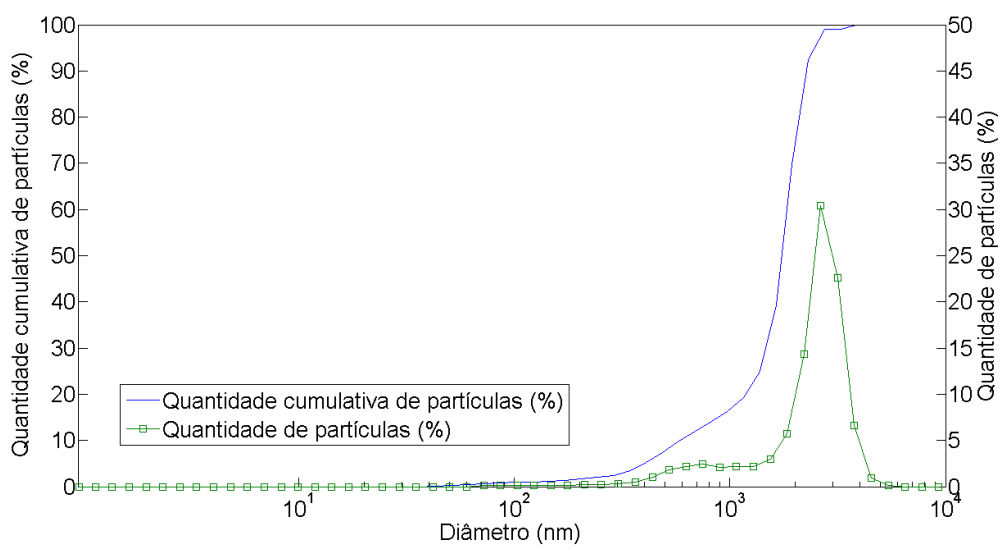
Fonte: Autor, 2019.

Os valores encontrados para área superficial específica, volume e raio de poros apresentam divergências em relação a outros autores, principalmente pelos procedimentos de preparação e de secagem da zeólita. Para Izidoro (2013), quanto menores as partículas presentes nas cinzas de carvão utilizada na preparação da zeólita, maior foi a área superficial apresentada. De acordo com Petkowicz et al. (2009), ao acrescentar outros compostos na formação da zeólita, também é alterada a área superficial específica da mesma. Segundo Caovilla et al. (2009), é possível notar que, quando a síntese é realizada em sistema estático, se obtém uma menor área superficial específica quando comparado com sistemas nas mesmas condições, porém, com agitação.

A área superficial externa da massa de 150 mg de zeólita, que posteriormente foi utilizada para obter o valor de  $k_f$ , é encontrada a partir da equação (23), resultando no valor total de 1,01079 m<sup>2</sup>. Isso significa que a área superficial externa específica da zeólita é de apenas 6,7386 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, bem menor do que os 65,436 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> encontrados quando se leva em conta também os poros das partículas. Isso indica que o material deve apresentar elevada porosidade, confirmada pelo valor de 0,75, encontrado experimentalmente.

A distribuição diâmetro de partícula para a zeólita “A” é apresentada na Figura 8, que mostra uma faixa de distribuição de diâmetro bastante ampla, com um valor médio de aproximadamente 1622 nm.

Figura 8 – Distribuição do diâmetro da zeólita A.



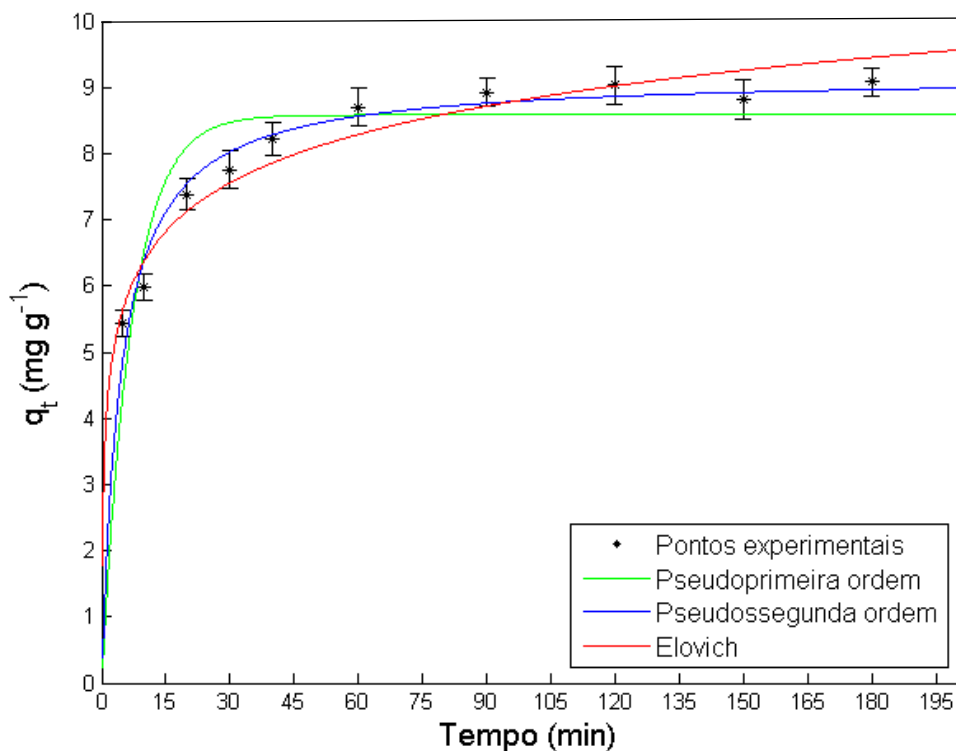
Fonte: o autor, 2019.

A massa específica ( $\rho$ ) apresentou valor de  $2218,75 \text{ kg m}^{-3}$ . Para Fungaro e Bruno (2009), a massa específica da zeólita encontrada foi de  $2,36 \text{ g cm}^{-3}$ , valor próximo ao encontrado nesse trabalho.

#### 4.2 MODELOS CINÉTICOS REACIONAIS

Os modelos cinéticos reacionais foram ajustados a partir de regressões não lineares, conforme descrito na seção 2.3.1. São apresentadas na Figura 9 as regressões para os modelos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e Elovich. Os parâmetros relacionados aos modelos estão expostos na Tabela 2.

Figura 9 – Regressão para os modelos cinéticos reacionais



Fonte: Autor, 2019.

Tabela 2. Parâmetros cinéticos dos modelos reacionais da adsorção do AM em Zeólita “A”

	Pseudoprimera ordem	Pseudossegunda ordem	Elovich
$q_{e,cal}(mg\ g^{-1})$	8,5838	9,1840	–
$k_1\ (min^{-1})$	0,1441	–	–
$k_2\ (g\ mg^{-1}min^{-1})$	–	0,0251	–
$\alpha\ (mg\ g^{-1}min^{-1})$	–	–	43,8839
$\beta\ (g\ mg^{-1})$	–	–	0,9434
$R^2$	0,952	0,990	0,985
$\chi^2$	0,351	0,072	0,112

Fonte: Autor, 2019.

As regressões não lineares apresentadas na Figura 9 apontam o modelo de pseudossegunda ordem como o mais fiel ao projetar os dados experimentais. Ao analisar os dados presentes na Tabela 2, nota-se que o ajuste do modelo reacional

de pseudossegunda ordem apresenta o maior e o menor valor para  $R^2$  e  $\chi^2$ , respectivamente, apontando esse modelo como o que melhor descreve o processo. Desse modo, possivelmente tanto a difusão externa quanto a difusão intrapartícula influenciam a cinética geral do processo de adsorção, comportamento bastante comum em outros processos de adsorção com corantes (Ho e McKay, 1999; DOTTO e PINTO, 2011).

A constante cinética  $k_2$ , tem como objetivo apontar a velocidade com que o processo de adsorção entra em equilíbrio. Quanto menor o valor de  $k_2$ , maior é o tempo para que se atinja a condição de equilíbrio. Por outro lado, para valores maiores de  $k_2$ , o tempo para que a adsorção entre em equilíbrio é menor (PLAZINSKI et al., 2009).

Para Fungaro e Bruno (2009), a constante cinética  $k_2$  para adsorção de corante azul de metileno em zeólita preparada durante o seu trabalho, foi situado na faixa de 2,01 a 1,88  $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$  quando a concentração inicial de corante ficou entre 3,2 e 12,8  $\text{mg L}^{-1}$ . Já no trabalho de Bertoline (2014), a adsorção do corante violeta cristal com concentração de 359  $\text{mg L}^{-1}$  em zeólitas apresenta o valor da constante cinética  $k_2$  para o modelo de pseudossegunda ordem igual a 0,0397  $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ . Mouni et al. (2018) encontraram valores dessa constante para a adsorção do corante azul de metileno por caolina iguais a 0,037; 0,042 e 0,040  $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$  para as concentrações de 80; 100 e 120  $\text{mg L}^{-1}$ , respectivamente. Dessa forma, constata-se que o valor de  $k_2$  encontrado neste trabalho (0,0251  $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) está de acordo com experimentos semelhantes.

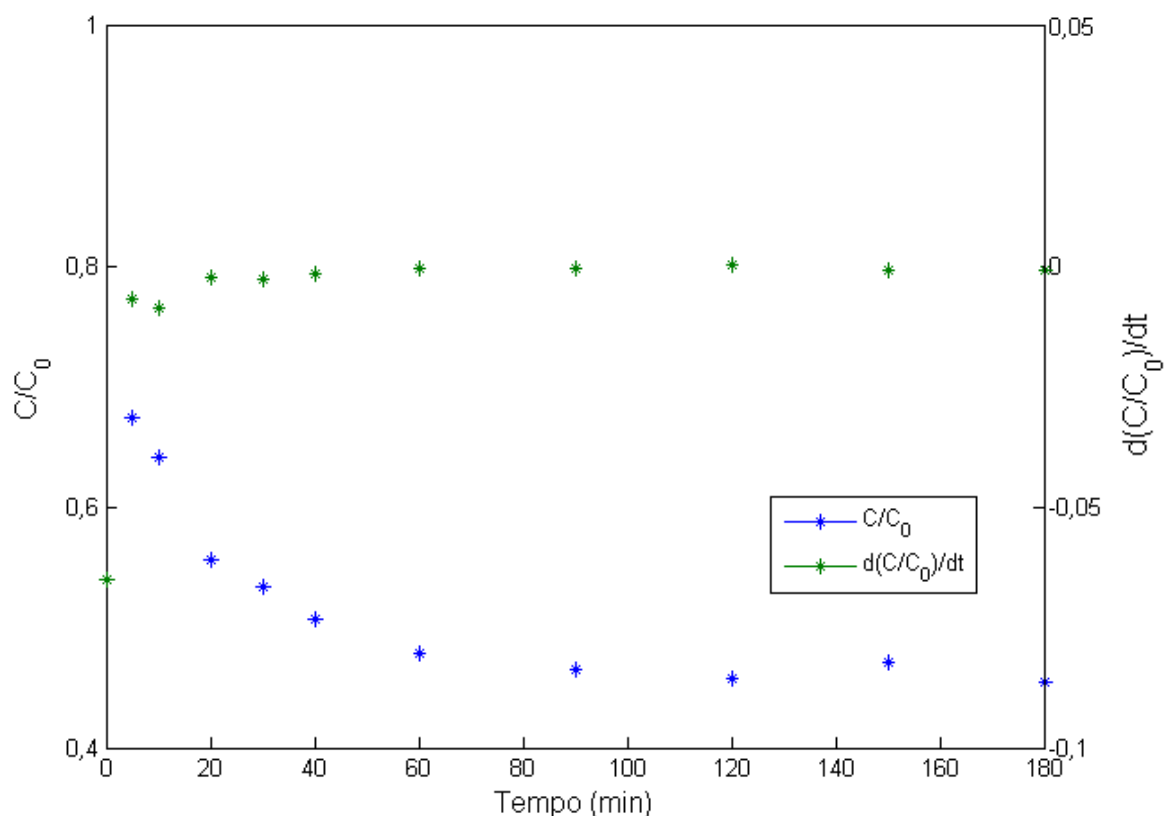
Baseando-se no melhor ajuste de dados experimentais no modelo cinético de pseudossegunda ordem, pode-se concluir que a taxa de adsorção na zeólita, depende da disponibilidade de locais vazios no adsorvente e da concentração inicial de corante na solução (KHANDAY et. al. 2017). Além disso, a constante  $k_2$  depende de diversas propriedades, tais como a natureza química dos materiais (adsorvente e adsorbato), condições físico-químicas experimentais, como pH da solução, concentração inicial do corante e tipo de adsorvente. Dessa forma, esses fatores devem ser levados em consideração ao avaliar a constante  $k_2$  (YAGUB et. al., 2014).

### 4.3 MECANISMOS DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA

#### 4.3.1 Análise da Difusão Externa

Utilizando modelos matemáticos baseados no modelo LDF para esclarecer a difusão externa, é possível obter  $k_f$  através da equação (22), que apresentou valor igual a  $2,687 \times 10^{-6} \text{ cm s}^{-1}$ . A rotina de cálculo utilizada encontra-se no Apêndice D. Os valores da derivada primeira da concentração com o tempo, quando  $t \rightarrow 0$ , foram obtidos do gráfico utilizando a relação de  $C/C_0$  versus tempo, conforme a Figura 10, por meio da inclinação da reta tangente da curva obtida, quando  $t = 0$  (MCKAY et al., 1981).

Figura 10 – Relação entre  $C/C_0$  e o tempo



Fonte: Autor, 2019.

Como observado, o  $k_f$  tem seu valor diretamente associado a  $C_0$ , o que significa que ao alterar a concentração inicial, ocorre um aumento ou diminuição na resistência à transferência de massa no filme estagnado, sendo um dos fatores que controlam a

velocidade dessa etapa (DOTTO et al., 2014). Outro fator que é crucial para o controle da velocidade da transferência de massa no filme estagnado é a agitação do sistema. Os valores de  $k_f$  aumentam devido ao maior grau de agitação do sistema. Essa perturbação no meio é responsável por causar uma redução na espessura do filme, e dessa forma, a transferência de massa por essa camada é facilitada devido a menor resistência. Resultados semelhantes foram obtidos por Dotto et al. (2014), que realizaram um trabalho que analisou a cinética e os fenômenos de transferência de massa, em processo de adsorção dos corantes alimentares Eritrosina e Índigo-carmim em filmes de quitosana. Os autores concluíram, através do modelo LDF, que o valor para  $k_f$  ficou na faixa de  $1,32 \cdot 10^{-6}$  a  $2,17 \cdot 10^{-6}$   $\text{cm s}^{-1}$ , mesma ordem de grandeza obtida nesse trabalho.

#### 4.3.2 Análise da Difusão Interna

Através do modelo matemático de difusão em um sólido homogêneo (HSDM), conforme a equação (15) da seção 2.3.2.2, utilizado para esclarecer a difusão intrapartícula, é possível obter, com as equações (16) e (17) a resolução do modelo HSDM.

Para obter o valor de  $\alpha$ , é necessário resolver de forma objetiva a equação (17). Como o valor obtido de  $\alpha$  é muito elevado ( $1,12 \cdot 10^{13}$ ) devido a grande diferença entre o volume de solução utilizado e o volume da partícula, resultado nessa magnitude era esperado devido ao baixo valor de diâmetro encontrado na caracterização, a equação (16), utilizada para encontrar o valor de  $q_n$ , pode ter suas soluções representadas por  $n \cdot \pi$  e ambas as equações são necessárias para a resolução do modelo HSDM.

O valor obtido para o coeficiente de difusão nos poros da partícula ( $D_{int}$ ) é igual a  $2,153 \cdot 10^{-8}$   $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ . De acordo com a Figura 7, este valor está situado na faixa que apresenta características do modelo de difusão configuracional, porque a zeólita apresenta ampla faixa de diâmetro de poro com valores próximos a molécula de azul de metileno, dificultando a difusão dentro desses poros. Ao comparar a área superficial específica, que é de  $65,436$   $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ , com área superficial externa, que apresenta valor de  $6,7386$   $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ , e sua alta porosidade (0,75), também nota-se que a adsorção parece acontecer em sua maior parte apenas na superfície da zeólita.

Diferentemente do coeficiente externo de transferência de massa, o valor do coeficiente de difusão nos poros não pode ser associado à agitação do meio em que

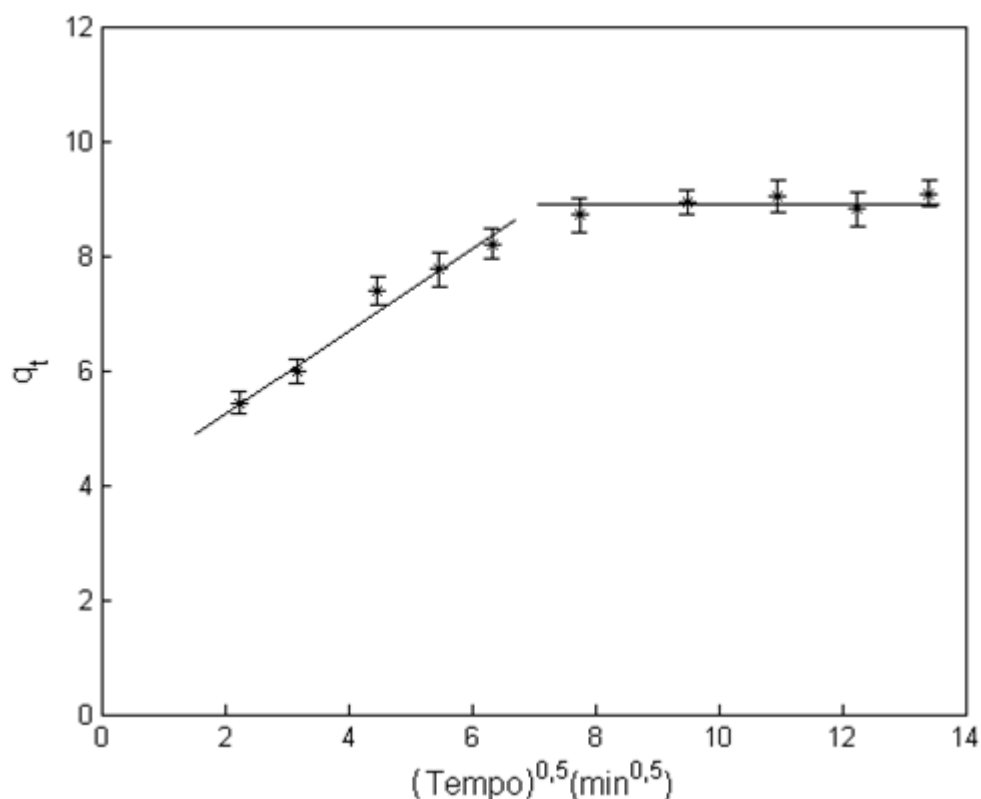
se encontra. De acordo com Cremasco (1998), o valor do coeficiente de difusão nos poros de uma partícula é especialmente dependente do raio de poro, de forma que quanto menor for o tamanho do poro, menor será o valor da difusividade. Temperatura, massa molar do adsorvente e dimensões do adsorbato também implicam diretamente no valor da difusividade nos poros do adsorvente (RUTHVEN, 1984).

Observa-se pelos resultados dos ensaios realizados para avaliação da cinética e dos mecanismos de transferência de massa (Figura 9 e Tabela 2) que a capacidade máxima de adsorção no equilíbrio foi baixa quando comparado a outros adsorventes, como carvão ativado (704,2 mg /g), realizado por Bedin et al. (2016), ou mesmo de fontes alternativas, como casca de amendoim desidratada (108,60 mg/g), no trabalho de Özer et al. (2007). Isso pode ser devido à dificuldade à difusão interna ocasionada pela dimensão do corante de azul de metileno (14,3 Å) em mesma ordem de grandeza do tamanho do poro da zeólita, isso indica que possivelmente ocorre difusão configuracional.

Para estimar o coeficiente de difusão intrapartícula de corantes sintéticos em nanopartículas de *Spirulina platensis* Dotto e Pinto (2012), ajustaram os dados experimentais dos ensaios realizados, de acordo com a equação de HSDM, obtendo valores na faixa de  $22,8 \cdot 10^{-8}$  a  $3,13 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ . Cremasco (1998) apresenta valores do coeficiente de difusão nos poros de zeólitas na faixa de  $0,48 \cdot 10^{-8}$  a  $2,07 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ .

#### 4.4 ETAPA CONTROLADORA

A etapa que controla a cinética do processo de adsorção pode ser verificada, além dos modelos reacionais, através do modelo de Webber – Morris. A Figura 11 apresenta o gráfico que relaciona  $q_t$  e  $t^{0,5}$ .

Figura 11 –  $q_t$  versus raiz quadrada do tempo

Fonte: Autor, 2019.

Analisando a Figura 11, pode-se verificar que os pontos experimentais podem ser separados em duas porções, uma porção linear no início e outra quando a adsorção encontra o equilíbrio. Como a primeira porção linear não passa pela origem, a cinética do processo é controlada simultaneamente pela difusão intrapartícula e transferência de massa na camada limite. Esse resultado corrobora com o encontrado na análise dos modelos reacionais, por meio do modelo de pseudosegunda ordem, o qual indica que a transferência de massa no filme estagnado que circunda a partícula, e a difusão interna dos poros, são as etapas que controlam a cinética do processo de adsorção. Dotto e Pinto (2012), em seu trabalho sobre a adsorção de corantes alimentares, também encontram que essas etapas estavam controlando simultaneamente o processo de adsorção.



## 5 CONCLUSÃO

Através de regressões não lineares, foi possível concluir que o modelo reacional que melhor se ajusta ao processo de adsorção do corante azul de metileno por uma zeólita "A" é o modelo de pseudossegunda ordem, resultando na constante  $k_2$  igual a  $0,0251 \text{ g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$ . Esse valor mostra que o processo leva um certo tempo para atingir o equilíbrio, que no âmbito industrial não é desejado. O modelo reacional, também indica que tanto as etapas de transferência de massa do corante no filme estagnado que circunda a partícula de zeólita, quanto a difusão interna dos poros, são as etapas que controlam a cinética do processo de adsorção.

O coeficiente convectivo de transferência de massa encontrado através da lei da força motriz linear apresenta o valor de  $2,687 \times 10^{-6} \text{ cm s}^{-1}$ , valor típico para processos em meio aquoso. O valor encontrado para o coeficiente de difusão no interior dos poros da partícula apresentou o valor de  $2,153 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , na mesma ordem de grandeza esperada para processos que ocorrem por difusão configuracional. As quantidades adsorvidas por grama de adsorvente, no equilíbrio, apresentaram valores relativamente baixos, o que pode indicar que a adsorção acontece em sua maior parte apenas na superfície da zeólita. Ao se comparar a área superficial específica, que é de  $65,436 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , com área superficial externa, de valor  $6,7386 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , e sua alta porosidade (0,75), nota-se que a adsorção parece acontecer em sua maior parte apenas na superfície externa da zeólita. Esse comportamento pode ser um dos principais fatores de esse sólido apresentar valor de capacidade de adsorção bem menor que outros adsorventes.

Foi observado também através do resultado do modelo de Webber-Morris, que a cinética é controlada pelas etapas de difusão externa e intrapartícula, corroborando o encontrado pelas análises dos modelos reacionais. Operacionalmente este resultado não é o ideal, pois dificulta o controle do processo de adsorção, pois, para alterar a cinética da adsorção, é preciso alterar por vezes, mais de um parâmetro.

Dessa forma, foi possível avaliar a cinética e os mecanismos de transferência de massa do processo de adsorção do azul de metileno por uma zeólita "A", e apesar da adsorção não apresentar uma remoção satisfatória do corante, devido aos poros exibirem tamanho similar a pelo menos uma dimensão do azul de metileno, o presente estudo se mostra importante para o melhor desempenho operacional da adsorção.

## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Outros estudos, além da cinética e transferência de massa no processo de adsorção do azul de metileno por uma zeólita “A” ainda podem ser realizados para complementar os resultados produzidos, tais como:

- a) realizar ensaios modificando parâmetros operacionais, tais como a agitação da solução, temperatura, pH, e concentrações iniciais de corantes;
- b) utilizar outros tipos de corantes que apresentem menor tamanho molecular;
- c) avaliar o comportamento de outra zeólita comercial com propriedades físicas e texturais diferentes, especialmente o tamanho dos poros;
- d) fazer a ativação química da zeólita utilizada, para analisar seu comportamento.

## REFERÊNCIAS

- Al-JABARI M. Kinetic models for adsorption on mineral particles comparison between Langmuir kinetics and mass transfer. **Environmental Technology & Innovation**. v.8. p. 27-37 Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352186416300189>>. Acesso em: 2 set. 2018.
- AHMARUZZAMAN, M. Industrial wastes as low-cost potential adsorbents for the treatment of wastewater laden with heavy metals. **Adv. Colloid and interface sci.** v. 166, p. 36-59, 2011. Disponível em: <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21669401>>. Acesso em: 29 set. 2018.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA QUÍMICA (ABIQUIM). Corantes têxteis. Disponível em: <[https://abiquim.org.br/uploads/guias\\_estudos/desempenho\\_industria\\_quimica\\_2017.pdf](https://abiquim.org.br/uploads/guias_estudos/desempenho_industria_quimica_2017.pdf)>. Acesso em: 26 ago. 2018.
- ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de Química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. Porto Alegre: Bookman. 2001. p.39-40.
- BAGHDADI M. UT (University of Tehran) isotherm as a novel and useful adsorption isotherm for investigation of adsorptive removal of pollutants. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. v. 5, p. 1906 – 1919, 2017. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S221334371730129X>>. Acesso em: 24 set. 2018.
- BALDISSARELLI, Vanessa Z. **Estudo da Adsorção do Corante Reativo Preto 5 sobre Carvão Ativado: Caracterização do adsorbente e Determinação de Parâmetros Cinéticos e Termodinâmicos**. 2006. 117 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Regional de Blumenau, Programa de Pós-Graduação em Química, Blumenau, 2006. Disponível em: <[http://bdtd.ibict.br/vufind/Record/FURB\\_e20bc50f8b5423aaaaeed960b9645b085](http://bdtd.ibict.br/vufind/Record/FURB_e20bc50f8b5423aaaaeed960b9645b085)>. Acesso em: 24 set. 2018.
- BARROW, G. M. **Físico-química**. Rio de Janeiro: Reverté, 1982.
- BAYAT M.; JAVANBAKHT V. **Synthesis of zeolite/nickel ferrite/sodium alginate bionanocomposite via a co-precipitation technique for efficient removal of water-soluble methylene blue dye**. Journal of Biological Macromolecules. V.116, p.607-619, 2018. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141813018307360?via%3Dihub>>. Acesso em: 21 nov. 2018.
- BEDIN, K. C.; MARTINS, A. C.; CAZETTA, A. L.; PEZOTI, O.; ALMEIDA, V. C. KOHactivated carbon prepared from sucrose spherical carbon: Adsorption equilibrium, kinetic and thermodynamic studies for Methylene Blue removal. **Chemical Engineering Journal**, v. 286, p. 476-484, 2016. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894715015120>>. Acesso em: 02 jul. 2019.

BERTOLINI, T. C. R. **Estudo comparativo sobre a adsorção de diferentes classes de corantes em zeólitas de cinzas de carvão: modelagem cinética e de equilíbrio**. 2014. Dissertação de mestrado – Instituto de pesquisas energéticas e nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014.

CARDOSO, N. F. **Remoção do corante azul de metileno de efluentes aquosos utilizando casca de pinhão em natura e carbonizada como adsorvente**. 2010 Dissertação de mestrado – Programa de pós graduação em química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

CASTELLAN, G. **Fundamentos de Físico-Química**. Rio de Janeiro: LTC, 1986.

CHOWDHURY, A.-N.; AZAM, M. S.; AKTARUZZAMAN, M.; RAHIM, A. Oxidative and antibacterial activity of Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. **Journal of Hazardous Materials**, v. 172, n. 2–3, p. 1229-1235, 2009. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389409012588>>. Acesso em: 15 set. 2018.

CRANK J. **The mathematics of diffusion**. Oxford: Clarendon Press, 1975. p. 137.

CREMASCO, M. A. **Fundamentos de transferência de massa**. EDITORA: UNICAMP, 2008, ISBN: 8526805959

DOTTO, G. L.; BURIOL, C.; PINTO, L. A. A. Diffusional mass transfer model for the adsorption of food dyes on chitosan films. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 92, n. 11, p. 2324-2332, 2014. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0263876214001440>>. Acesso em: 29 Ago. 2018.

DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Analysis of mass transfer kinetics in the biosorption of synthetic dyes onto *Spirulina platensis* nanoparticles. **Biochemical Engineering Journal**, v. 68, p. 85-90, 2012. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369703X1200201X>> . Acesso em: 28 nov. 2018.

FUNGARO D. A.; BRUNO M. Utilização de zeólitas sintetizadas a partir de cinza de carvão para remoção de azul de metileno em água. **Orbital The Eltronic Jornal Of Chemistry**. v. 1, p. 49 – 63, 2009. Disponível em: <[www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85134/tde10062008.../Tese\\_Marisa\\_Bruno.pdf](http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85134/tde10062008.../Tese_Marisa_Bruno.pdf)>. Acesso em: 24 set. 2018.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes Têxteis. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 1, p. 71-78, 2000. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v23n1/2146.pdf>>. Acesso em: 15 set. 2018.

HO, Y.S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, n. 5, p. 451-465, 1999. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032959298001125>>. Acesso em: 16 set. 2018.

IZIDORO, J. C. **Síntese e caracterização de zeólita pura obtida a partir cinzas volantes de carvão**. 2013. Tese de Doutorado – Instituto de pesquisas energéticas e nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

JORGE, I. R.; TAVARES, F. P.; SANTOS K. G. Remoção do corante azul de metileno no tratamento de efluentes por adsorção em bagaço de cana de açúcar. XXXVII ENEMP. 2015, São Carlos. **Anais...** São Carlos: UFTM, 2015. Disponível em:  
<[https://www.researchgate.net/publication/301419624\\_REMOCAO\\_DO\\_CORANTE\\_AZUL\\_DE\\_METILENO\\_NO\\_TRATAMENTO\\_DE\\_EFLUENTES\\_POR\\_ADSORCAO\\_EM\\_BAGACO\\_DE\\_CANA\\_DE\\_ACUCAR](https://www.researchgate.net/publication/301419624_REMOCAO_DO_CORANTE_AZUL_DE_METILENO_NO_TRATAMENTO_DE_EFLUENTES_POR_ADSORCAO_EM_BAGACO_DE_CANA_DE_ACUCAR)>. Acesso em: 30 de ago. 2018.

KHANDAY W.A.; ASIF M.; HAMEED B. H. Cross-linked beads of activated oil palm ash zeolite/chitosan composite as a bio-adsorbent for the removal of methylene blue and acid blue 29 dyes. **International Journal of Biological Macromolecules**. v. 95 p. 895-902, 2017. Disponível em:  
<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141813016313125>>. Acesso em: 27 maio 2019.

LACERDA, L. V. **Síntese e caracterização de zeólita tipo sodalita obtidas a partir de cinzas volantes de carvão mineral utilizado na termoelétrica de Candiota-RS**. 2015. Dissertação de mestrado – Programa de pós-graduação em engenharia de minas, metalúrgica e matérias – PPGE3M, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal American Chemical Society** 40, 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. Disponível em:  
<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0263876216000691>> Acesso em: 30 ago. 2018.

MCCABE, W.L., SMITH, J.C., HARRIOTT, P. **Operaciones unitarias en ingeniería química**. McGraw-Hill, Inc., Madrid, Esp. 1991.

MENDES, E. **Modelagem cinética da adsorção e da dessorção de íons zinco por micropartículas de vidro ricas em sódio no desenvolvimento de aluminossilicatos antimicrobianos atóxicos**. 2016. Tese de Doutorado – Programa de PósGraduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2018.

MICLESCU, A.; WIKLUND, L. Methylene blue, an old drug with new indications. **Jurnalul Român de Anestezie Terapie intensivă**, v. 17, p. 35-41, 2010. Disponível em:< [http://www.jurnalul-anestezie.ro/2010/h-Miclescu\\_Methylene%20blue.pdf](http://www.jurnalul-anestezie.ro/2010/h-Miclescu_Methylene%20blue.pdf)>. Acesso em: 20 set. 2018.

MONTANHER, S. F.; OLIVEIRA E. A.; ROLLEMBERG, M. C. Utilization of agro-residues in the metal ions removal from aqueous solution. **Harzadous Materials and**

Wastewater: Treatment, Removal and Analysis, **Nova Science Publishers**, p. 51-78, 2007.

MOUNI L.; BELKHIRI L.; BOLLINGER J. C.; BOUZAZA A.; ASSADI A.; TIRRI A.; DAHMOUNE F.; MADANI K.; REMINI H. Removal of Methylene Blue from aqueous solutions by adsorption on Kaolin: Kinetic and equilibrium studies. **Applied Clay Science**. v. 153, p. 38-45, 2018. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169131717305306>> Acesso em: 13 maio. 2019.

MORAIS, W. A.; FERNANDES, A. L. P.; DANTAS, T. N. C.; PEREIRA, M. R.; FONSECA, J. L. C. Sorption studies of a model anionic dye on crosslinked chitosan. **Colloids and Surfaces**. v. 310, p. 20-31, 2007. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775707005821>>. Acesso em: 30 ago. 2018.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. L.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C.; **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará, 2014.

ÖZER, D.; DURSUN, G.; ÖZER, A. Methylene blue adsorption from aqueous solution by dehydrated peanut hull. **Journal of Hazardous Materials**, v. 144, n. 1-2, p. 171-179, 2007. ISSN 0304-3894. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389406012003>>. Acesso em: 02 jul. 2019.

PICCIN, J. S.; GOMES, C. S.; FERIS, L. A.; GUTTERRES, M. Kinetics and isotherms of leather dye adsorption by tannery solid waste. **Chemical Engineering Journal**, v. 183, n. 0, p. 30-38, 2012. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894711015312>>. Acesso em: 22 out. 2018.

PLAZINSKI, W.; RUDZINSKI, W.; PLAZINSKA, A. Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 152, n. 1-2, p. 2-13, 2009. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0001868609000700>>. Acesso em: 13 maio. 2019.

RIGO R. T.; PERGHER S. B. C.; PETKOWICZ D. I.; SANTOS J. H. Z. Um novo procedimento de síntese da zeólita A empregando argilas naturais. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 1, 2008. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40422009000100004](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422009000100004)>. Acesso em: 13 maio. 2019.

RIGO, R. T.; LUVISON, C.; PERGHER, S. B. C. Estudo da acessibilidade da Zeólita LTA trocada com diferentes cátions. **Estudo da acessibilidade da Zeólita LTA trocada com diferentes cátions**. Estudo da acessibilidade da Zeólita LTA trocada com diferentes cátions, 2000. Disponível em: <<https://sec.s bq.org.br/cdrom/30ra/resumos/T0336-2.pdf>>. Acesso em: 26 set. 2018.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. **Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications**. Marseille: Academic Press, 1999. p. 467.

RUSSO, V.; TESSER, R.; TRIFUOGGI, M.; GIUGNI, M.; DI SERIO, M. A dynamic intraparticle model for fluid–solid adsorption kinetics. **Computers & Chemical Engineering**, v. 74, p. 66-74, 2015. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0098135415000022>>. Acesso em: 23 set. 2018.

RUTHVEN, D.M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. John Wiley & Sons. New York, 1984.

SABNIS, R W. **Handbook of biological dyes and stains**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2010. 521 p.

SANTANA, M. F. S.; KATEKAWA, M. E.; TANNOUS, K.; LIMA, A. K. V. O.; GASPARETTO, C.A. Área superficial e porosidade da fibra alimentar do albedo de laranja. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v.14, n. 3, p. 261-273, 2012. Disponível em: <<http://www.deag.ufcg.edu.br/rbpa/rev143/Art1439.pdf>>. Acesso em: 23 set. 2018.

SCIENCEDIRECT. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/search?q=kinetics%20of%20adsorption&show=25&sortBy=relevance>>. Acesso em: 2 set. de 2018.

SILVA, M. B. **Análise da remoção do corante azul de metileno por adsorção em zeólita “a” preparada pelo método hidrotérmico**. 2018. Trabalho de conclusão de curso – Engenharia Química, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2018 Engenharia Química.

SILVA, W. L. L. **Otimização do processo de adsorção de azul de metileno em zeólita A sintetizada a partir de uma nova ocorrência de caulim da região de Bom Jardim de Goiás – GO**. 2013. Dissertação de mestrado – Programa de pós-graduação em geociências, Universidade Federal de Mato Grosso, Cuiabá, 2013.

SHEK, T. H.; MA A.; VINCE K.C.; GORDON M. Kinetics of Zinc Ions Removal from Effluents Using Ion Exchange Resin. **Chemical Engineering Journal**, v. 146, p. 63-70, 2009. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894708003112>>. Acesso em: 24 set. 2018.

TAMBOSI, J. L. **Remoção de fármacos e avaliação de seus produtos de degradação através de tecnologias avançadas de tratamento**. 2008. 141 f. Tese de doutorado – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

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. Disponível em:  
<<https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.12.005>>. Acesso em: 26 ago. 2018.

YAGUB M. T.; AFROZE T. K. S. S.; ANG H.M. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 209, n. 0, p. 172-184, 2014. Disponível em:  
<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0001868614001389>>. Acesso em: 27 maio 2019.

WANG, X.; CHEN, Q.; LÜ, X. Pectin extracted from apple pomace and citrus peel by subcritical water. **Food Hydrocolloids**, v. 38, n. 0, p. 129-137, 2014. Disponível em:<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0268005X13003871>>. Acesso em: 19 set. 2018.

ZANONI, Maria Valnice Boldrin; CARNEIRO, Patricia Alves. **O descarte de corantes têxteis**. Disponível em: <http://itatibanews.com/o-descarte-de-corantes-texteis/>. Acesso em: 22 set. 2018.



**APÊNDICE A - LINHAS DE COMANDO DO SOFTWARE MATLAB® UTILIZADAS  
PARA CORRELAÇÃO DO MODELO CINÉTICO REACIONAL DE  
PSEUDOPRIMEIRA ORDEM**

```

%pseudolordem

close all
clear all
clc

t=[5 10 20 30 40 60 90 120 150 180];%vetor tempo
qt=[5.432 5.975 7.388 7.756 8.210 8.702 8.924 9.034 8.815 9.082];%vetor
capacidade de adsorção no instante t
n=length(t);%tamanho do vetor t

fun1=@(p1)qt-p1(1).*(1-exp(-p1(2).*t));%equação que descreve o modelo de
pseudoprimeira ordem
x0=[9,1];%chutes iniciais
p1=lsqnonlin(fun1,x0);%função que resolve a equação de pseudoprimeira ordem
qe_pseudo_1=p1(1)%valor para capacidade de adsorção no equilíbrio
k1=p1(2)%valor para a constante cinética de pseudoprimeira ordem

SSE=0;
SST=0;
qtm=mean(qt);
for i=1:n;
    SSE=SSE+(qt(i)-(p1(1)*(1-exp(-p1(2)*t(i)))))^2;
    SST=SST+(qt(i)-qtm)^2;
end
r2=1-SSE/SST%cálculo do erro quadrado

```

**APÊNDICE B - LINHAS DE COMANDO DO SOFTWARE MATLAB® UTILIZADAS  
PARA CORRELAÇÃO DO MODELO CINÉTICO REACIONAL DE  
PSEUDOSSEGUNDA ORDEM**

```

%pseudo2ordem

clc

t=[5 10 20 30 40 60 90 120 150 180];%vetor tempo
qt=[5.432 5.975 7.388 7.756 8.210 8.702 8.924 9.034 8.815 9.082];%vetor
capacidade de adsorção no instante t
n=length(t);%tamanho do vetor t

fun2=@(p2) qt-(p2(2).*p2(1).^2.*t)/(1+p2(2).*p2(1).*t); %equação que
descreve o modelo de pseudossegunda ordem
x0=[9,0];%chutes iniciais
p2=lsqnonlin(fun2,x0);%função que resolve a equação de pseudossegunda ordem
qe_pseudo_2=p2(1)%valor para capacidade de adsorção no equilíbrio
k2=p2(2)%valor para a constante cinética de pseudoprimeira ordem

SSR=0;
SST=0;
qtm=mean(qt);
for i=1:n;
    SSR=SSR+(qt(i)-(p2(2)*p2(1)^2*t(i))/(1+p2(2)*p2(1)*t(i)))^2;
    SST=SST+(qt(i)-qtm)^2;
end
r1=1-SSR/SST%cálculo do erro quadrado

```

## APÊNDICE C - LINHAS DE COMANDO DO SOFTWARE MATLAB® UTILIZADAS PARA CORRELAÇÃO DO MODELO CINÉTICO REACIONAL DE ELOVICH

```

%elovich

clc

t=[5 10 20 30 40 60 90 120 150 180];%vetor tempo
qt=[5.432 5.975 7.388 7.756 8.210 8.702 8.924 9.034 8.815 9.082];%vetor
capacidade de adsorção no instante t
n=length(t);%tamanho do vetor t

fun3=@(x) qt - ((1/x(1)) * log(1 + (x(1) * x(2) * t)));%equação que descreve o modelo
de pseudosseguada ordem
x0=[9,0];%chutes iniciais
x=lsqnonlin(fun3,x0);%função que resolve a equação de pseudosseguada ordem
a=x(2)%valor para taxa inicial de velocidade de adsorção
b=x(1)%valor para a constante cinética de Elovich

SSR=0;
SST=0;
qtm=mean(qt);
for i=1:n;
    SSR=SSR+(qt(i) - (1/x(1)) * log(1 + (x(1) * x(2) * t(i))))^2;
    SST=SST+(qt(i) - qtm)^2;
end
re=1-SSR/SST%cálculo do erro quadrado

```

## APÊNDICE D - LINHAS DE COMANDO DO SOFTWARE MATLAB® UTILIZADAS PARA CORRELAÇÃO DO MODELO CINÉTICO LDF

```

%LFD

close all
clear all
clc

t=[0 5 10 20 30 40 60 90 120 150 180];%vetor tempo
cc0=[1 0.674101412 0.641527599 0.55669662 0.53465982 0.507381258
0.477856226 0.464537869 0.457958922 0.471116816 0.455070603];%vetor
concentração por concentração inicial
ct=[100 67.41014121 64.15275995 55.66966196 53.46598203 50.7381258
47.78562259 46.45378691 45.79589217 47.11168164 45.50706033];%vetor
concentração no instante t
cs=[0 32.58985879 35.84724005 44.33033804 46.53401797 49.2618742
52.21437741 53.54621309 54.2041078 52.88831836 54.49293967];%vetor
concentração na superfície
C=ct-cs;%concentração no instante t - concentração na superfície da zeólita
As=1.01079;%área superficial da zeólita
V=0.000025;%volume(l) de solução utilizado
m=0.15;%massa(g) de zeólita utilizada

dy=diff(cc0)./diff(t);%derivada da equação LDF
plot(t,cc0)
xlabel('Tempo (min)', 'fontsize',16);
ylabel('C/C_0', 'fontsize',16, 'color', 'k');
box on

dy(1)%primeira ponto da derivada
kf=-(dy(1) * (V/ (As*m)))%coeficiente de transferência de massa através do
filme estagnado

```