



TRABALHO DE GRADUAÇÃO

ENGENHARIAS 2020

CÁLCULO DE ADSORÇÃO ATRAVÉS DE PLANILHA EM EXCEL

ADSORPTION CALCULATIONS WITH EXCEL WORKSHEETS

Letícia Timoteo Ferreira¹

Samora Machel dos Santos Almeida¹

Filipe Alves Coelho²

leticiatimoteoferreira@gmail.com

samora.machelsa@gmail.com

¹Aluno do Curso de Engenharia Química, Universidade São Francisco; Campus Swift.

² Professor Orientador do Curso de Engenharia Química, Curso de Engenharia Química, Universidade São Francisco; Campus Swift.

Resumo: A adsorção, fenômeno utilizado frequentemente no setor industrial, é modelado pelas isotermas de adsorção. Trabalhar com essas isotermas pode ser complexo ou exaustivo, dependendo da atividade a ser realizada. O presente artigo apresenta o desenvolvimento de uma planilha eletrônica, que faz cálculos de adsorção de um modo simples e automatizado a partir de dados experimentais ou informações previamente conhecidas das isotermas. A planilha foi validada com dados experimentais levantados da literatura e pode-se concluir que ela proporciona uma redução no tempo e na complexidade de trabalho para obter os resultados de problemas que envolvam adsorção, otimizando o uso do tempo do profissional.

Palavras-chave: adsorção, modelos, planilha

Abstract: Adsorption, a phenomenon frequently used in the industrial sector, is modeled by adsorption isotherms. Working with these isotherms can be complex or exhaustive, regardless of the activity to be performed. This article presents the development of an electronic spreadsheet, which makes adsorption calculations in a simple and automated way from experimental data or advance information on isotherms. The spreadsheet was validated with experimental data from the literature and it can be concluded that it offers a reduction in the time and complexity of work to obtain the results of problems involving adsorption, optimizing the use of the professional's time.

Key Words: adsorption, models, spreadsheet

1. INTRODUÇÃO

Com o crescimento da produção industrial e do uso tecnológico, surge a necessidade da utilização de métodos que viabilizem o desempenho de processos químicos. Com isso, foram criados diversos modelos de reatores, de equações matemáticas, software de simulação e riscos, etc. Alguns desses modelos são simples e outros são mais complexos, sendo que alguns deles demandam tempo e dedicação.

Um exemplo de área que utiliza equações matemáticas e modelos e que vêm sendo muito importante para o estudo do comportamento de substâncias é a adsorção, que consiste em uma separação de misturas através da afinidade das partículas de um fluido por um material adsorvente, que acaba aderindo à superfície desse material.

As isotermas de adsorção são equações utilizadas para o estudo da adsorção e fornecem informações de quanto foi adsorvido de soluto (ou sorbato) em concentração de mg/g de sorbato.

Existem softwares que fazem o cálculo das isotermas de adsorção e cinética da reação, como por exemplo o EMSO que é um simulador de processos que pode fazer os cálculos de adsorção, mas não é um software voltado exclusivamente para isso. Portanto, há ferramentas para que não seja necessário fazer os cálculos e gráficos

manualmente. Porém até mesmo esses softwares são complicados já que se encontram em formato técnico, pouco dinâmico e que necessitam de manuais extensos para se conseguir utilizá-los (HOTTES & FELIX, 2015).

Visando facilitar o estudo de adsorção este trabalho tem por objetivo apresentar o desenvolvimento de uma planilha em Microsoft Excel, que é uma ferramenta para visualização e análise de dados, que calcule isotermas de adsorção como de Langmuir e Freundlich, entre outras, que informe qual das isotermas é mais indicada, os valores das constantes da isoterma de adsorção, o coeficiente de determinação, quanto de adsorvente é necessário para adsorver o adsorbato e quanto será a concentração no equilíbrio. A planilha realizará esses cálculos a partir de dados mínimos que o usuário deverá informar em seus devidos campos. Um dos diferenciais da planilha será o fácil acesso, terá uma abordagem intuitiva para que o usuário não necessite ler extensos manuais de procedimento e será útil em muitos estudos já que será uma planilha que pode ser utilizada para todos os tipos de adsorbato e materiais adsorventes (fisissorção) e também por ser uma planilha que todas as pessoas possam e consigam utilizar sem grande dificuldade.

O trabalho é estruturado começando com o levantamento bibliográfico que aborda os temas de adsorção, equilíbrio de adsorção, Isoterma de Langmuir, Isoterma de Freundlich, Isoterma de Dubinin-Radushkevich e de Temkim. Seguida da metodologia que diz como foi elaborada a planilha, pelos resultados e discussões do qual é apresentado os resultados obtidos durante o trabalho e a discussão tendo a explicação, as comparações e implicações e por fim a conclusão onde é realizado a análise crítica do trabalho e um fechamento das ideias apresentadas.

2. LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO

2.1. Adsorção

A adsorção é uma operação unitária cujo princípio é a separação de partículas em uma mistura, ou seja, a transferência de massa. Matos (2015) diz que a adsorção é um fenômeno no qual há separação de uma mistura através da afinidade da mesma por um material adsorvente, onde as partículas ou molécula presentes no fluido migram para a superfície do material sólido. Então essa substância fica aderida na superfície do sólido adsorvente enquanto a parte fluida passa livre das partículas então aderidas. O material que se deseja adsorver é chamado de adsorbato e o material sólido que adsorve é chamado de adsorvente.

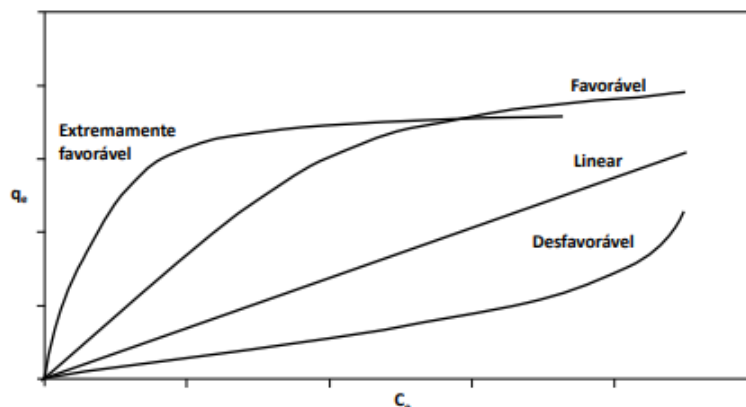
Segundo Matos (2015) existem três tipos de adsorção a fisissorção, quimissorção e troca iônica. A fisissorção (adsorção física) é a adsorção que acontece por interações moleculares, do tipo dipolo- dipolo e dipolo induzido pela força de Van der Waals. A quimissorção (adsorção química) é a adsorção que acontece por ligações entre os átomos ou moléculas das partículas do adsorbato e das partículas do adsorvente. Já a adsorção por troca iônica o adsorvente e o fluido cedem ions, um para o outro.

Os materiais adsorventes são sólidos com propriedades capazes de reter partículas em sua superfície, isso só é possível pela afinidade desse sólido com o material que se deseja adsorver, ou seja, a polaridade dos dois materiais (adsorbato e adsorvente) devem ser compatíveis. Outra propriedade importante do adsorvente é a porosidade que apresenta divisões microscópicas e cavidades para que as partículas se depositem e haja uma maior área superficial de contato. Quanto maior for a área superficial de contato do material, maior será a quantidade de material adsorvido, de acordo com Matos (2015). Alguns exemplos de materiais adsorventes são: alumina ativada, argila, bauxita ativada, carvão ativado, gel de sílica, pastilha deliquescente e a zeólita artificial ou também chamada de peneira molecular, dentre outros materiais criados a partir da biomassa.

2.2. Equilíbrio de adsorção

Diz-se que um processo de adsorção entrou em equilíbrio quando um fluido contendo o adsorbato entra em contato com o material adsorvente e pela afinidade dos dois as moléculas de adsorbato é retida ou se adere na superfície do adsorvente e então a concentração da mistura fluida contendo o adsorbato começa a diminuir. Após um tempo essa concentração de soluto (C_e) se torna constante, então a capacidade de adsorção máxima foi atingida (q_e). O material adsorvente se satura e não adsorve mais por não ter mais superfície de contato para a aderência do adsorbato. Essa constância se chama equilíbrio de adsorção. Esses dados são obtidos experimentalmente e a relação entre C_e e q_e pode ser modelada com auxílio das isotermas de adsorção como se mostra na figura 1 (DO NASCIMENTO et al., 2014).

Figura 1 - Exemplo de gráfico de isoterma de adsorção.



Fonte: (DO NASCIMENTO et al., 2014)

O gráfico mostra qual é a curva favorável para obter-se uma isoterma de adsorção. A melhor curva é aquela que no início há uma boa quantidade de adsorbato adsorvida e então ao passar do tempo a adsorção começa a ser constante e por fim o material adsorvente se satura e não há mais retenção.

Para construir o gráfico da isoterma de adsorção é necessário calcular matematicamente a capacidade de adsorção do adsorvente (q_e). Portanto após realizar o teste de adsorção e atingir o equilíbrio é necessário separar uma amostra do teste e analisar por técnicas analíticas que consigam quantificar seu analito e assim encontrar a concentração do soluto no fluido final (C_e), após o processo de adsorção. Obtendo o C_e já se consegue partir para a Eq. (1.0) que fornece o valor de q_e que é a capacidade de adsorção do adsorvente, ou seja, concentração adsorvida (DO NASCIMENTO et al., 2014).

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1.0)$$

Temos então que q é a capacidade de adsorção, C_0 é a concentração inicial do adsorbato, C_e é a concentração do adsorbato no equilíbrio, V é o volume da solução e m a massa do adsorvente.

Após encontrar a concentração do soluto na solução fluida final pode-se construir um gráfico com C_e no eixo X e q_e no eixo Y e traçar a curva, obtendo assim um gráfico de isoterma de adsorção (DO NASCIMENTO et al., 2014).

As isotermas de adsorção são curvas que são influenciadas pela temperatura, elas descrevem a capacidade de adsorção. Os modelos de isotermas de adsorção fazem servir para ajudar a interpretar a relação entre concentração de soluto no fluido e capacidade de adsorção pelo material adsorvente em uma temperatura constante. Existem muitos modelos de adsorção, um dos mais conhecidos são as isotermas de Langmuir e de Freundlich. São criados vários tipos de modelos para se ajustar a cada processo experimental assim atingindo uma curva mais parecida com a experimental e que obtenha um bom coeficiente de correlação (R^2).

2.3. Isotherma de Langmuir

Essa isoterma foi o primeiro modelo proposto e é uma das mais utilizadas, pois, se encaixa em um grande número de sistemas de adsorção, obtendo um bom ajuste. A isoterma de Langmuir pode ser usada para fluidos como gases ou líquidos, mas inicialmente ela era utilizada apenas para gases (PENHA, 1997).

Ela é aplicável em superfícies homogêneas e com a interação fraca entre o adsorbato e adsorvente, ou seja, o fluido contendo o soluto é mais diluído (DO NASCIMENTO et al., 2014).

O modelo de isoterma de Langmuir representa bem um sistema de adsorção ideal e do Nascimento et al. (2014) diz que existem os seguintes pressupostos:

- Existem sítios de adsorção com números definidos, sendo assim a molécula adsorve em lugares discretos;
- Esses sítios tem energias equivalentes, toda a superfície do adsorvente tem a mesma quantidade de energia, sendo que uma molécula não depende da outra pois elas não interagem;
- Há a formação de uma monocamada que é adquirida através da capacidade máxima de adsorção;
- Em cada um dos sítios apenas se pode ter uma molécula adsorvida.

O modelo matemático que se apresenta na Eq. (2.0) calcula o valor de quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio, sendo esse modelo o de Langmuir (LANGMUIR, 1916):

$$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2.0)$$

Onde q_e é a quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente (mg.g^{-1}), q_{max} é a capacidade máxima de adsorção (mg.g^{-1}), K_L é a constante de interação adsorbato/adsorvente (L.mg^{-1}) e C_e é a concentração do adsorbato no equilíbrio.

Segundo Bolster & Hornberger (2007), existem pelo menos quatro diferentes formas linearizadas da equação de Langmuir e elas estão mostradas na Figura 2. A equação utilizada para o presente estudo é a Linearização I nomeado mais comumente como Hanes-Woolf, escolheu-se essa forma de linearização por ser a mais comum, ou seja, a mais utilizada nos estudos de adsorção. Encontrou-se diversos estudos na literatura que utilizavam essa forma de linearização da isoterma de Langmuir, assim concluiu-se a escolha de qual implementar na planilha.

Figura 2- Diferentes formas linearizadas da equação de Langmuir

Equação	Formula	Limitações
Linearização 1 (Hanes-Woolf)	$\frac{C}{S} = \frac{1}{S_{\text{MAX}}K} + \frac{C}{S_{\text{MAX}}}$	A correlação entre x e y a equação pode fornecer bons ajustes para dados que não estão em conformidade com o modelo de Langmuir
Linearização 2 (Lineweaver-Burke)	$\frac{1}{S} = \frac{1}{S_{\text{MAX}}K} \frac{1}{C} + \frac{1}{S_{\text{MAX}}}$	Extremamente sensível a variabilidade em valores baixos de S (altos valores de 1/S)
Linearização 3 (Eadie-Hofstee)	$S = S_{\text{MAX}} - \frac{1}{K} \left(\frac{S}{C} \right)$	Os dados x (S/C) e y (S) não são independentes, sendo assim a equação pode fornecer um ajuste pobre para dados que estão em conformidade com o modelo de Langmuir
Linearização 4 (Scatchard)	$\frac{S}{C} = KS_{\text{MAX}} - KS$	x (S/C) e y (S) não são independentes, a equação pode fornecer um ajuste pobre.

Fonte: Adaptado de BOLSTER & HORNBERGER (2007)

A linearização das isotermas é importante para facilitar o ajuste dos modelos aos dados experimentais por meio de regressão linear.

2.4. Isoterma de Freundlich

Os pressupostos desse modelo são os que seguem abaixo (FREUNDLICH, 1906 apud FEBRIANTO, et al., 2009):

- O material adsorvente é heterogêneo;
- Os vários tipos de sítios de adsorção são distribuídos exponencialmente;
- Esses sítios possuem diferentes energias de adsorção entre si.

E a sua forma linearizada sendo como a Eq. (3.1):

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (3.0)$$

E temos então a equação na forma linearizada sendo como a Eq. (3.1):

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (3.1)$$

Temos então que q é a quantidade de soluto adsorvido (mg.g^{-1}), C_e é a concentração de equilíbrio em solução (mg.L^{-1}), $1/n$ é a constante relacionada à heterogeneidade da superfície e K_F é a constante de capacidade de adsorção de Freundlich ($\text{mg}^{1-(1/n)} (\text{g}^{-1}) \text{L}^{1/n}$).

2.5. Isoterma de Dubinin-Radushkevich (DR)

O modelo de isoterma de Dubinin-Radushkevich é fundamentada em equilíbrios de adsorção de compostos orgânicos no estado gasoso e com adsorvente em estado sólido. Para sistemas em estado líquida ela é pouco aplicada pois em seu modelo não são considerados fatores essenciais para sistemas em fase líquida como pH, equilíbrio iônico e interações soluto-solvente (FEBRIANTO, et al., 2009).

A equação não linear deste modelo é dada pela Eq. (4.0).

$$q_e = q_m \exp(-k\varepsilon^2) \quad (4.0)$$

E então pela forma linearizada descrita na Eq. (4.1).

$$\ln q_e = \ln q_m - k\varepsilon^2 \quad (4.1)$$

Onde temos que ε é o potencial de Polanyi, q_e é a capacidade de adsorção no equilíbrio (mol g^{-1}), q_m é a capacidade máxima de adsorção teórica para a formação de uma monocamada (mol g^{-1}) e k é a constante associada à energia de adsorção (DO NASCIMENTO et al., 2014).

Para obter o valor de ε é usado a Eq. (4.2).

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \quad (4.2)$$

Tendo que R é a constante universal dos gases representada pelo valor $8,314 \text{ J mol}^{-1}$, T é a temperatura em Kelvin e C_e é a concentração da espécie química (mol L^{-1}) (DO NASCIMENTO et al., 2014).

E para obter o valor de k visto na Eq. (4.1) é necessário usar a Eq. (4.3).

$$E = \frac{1}{\sqrt{k}} \quad (4.3)$$

Sendo que E é a energia média de adsorção (kJ mol^{-1}) (DO NASCIMENTO et al., 2014).

2.6. Isoterma de Temkin

Essa isoterma é caracterizada pela queda no calor de adsorção linearmente e não logarítmica. E também por considerar interações adsorvente- adsorvato e distribuição uniforme de energias de ligação (FOO & HAMEED, 2010).

No mesmo segmento que a isoterma de Dubinin-Radushkevich essa isoterma é mais utilizada em sistemas gasosos já que também em seu modelo não são considerados fatores essenciais para sistemas em fase líquida (DO NASCIMENTO et al., 2014).

A equação dessa isoterma é a que se apresenta na Eq. (5.0).

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(a_T C_e) \quad (5.0)$$

Tendo que q_e é a quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio, R é a constante universal dos gases representada pelo valor $8,314 \text{ J mol}^{-1}$, T é a temperatura em Kelvin, b é a constante de Temkin em relação ao calor de sorção, a_T é a constante de isoterma de Temkin e C_e é a concentração do soluto na solução no equilíbrio (DO NASCIMENTO et al., 2014).

A forma linearizada dessa isoterma se mostra na Eq. (5.1).

$$q_e = \frac{R}{b} \ln a_T + \frac{RT}{b} \ln C_e \quad (5.1)$$

Onde b é a constante de Temkin que esta relacionada ao calor de sorção (Jmol^{-1}) e a_T é a constante da isoterma de Temkin (Lg^{-1}) (AYAWEI, EBELEGI, & WANKASI, 2017).

3. METODOLOGIA

Com as equações de isotermas de adsorção adquiridas foi construída uma planilha no Excel prática e fácil de manusear.

A planilha foi construída em 3 abas disponíveis para o usuário: na primeira, chamada Dados, o usuário entra com os dados experimentais de Q_e e C_e . Na segunda, chamada de Resultados, os resultados da regressão são apresentados junto com as constantes de cada isoterma e na última, Calculadora, o usuário é capaz de efetuar cálculos envolvendo estas isotermas.

Na primeira aba inseriu-se três colunas nomeadas como Ensaio, Q_e (g/g) e C_e (g/L). Adicionou-se informações experimentais encontradas na literatura para ajudar a criar as planilhas de cálculo, ou seja, serviu para executar a programação das equações.

Criou-se uma aba para cada isoterma para inserir os cálculos realizados. Para cada isoterma seguiu-se os seguintes passos:

- Identificou-se cada termo da equação linearizada de acordo com a equação da reta de calibração, para a equação linearizada de Langmuir utilizou-se a forma Linearizada I mostrada na Figura 2.
- Ao identificar os termos pode-se então calcular o termo X e Y a partir de dados fornecidos na aba Dados.
- Ao encontrar os valores de X e Y foi inserido uma célula com o cálculo de a e em outra célula o cálculo de b, com o auxílio de técnicas de regressão como o cálculo da equação da reta mostrado na Eq. (6.1) e (6.2).

$$a = \frac{N \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{N \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} \quad (6.1)$$

$$b = \frac{\sum y_i \sum x_i^2 - \sum x_i y_i \sum x_i}{N \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} \quad (6.2)$$

Assim obteve-se os valores das constantes de cada isoterma.

Criou-se uma aba chamada Resultados, nessa aba juntou-se todas as constantes encontradas das isotermas de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich e de Temkin em uma tabela. Foi criada uma outra tabela com os valores dos coeficientes de determinação (r^2) entre o C_e experimental e o C_e modelo utilizando a função RQUAD. Ao lado adicionou-se uma célula com a função PROCV para indicar o maior valor da tabela dos valores de coeficiente de determinação, mostrando assim para o usuário qual a isoterma ideal para o seu experimento, de acordo com os dados informados na aba dados.

Para fazer uma comparação entre o experimento e o modelo projetou-se um gráfico nomeado como modelo x experimental contendo todas as isotermas de adsorção. Para isso utilizou-se o C_e informado pelo usuário na aba Dados e o Q_e modelo calculado a partir das constantes encontradas através da equação linearizada. E para os dados experimentais utilizou-se o C_e e Q_e informados na aba Dados.

Ao finalizar essa etapa criou-se uma aba chamada Calculadora. Nessa aba inseriu-se duas caixas de combinação de controles de formulários onde pode-se escolher calcular a massa de adsorvente a partir de C_e e C_0 ou calcular a concentração no equilíbrio a partir de C_0 e m , e também qual isoterma deseja calcular.

Abaixo das caixas de combinação adicionou-se uma caixa de seleção na qual pode-se confirmar se deseja utilizar os valores das constantes da aba de Resultados ou não. Para o caso do usuário querer utilizar as constantes já calculadas da aba Resultados inseriu-se uma fórmula de teste lógico SE para que a planilha mostra-se as constantes referentes a isoterma selecionada na caixa de combinação. Para o caso que o usuário querer utilizar um valor próprio para as constantes deixou-se duas células separadas para essa inserção.

Em seguida adicionou-se campos para as variáveis de entrada no qual são células que o usuário deverá preencher. Adicionou-se também nesses campos fórmula de teste lógico SE para que de acordo com o que o usuário escolhesse na caixa de combinação o nome do campo também alterasse.

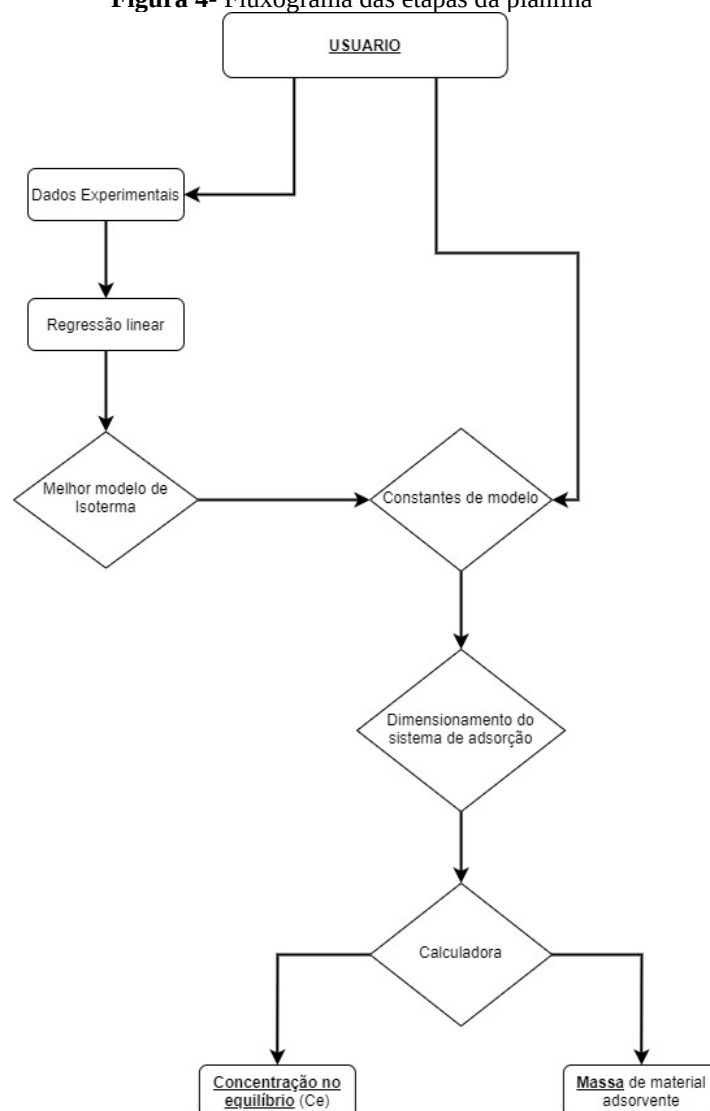
E então foi criado um campo para a variável calculada que será o valor final gerado para devolver ao usuário.

Para poder alimentar a célula da variável calculada criou-se uma aba para calcular o caso 1 (calcular a massa de adsorvente a partir de C_e e C_0) e o caso 2 (calcular a concentração no equilíbrio a partir de C_0 e m). Nessa aba calculou-se a massa de adsorvente de cada isoterma a partir das equações pesquisadas no referencial teórico deste artigo, isolando a massa de adsorvente e utilizando os valores da aba Calculadora para o caso 1. Já o caso 2 isolou-se o C_e das equações. Para a isoterma de Langmuir foi necessário calcular utilizando o auxílio da fórmula de Baskhara, já para as outras isotermas utilizou-se o auxílio do cálculo de derivadas e também cálculo numérico.

Para auxiliar o método de Newton utilizado para o caso 2, adicionou-se na aba Calculadora um campo para o usuário inserir quanto ele acha que dará o valor da concentração final. Assim poderemos ter um valor de chute inicial para o método de Newton convergir. Abaixo inseriu-se uma célula para informar ao usuário se o método convergiu, utilizando a fórmula de teste lógico de SE e formatação condicional.

Essas etapas de elaboração da planilha são apresentadas no fluxograma da Figura 4.

Figura 4- Fluxograma das etapas da planilha



Fonte: Própria

Após os cálculos começou-se a trabalhar na interface gráfica da planilha. Criou-se um menu ao lado esquerdo contendo botões escrito Dados, Resultados e Calculadora contendo cada botão um link para direcionar para as respectivas abas e uma dica de tela. Abaixo desse botão inseriu-se um ícone para simbolizar o início, nele colocou-se também um link para enviar o usuário para a aba Início com a dica de tela “Voltar para o início”. Utilizou-se branco como cor de fundo da planilha e um degrade de cinza para as demais áreas a se destacar.

Para confirmar se os resultados mostrados na planilha estão corretos, ou seja, validar a planilha, precisou-se comparar os resultados obtidos na planilha com resultados da literatura. Então procurou-se trabalhos relacionados ao tema adsorção e utilizou-se os dados experimentais dos estudos para abastecer a planilha, assim foi comparado se os resultados que a planilha apresentava conferiam ao apresentado nos trabalhos da literatura.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A criação da planilha foi pensada tanto em termos de suas capacidades como em termos de sua estética, visando guiar o usuário no seu uso de maneira simples. A planilha foi chamada de Adsorxcel e consiste de três abas: a primeira, o usuário insere as informações de q_e e C_e e a temperatura que esses dados foram coletados, na segunda ele obtém os resultados da regressão linear e a última aba é uma calculadora que permite efetuar dimensionamento de sistemas de adsorção ou prever as condições no equilíbrio. A Figura 5 mostra a aba de boas-vindas e a Figura 6, a aba para preenchimento dos dados.

Figura 6- Aba Dados

DADOS

RESULTADOS

CALCULADORA



Figura 6 - Tabela de Dados

Insira os dados abaixo:

Ensaio:

Ce (g/L):

Qe (g/g):

1

2

3

4

5

25,86
13,45
9,84
5,76
2,22

0,15
0,09
0,08
0,05
0,02

Temperatura:

K

Na aba intitulada Resultados, o usuário encontra as constantes das isotermas de adsorção de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich e de Temkin, além do coeficiente de determinação (R^2) e um gráfico com o ajuste dos modelos aos dados experimentais (Figuras 7 e 8). O coeficiente de determinação foi calculado com a função de RQUAD para a tabela de R^2 e para informar a isoterma ideal utilizou-se da função PROCV.

Figura 7- Aba Resultados:

DADOS

RESULTADOS

CALCULADORA

Resultados:

Isoterma:

Langmuir	R ²
Freundlich	0,9400
Dubinin-Radushkevich	0,9653
Temkin	0,5333
	0,7665

Isoterma ideal:

Freundlich

$$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

$$q_e = K_F C_e^{1/n}$$

$$q_e = q_m \exp(-k \varepsilon^2)$$

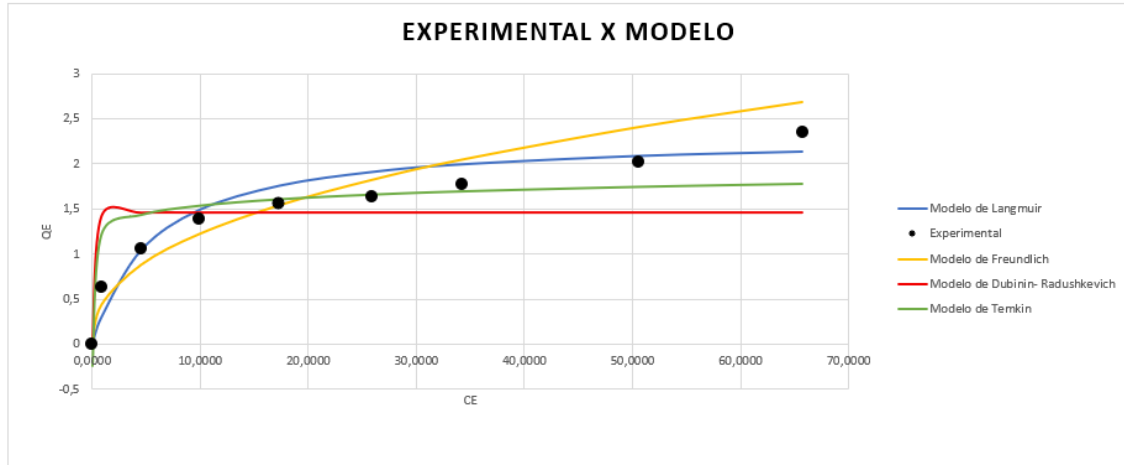
$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(a_T C_e)$$

Isoterma de Langmuir	Isoterma de Freundlich	Isoterma de Dubinin-Radushkevich	Isoterma de Temkin
Qmax: 2,3077	n: 2,4012	qm: 1,4629	b: 19285,3711
KL: 0,1834	KF: 0,4708	K: 7,46E-09	at: 15750,8319

EXPERIMENTAL X MODELO

Fonte: Própria

Figura 8 - Experimental x Modelo



Fonte: Própria

Na aba Calculadora utilizou-se caixas de combinação e caixa de seleção de controles de formulários para produzir a aba além de formatações condicionais e testes lógicos para garantir que o usuário seria capaz de fornecer as informações certas para os modelos. A aba Calculadora é mostrada na Figura 9.

Figura 9- Aba Calculadora

Fonte: Própria

Para produzir essa aba foi necessário realizar cálculos para isolar a incógnita da massa adsorvida (m) e a concentração no equilíbrio (C_e). Os cálculos para isolar a massa adsorvida (m) são mostrados abaixo:

Isoterma de adsorção Langmuir-

$$\frac{(C_0 - C_e)V}{m} = \frac{q_{max}K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (7.0)$$

$$m = \frac{(C_0 - C_e)V + K_L C_e (C_0 - C_e)V}{q_{max}K_L C_e} \quad (8.0)$$

Isoterma de adsorção Freundlich-

$$K_F C_e^{1/n} = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (9.0)$$

$$m = \frac{(C_0 - C_e)V}{K_F C_e^{1/n}} \quad (10.0)$$

Isoterma de adsorção Dubinin-Radushkevich-

$$q_m \exp(-K\varepsilon^2) = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (11.0)$$

$$m = \frac{(C_0 - C_e)V}{q_m \exp(-K\varepsilon^2)} \quad (12.0)$$

Isoterma de adsorção Temkin-

$$\frac{RT}{b} \ln(a_T C_e) = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (13.0)$$

$$m = \frac{(C_0 - C_e)V}{\frac{RT}{b} \ln(a_T C_e)} \quad (14.0)$$

Onde q_e é a quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente (mg.g^{-1}), $q_{\max}$ é a capacidade máxima de adsorção (mg.g^{-1}), K_L é a constante de interação adsorbato/adsorvente (L.mg^{-1}), C_e é a concentração do adsorbato no equilíbrio (mg/L), m é a massa de adsorvente (g), C_0 é a concentração inicial (mg/L), V é o volume (L), $1/n$ é a constante relacionada à heterogeneidade da superfície, K_F é a constante de capacidade de adsorção de Freundlich ($\text{mg}^{1-(1/n)} (\text{g}^{-1} \text{L}^{1/n})$), ε é o potencial de Polanyi, q_m é a capacidade máxima de adsorção teórica para a formação de uma monocamada (mol g^{-1}), k é a constante associada à energia de adsorção, R é a constante universal dos gases representada pelo valor $8,314 \text{ J mol}^{-1}$, T é a temperatura em Kelvin, b é a constante de Temkin em relação ao calor de sorção e a_T é a constante de isoterma de Temkin.

Os cálculos para determinação da concentração no equilíbrio envolvem o fornecimento da massa de adsorvente e a concentração inicial. Rearranjando a isoterma de Langmuir, encontra-se a equação quadrática da Eq. (15.0).

$$-\frac{V}{m} K_L C_e^2 + \left(-\frac{V}{m} + \frac{K_L C_0 V}{m} - q_{\max} K_L \right) C_e + \frac{C_0 V}{m} = 0 \quad (15.0)$$

Utilizou-se a fórmula de Baskara para isolar o C_e . A raiz que não forneceu resultados negativos foi utilizada para o cálculo de C_e (Eq. 16.0).

$$C_e = \frac{-\left(-\frac{V}{m} + \frac{K_L C_0 V}{m} - q_{\max} K_L\right) - \sqrt{\left(-\frac{V}{m} + \frac{K_L C_0 V}{m} - q_{\max} K_L\right)^2 - 4\left(-\frac{V}{m} K_L\right)\left(\frac{C_0 V}{m}\right)}}{2\left(-\frac{V}{m} K_L\right)} \quad (16.0)$$

Para os modelos de Freundlich, Dubinin-Radushkevich e Temkin foi necessário aplicar um método numérico, visto que não era possível isolar o valor de C_e diretamente das isotermas. Para este fim, utilizou-se o método de Newton, que de forma geral é representado na Eq. (17.0).

$$C_e^{i+1} = C_e^i - \frac{f(C_e^i)}{f'(C_e^i)} \quad (17.0)$$

As expressões para f e f' derivadas das isotermas são apresentadas nas equações a seguir. A Eq. (17.0) foi implementada na planilha de modo a ter 20 iterações, que depois de diversos testes pareceu ser um número adequado de iterações para convergência de C_e . A planilha ainda testa se houve convergência para avisar o usuário da necessidade de uma estimativa inicial melhor para C_e .

Isoterma de adsorção Freundlich

$$f = \frac{m}{V} K_F C_e^{1/n} - C_0 + C_e \quad (18.0)$$

$$f' = \frac{m}{V} K_F \frac{1}{n} C_e^{(1/n-1)} + 1 \quad (19.0)$$

Isoterma de adsorção Dubinin-Radushkevich

$$f = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} - q_m \exp(-K\varepsilon^2) \quad (20.0)$$

$$f' = -\frac{V}{m} - q_m \exp(-K\varepsilon^2) (-K2\varepsilon) RT \left(\frac{1}{1 + \frac{1}{C_e}} \right) (-1) \frac{1}{C_e^2} \quad (21.0)$$

Isoterma de adsorção Temkin

$$f = \frac{RT}{b} \ln(a_T C_e) + \frac{C_e V}{m} - \frac{C_0 V}{m} \quad (22.0)$$

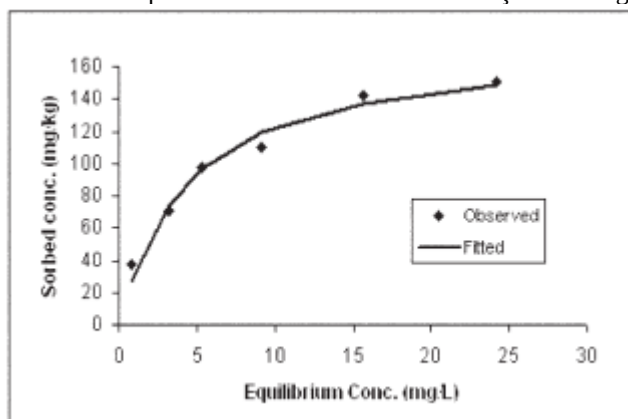
$$f' = \frac{RT}{b} \ln(a_T C_e) \frac{1}{a_T C_e} + \frac{V}{m} \quad (23.0)$$

Onde q_e é a quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), $q_{\max}$ é a capacidade máxima de adsorção ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), K_L é a constante de interação adsorbato/adsorvente ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$), C_e é a concentração do adsorbato no equilíbrio (mg/L), m é a massa de adsorvente (g), C_0 é a concentração inicial (mg/L), V é o volume (L), $1/n$ é a constante relacionada à heterogeneidade da superfície, K_F é a constante de capacidade de adsorção de Freundlich ($\text{mg}^{1-(1/n)} (\text{g}^{-1}) \text{L}^{1/n}$), ε é o potencial de Polanyi, q_m é a capacidade máxima de adsorção teórica para a formação de uma monocamada (mol g^{-1}), k é a constante associada à energia de adsorção, R é a constante universal dos gases representada pelo valor $8,314 \text{ J mol}^{-1}$, T é a temperatura em Kelvin, b é a constante de Temkin em relação ao calor de sorção e a_T é a constante de isoterma de Temkin.

Após os a implementação das equações, pode-se realizar a validação da planilha para checar se os valores gerados pela planilha se encontram corretos através de comparação entre resultados da literatura e resultados da planilha. Todos os dados extraídos de gráficos foram obtidos com auxílio do site WebPlotDigitizer (<https://apps.automeris.io/wpd/>).

A isoterma de adsorção de Langmuir foi validada a partir do estudo do Bolster & Hornberger (2007) que trabalhou o uso de equações linearizadas de Langmuir. Obteve-se os dados mostrados na Figura 10 e comparou-se os resultados da literatura com os resultados da planilha.

Figura 10- Dados experimentais de isoterma de adsorção de Langmuir



Fonte: BOLSTER & HORNBERGER (2007)

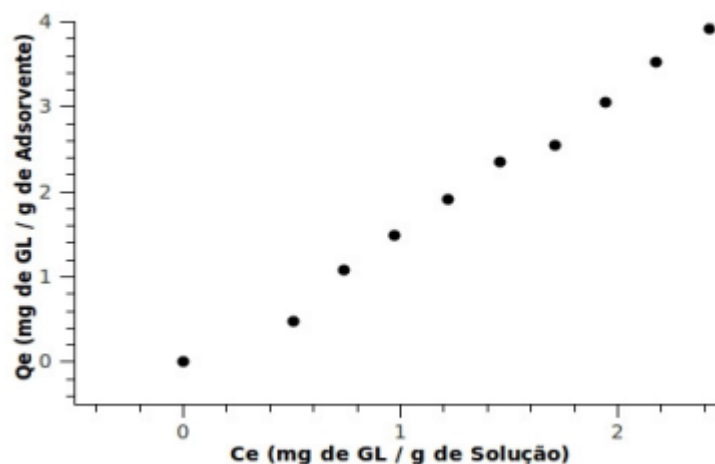
Tabela 1- Literatura x Planilha para isoterma de adsorção de Langmuir

Parâmetro	Literatura	Planilha
$Q_{\max}$	174,5 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	176,5247 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)
K_L	0,244 ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$)	0,2267 ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$)
R^2	0,977	0,9796

Fonte: BOLSTER & HORNBERGER (2007) e própria.

Para a isoterma de adsorção de Freundlich utilizou-se o estudo de Aguiar (2013) que estudou a purificação de biodiesel por adsorção onde foi obtido dados experimentais da adsorção de glicerol através de carvão ativado de ossos bovinos modificado com ácido nítrico. A partir dos dados colhidos desse gráfico pode-se comparar os resultados da literatura com os resultados da planilha utilizando os mesmos dados experimentais.

Figura 11- Dados experimentais da adsorção de glicerol através de carvão ativado de ossos bovinos modificado com ácido nítrico



Fonte: AGUIAR (2013)

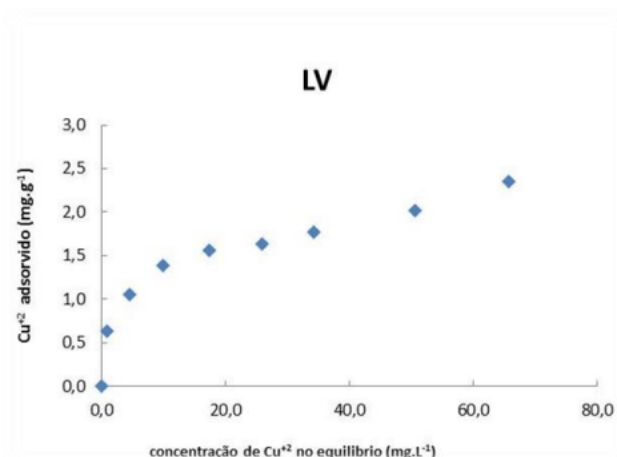
Tabela 2- Literatura x Planilha para isoterma de adsorção de Freundlich

Parâmetro	Literatura	Planilha
n	0,8956	0,8306
K_F	1,4678 ((mg g ⁻¹)(L mg ⁻¹))	1,4561 ((mg g ⁻¹)(L mg ⁻¹))
R ²	0,9899	0,9761

Fonte: AGUIAR (2013) e própria.

Para a validação da isoterma de adsorção de Dubinin- Radushkevich utilizou-se a publicação de Lima (2013) onde estudou sobre Isotermas de adsorção no estudo do comportamento de cobre e chumbo em solos originais e tratados para remoção de matéria orgânica. Obteve-se os dados experimentais referentes a adsorção do cobre pelo solo Latossolo Vermelho (LV) e comparou-se com a planilha.

Figura 12- Dados experimentais do comportamento do cobre adsorvido pelo solo Latossolo Vermelho (LV)



Fonte: LIMA (2013)

Tabela 3- Literatura x Planilha para isoterma de adsorção de Dubinin- Radushkevich

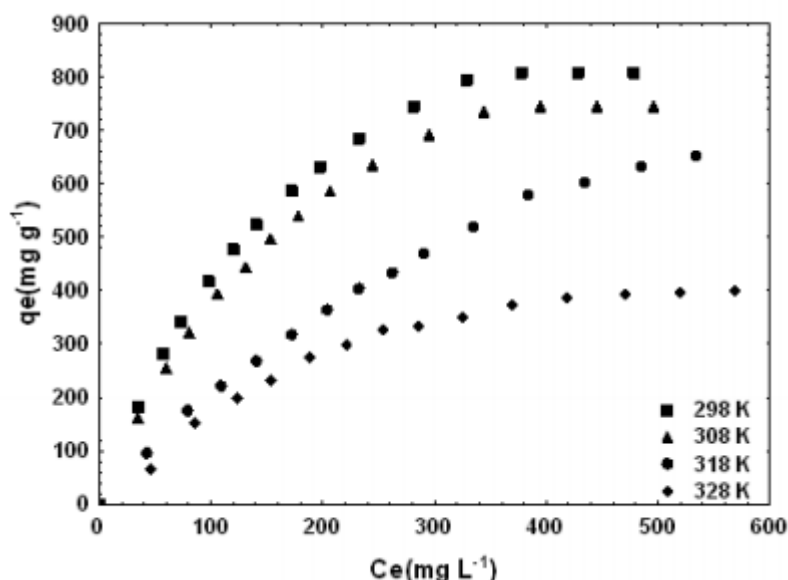
Parâmetro	Literatura	Planilha
-----------	------------	----------

qm	1,9 mg g ⁻¹	1,4629 mg g ⁻¹
E	14,29 KJ.mol ⁻¹	37,41 KJ.mol ⁻¹
R ²	0,577	0,5333

Fonte: LIMA (2013) e própria.

Dotto (2010) estudou a adsorção de corantes alimentícios pelo biopolímero quitosana onde foi obtido o gráfico a seguir pela adsorção do corante azul brilhante. Utilizou-se esses dados experimentais para validar a isoterma de adsorção de Temkin.

Figura 13- Dados experimentais para a adsorção do corante azul brilhante pelo biopolímero quitosana



Fonte: DOTTO (2010)

Utilizou-se os valores obtidos na temperatura de 298 K e comparou-se os resultados da literatura com os resultados da planilha.

Tabela 4- Literatura x Planilha para a isoterma de adsorção de Temkin

Parâmetro	Literatura	Planilha
a _T	0,05 (L mg ⁻¹)	0,0567 (L mg ⁻¹)
RT/b	263,5	260,2491
R ²	0,98	0,9878

Fonte: DOTTO (2010) e própria

Com as comparações realizadas acima notou-se que a planilha com os cálculos das isotermas de adsorção responderam bem às comparações, encontrando valores na planilha bem próximos aos das publicações. Sendo assim a planilha foi validada e se encontra pronta para uso. Ressaltando que a pequena variação encontrada nos resultados da planilha em relação a literatura se deve ao fato de que os valores utilizados para abastecer a planilha são valores aproximados aos encontrados nos gráficos de Ce versus Qe das publicações, já que para obter os valores dos gráficos foi necessário utilizar o WebPlotDigitizer para extração de dados. Para a isoterma de Langmuir como existem quatro formas diferentes de linearização houve a necessidade de procurar uma publicação que utilizasse a mesma forma de linearização que a implementada na planilha, ou seja, forma Linearizada I (Hanes-Woolf) para que não houvesse uma comparação errônea.

5. CONCLUSÃO

A partir da comparação dos resultados fornecidos da planilha com os resultados fornecidos das publicações da literatura pode-se observar que as isotermas de adsorção obtiveram resultados satisfatórios, portanto a planilha foi considerada validada. O objetivo de tornar a planilha acessível a todos, sendo ela dinâmica, simples e intuitiva se tornou concreto ao utilizar os recursos oferecidos pelo software Microsoft Excel. Com a planilha de cálculo “Adsorxcel” os usuários receberão resultados referentes as isotermas de adsorção como os valores das constantes e o melhor modelo de isoterma de adsorção em relação aos dados fornecidos.

Já na calculadora o usuário poderá utiliza-la para efetuar estimativas das condições no equilíbrio ou para dimensionar a massa de adsorvente. As condições no equilíbrio envolvem o uso de métodos numéricos, o que é um limitante para diversas pessoas que têm dificuldades para implementar esses cálculos em software de simulação ou linguagem de programação.

De modo geral, a planilha Adsorxcel uma facilitadora de cálculos de adsorção, tanto para fins acadêmicos como para fins de prática de engenharia.

6. AGRADECIMENTOS

Ao professor Filipe Alves Coelho pela paciência na orientação, pela dedicação em ajudar, transferência de conhecimento e incentivo fazendo com que a conclusão desse trabalho se torna- se possível. E também a nossa família que acreditou em nós até o fim e nunca deixou de nos incentivar.

7. REFERÊNCIAS

Aguiar, D. R. (27 de Março de 2013). Purificação de biodiesel por adsorção. *Dissertação*. Maringá, Paraná, Brasil.

Ayawei, N., Ebelegi, A. N., & Wankasi, D. (2017). Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms. *Hindawi Journal of Chemistry*, 11.

Bolster, C. H., & Hornberger, G. M. (2007). On the Use of Linearized Langmuir Equations. *NUTRIENT MANAGEMENT & SOIL & PLANT ANALYSIS*, pp. 1796-1806.

Dotto, G. L. (2010). Adsorção de corantes alimentícios pelo biopolímero. *Dissertação*. Rio Grande do Sul, Brasil.

Febrianto, J., Kosasih, A. N., Sunarso, J., Ju, Y.-H., Indraswati, N., & Ismadji, S. (2009). Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent:. *Journal of Hazardous Materials*, 616-645.

Foo, K. Y., & Hameed, B. H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, 2-10.

Ho, Y. S., & McKay, G. (1999). A kinetic study of dye sorption by biosorbent. *Resources, Conservation and Recycling*, 171-193.

Hottes, S., & Felix, S. (26 de Outubro de 2015). *[I SSEQ] EMSO – UM SOFTWARE PARA MODELAGEM, SIMULAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DE PROCESSOS*. Fonte: Beta EQ: <https://betaeq.com.br/index.php/2015/10/26/i-sseq-emso-um-software-para-modelagem-simulacao-e-otimizacao-de-processos/>

Itodo, A. U., Itodo, H. U., & Gafar, M. K. (2010). Estimation of Specific Surface Area using Langmuir Isotherm Method. *J. Appl. Sci. Environ. Manage*, 141-145.

Langmuir, I. (1916). The dissociation of hydrogen into atoms. III. The mechanism of the reation. *American Chemical Journal*, 12.

Lima, L. C. (2013). Isotermas de adsorção no estudo do comportamento de cobre e chumbo em solos originais e tratados para. *Dissertação*. Brasília, Brasil.

Matos, S. P. (2015). *Operações unitárias: fundamentos, transformações e aplicações dos fenômenos físicos e químicos*. São Paulo: Editora Érica Ltda.

Morelli, F. (16 de junho de 2015). *Adsorção*. Fonte: betaeq.com.br: <http://betaeq.blogspot.com/2015/06/adsorcao.html>

Nascimento, R. F., de Lima, A. C., Vidal, C. B., Melo, D. d., & Raulino, G. S. (2014). *Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais*. Fortaleza: Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará (UFC).

Penha, F. G. (Fevereiro de 1997). Cinética de adsorção do etil xantato de potássio sobre pirita. *Dissertação*. Florianópolis, Santa Catarina, Brasil.