

Mestrado Integrado em Engenharia Química

Adsorção de Atenolol em carvão activado, nanofibras e nanotubos de carbono

Tese de Mestrado

Desenvolvida no âmbito da disciplina de

Projecto de Desenvolvimento em Instituição Estrangeira

Ana Isabel Ventura Fernandes Pires

Universidad Complutense de Madrid - Facultad de Ciencias Químicas



Departamento de Engenharia Química

Avaliador na FEUP: Rui Boaventura

Orientador na instituição estrangeira: Juan García Rodríguez e María Mestanza

Julho de 2009

Agradecimentos

Neste projecto, muitas foram as pessoas que contribuíram para que este tivesse sucesso.

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer a María Mestanza que me ajudou muito durante o desenvolvimento do projecto, mostrando-se sempre disponível em todas as ocasiões.

Queria agradecer também ao professor Juan García Rodríguez por todo o apoio que me deu durante estes cinco meses e a todas as pessoas que trabalham no Departamento de Engenharia Química que sempre se mostraram dispostas a ajudar.

Queria agradecer também ao Tiago, por estes cinco meses fantásticos onde partilhou tudo comigo.

Finalmente, queria agradecer especialmente à minha mãe e a toda a minha família que tornaram possível o sonho de fazer Erasmus.

Resumo

No âmbito da disciplina de Projecto de Desenvolvimento estudou-se a adsorção de um composto farmacêutico, Atenolol, em soluções aquosas sobre diferentes adsorventes: nanofibras de carbono, nanotubos de carbono e carvão activado.

Para este estudo variaram-se as condições experimentais: pH, temperatura e quantidade de adsorvente. Determinaram-se isotérmicas de equilíbrio de adsorção para os três adsorventes e a cinética do processo para o carvão activado.

As experiências demonstram que para alcançar o equilíbrio com o adsorvente nanotubos de carbono são apenas necessários 30 minutos, para as nanofibras de carbono 180 minutos e para o carvão activado aproximadamente 2000 minutos. A capacidade de adsorção máxima das nanofibras de carbono é 27 mg/g, dos nanotubos de carbono 24 mg/g e do carvão activado 130 mg/g, o que demonstra que o adsorvente que tem maior capacidade de adsorção é o carvão activado.

Os valores negativos de entalpia indicam que o processo de adsorção de Atenolol é exotérmico.

A adsorção de Atenolol sobre o adsorvente carvão activado é um processo limitado pela difusão interna, pelo que se pode dizer que a influência de agitação externa é desprezável. O processo segue uma cinética de pseudo 2ª ordem.

Palavras-Chave (Tema): Adsorção; Atenolol; Carvão activado; Nanofibras de carbono; Nanotubos de carbono.

Abstract

In the area of the subject of Development Project the adsorption of aqueous solutions of a pharmaceutical compound, the Atenolol, on different adsorbents is studied: carbon nanofibers, carbon nanotubes and activated carbon.

For this study the experimental conditions were varied: pH, temperature and amount of adsorbent. The adsorption isotherms are determined for the three adsorbents and the kinetics of the process for activated carbon.

The experiments demonstrate that to equilibrium with the carbon nanotubes adsorbent are only required 30 minutes, for the carbon nanofibers 180 minutes and for activated carbon approximately 2000 minutes. The adsorption capacity of the carbon nanofibers is 27 mg/g, of the carbon nanotubes is 24 mg/g and of the activated carbon is 130 mg/g. This demonstrates that the activated carbon is the adsorbent that have higher adsorption capacity.

The negative value of the enthalpy change indicates that the adsorption is exothermic process.

The Atenolol adsorption on activated carbon is a process limited by internal diffusion and the influence of agitation external is negligible. The process follows a pseudo-second-order diffusion kinetics equation.

Keywords: Adsorption; Atenolol; Activated carbon; Carbon nanofibers; Carbon nanotubes

Índice

1	Introdução	1
2	Estado da Arte	2
2.1	Os produtos farmacêuticos como contaminantes de água	2
2.2	Processos de tratamento de águas residuais	4
2.2.1	Fundamentos de adsorção.....	4
2.3	Adsorvato - Atenolol.....	5
2.4	Materiais Adsorventes.....	7
2.4.1	Carvão Activado	7
2.4.2	Nanofibras de carbono	8
2.4.3	Nanotubos de carbono	8
3	Experimental	10
3.1	Materiais	10
3.2	Instalações e procedimento experimental	10
3.2.1	Caracterização dos adsorventes.....	10
3.2.2	Experiências de adsorção	11
4	Resultados e discussão	15
4.1	Caracterização dos sólidos	15
4.1.1	Caracterização da textura.....	15
4.1.2	Superfície química	17
4.2	Calibração	20
4.3	Capacidade de adsorção	21
4.4	Nanofibras de carbono	21
4.4.1	Determinação do tempo de equilíbrio	21
4.4.2	Influência do pH do meio	22
4.4.3	Isotérmicas de adsorção	23
4.5	Nanotubos de carbono	23
4.5.1	Determinação do tempo de equilíbrio	23

4.5.2	Influência do pH do meio	24
4.5.3	Isotérmica de adsorção	25
4.6	Carvão activado granular	26
4.6.1	Tempo de equilíbrio e influência do pH do meio	26
4.6.2	Isotérmicas de adsorção	27
4.6.3	Influência das limitações ao transporte	28
4.6.4	Cinética de adsorção	29
4.7	Modelos das isotérmicas de adsorção	39
4.7.1	Modelo de Freundlich	39
4.7.2	Modelo de Langmuir	40
4.7.3	Aplicação dos modelos aos dados experimentais	42
4.8	Comparação dos três adsorventes	46
4.9	Comparação da adsorção de Atenolol e Cafeína	47
5	Conclusão	48
6	Avaliação do trabalho realizado	49
6.1	Objectivos Realizados	49
6.2	Limitações e Trabalho Futuro	49
6.3	Apreciação final	49
7	Bibliografia	50
Apêndices		52
Apêndice A: Tempo de equilíbrio		52
Apêndice B: Influência do pH do meio		53
Apêndice C: Isotérmicas de adsorção		55
Apêndice D: Limitações ao transporte com GAC		58
Apêndice E: Capacidades de adsorção experimentais do GAC para todas as massas		61
Apêndice F: Parâmetros dos modelos cinéticos a pH 9		62
Apêndice G: Exemplo de cálculo dos modelos cinéticos		64

Índice de Figuras

Figura 1 - Fórmula molecular de Atenolol	6
Figura 2 - Espectrofotómetro SHIMADZU UV-2401 PC	12
Figura 3.a - Frascos de 25 mL	12
Figura 3. b - Agitador orbital termo regulável LABMATE	12
Figura 4.a - Frascos de 250 mL	14
Figura 4. b - Cestas de malha	14
Figura 5 - Banho de água	14
Figura 6 - Isotérmicas de N ₂ a 77K	15
Figura 7 - Imagem de SEM das NFC	16
Figura 8 - Imagem de SEM dos NTC	16
Figura 9 - Imagem de SEM do GAC	17
Figura 10 - Estudo termogravimétrico do GAC	17
Figura 11 - Estudo termogravimétrico das NFC	18
Figura 12 - Estudo termogravimétrico dos NTC	18
Figura 13 - Espectro de IR das NFC	19
Figura 14 - Espectro de IR dos NTC	19
Figura 15 - Espectro de IR do GAC	19
Figura 16 - Calibrado de Atenolol (concentração vs absorvância)	20
Figura 17 - Quantidade adsorvida de Atenolol em função do tempo para as NFC	21
Figura 18 - Quantidade de Atenolol adsorvida em função do pH do meio para as NFC	22
Figura 19 - Isotérmicas de equilíbrio a diferentes temperaturas para o adsorvente NFC	23
Figura 20 - Quantidade de Atenolol adsorvida em função do tempo para os NTC	24
Figura 21 - Quantidade de Atenolol adsorvida em função do pH do meio para os NTC	25
Figura 22 - Isotérmicas de equilíbrio a diferentes temperaturas para o adsorvente NTC	25
Figura 23 - Capacidade de adsorção em função do tempo com diferentes pHs para o GAC	26

Figura 24 - Isotérmicas de equilíbrio a diferentes temperaturas (GAC)	27
Figura 25 - Limitações difusionais	28
Figura 26 - Modelo cinético de pseudo 1ª ordem para diferentes temperaturas e uma massa de 0,05 g	33
Figura 27 - Modelo cinético de pseudo 1ª ordem só com os primeiros pontos para uma massa de 0,05 g	34
Figura 28 - Modelo cinético de pseudo 2ª ordem para diferentes temperaturas e uma massa de 0,05 g	35
Figura 29 - Modelo cinético de Bangham para diferentes temperaturas e uma massa de 0,05 g	36
Figura 30 - Modelo cinético de difusão intrapartícula para diferentes temperaturas e uma massa de 0,05 g	36
Figura 31 - Modelo cinético de difusão intrapartícula por ramos	37
Figura 32 - Modelo de Freundlich para as NFC	42
Figura 33 - Modelo de Langmuir para as NFC	42
Figura 34 - Modelo de Freundlich para os NTC	44
Figura 35 - Modelo de Langmuir para os NTC	44
Figura 36 - Modelo de Freundlich para o GAC	45
Figura 37 - Modelo de Langmuir para o GAC	45
Figura 38 - Comparação dos três adsorventes	47
Figura 39 - Comparação de Atenolol com a Cafeína	47
Figura C.3.1 - Capacidade de adsorção frente ao tempo para diferentes massas a T=30°C	56
Figura C.3.2 - Capacidade de adsorção frente ao tempo para diferentes massas a T=40°C	57
Figura C.3.3 - Capacidade de adsorção frente ao tempo para diferentes massas a T=65°C	57
Figura D.2.1 - Modelo cinético de pseudo 2ª ordem para o diâmetro de partícula de 0,500-0,589 mm	59

Figura D.2.2 - Modelo cinético de pseudo 2 ^a ordem para o diâmetro de partícula de 0,589-1,000 mm	60
Figura D.2.3 - Modelo cinético de pseudo 2 ^a ordem para o diâmetro de partícula de 1,000-1,190 mm	60
Figura G.1 - Modelo cinético de pseudo 1 ^a ordem para T=30°C, pH=9 e massa de 0,05 g	64
Figura G.2 - Modelo cinético de pseudo 2 ^a ordem para T=30°C, pH=9 e massa de 0,05 g	65
Figura G.3 - Modelo cinético de Bangham para T=30°C, pH=9 e massa de 0,05 g	65
Figura G.4 - Modelo cinético de difusão intrapartícula para T=30°C, pH=9 e massa de 0,05 g	65

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Grupos terapêuticos, exemplos de produtos farmacêuticos e indicadores de risco	2
Tabela 2 - Propriedades de Atenolol	6
Tabela 3 - Propriedades dos adsorventes	16
Tabela 4 - Pontos isoelétricos dos três adsorventes	20
Tabela 5 - Parâmetros dos modelos cinéticos para T=30°C e pH 9	32
Tabela 6 - Coeficientes de correlação das Figuras 26 e 27	34
Tabela 7 - Comparação da capacidade de adsorção calculada para os modelos cinéticos de 1ª e 2ª ordem e os valores experimentais para diferentes temperaturas e uma massa de 0,05 g	35
Tabela 8 - Coeficientes de correlação das Figuras 30 e 31	37
Tabela 9 - Parâmetros do modelo cinético de pseudo 2ª ordem para diferentes valores de pH	38
Tabela 10 - Parâmetros do modelo cinético de pseudo 2ª ordem para diferentes diâmetros	39
Tabela 11 - Parâmetros R_L que indicam a forma da adsorção	41
Tabela 12 - Parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich para as NFC	43
Tabela 13 - Valores de entalpia e entropia para as NFC	43
Tabela 14 - Parâmetros de os modelos de Langmuir e Freundlich para os NTC	44
Tabela 15 - Valores de entalpia e entropia para os NTC	45
Tabela 16 - Parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich para o GAC	46
Tabela 17 - Valores de entalpia e entropia para o GAC	46
Tabela A.1.1 - Valores de tempo, concentração e capacidade de adsorção para as NFC e os NTC	52
Tabela B.1.1 - Valores de pH, concentração e capacidade de adsorção para NFC e NTC	53
Tabela B.2.1 - Valores de pH, concentrações e capacidade de adsorção para GAC	54

Tabela C.1.1 - Valores obtidos para as isotérmicas de adsorção para NFC	55
Tabela C.2.1 - Valores obtidos para as isotérmicas de adsorção para NTC	55
Tabela C.3.1 - Valores obtidos para as isotérmicas de adsorção para GAC	56
Tabela D.1.1 - Valores de concentração, de capacidade de adsorção e tempo para diferentes diâmetros	58
Tabela D.2.1 - Valores experimentais de concentração e capacidade de adsorção e os valores de t/q para estudar o modelo de pseudo 2 ^a orden	59
Tabela E.1 - Capacidades de adsorção experimentais do GAC com todas as massas	61
Tabela F.1 - Parâmetros dos modelos cinéticos a pH 9 e T=40°C	62
Tabela F.2 - Parâmetros dos modelos cinéticos a pH 9 e T=65°C	63
Tabela G.1 - Cálculos para todos os modelos cinéticos para uma massa de 0,05 g, T=30°C e pH 9	64

Notação e Glossário

A	Factor de Arrhenius	
Abs	Absorvância	
C_0	Concentração inicial de Atenolol	mg/L
C_e	Concentração em equilíbrio de Atenolol	mg/L
dp	Diâmetro de partícula	mm
E_a	Energia de activação	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
k_1	Constante de velocidade do modelo de pseudo 1ª ordem	min^{-1}
k_2	Constante de velocidade do modelo de pseudo 2ª ordem	$\text{g}\cdot\text{min}^{-1}\text{mg}^{-1}$
K_f	Constante de Freundlich	$\text{mg}/\text{g}\cdot(\text{L}/\text{mg})^{1/n}$
K_L	Constante de Langmuir	$\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$
k_p	Constante de velocidade do modelo de difusão intrapartícula	$\text{mg}/\text{g}\cdot\text{min}^{1/2}$
k_r	Constante de velocidade do modelo de Bangham	$\text{mg}/\text{g}\cdot\text{min}^{1/n}$
m	Massa de adsorvente	g
n	Factor de heterogeneidade	
q_e	Capacidade de adsorção	mg/g
$q_{\text{máx}}$	Capacidade máxima de adsorção	mg/g
R	Constante dos gases ideais	$8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$
R_L	Factor de separação	
T	Temperatura	$^{\circ}\text{C}$
t	Tempo	min
S_{BET}	Área BET	$\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$
S_{ext}	Área externa	$\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$
V	Volume	L
$V_{\text{microporos}}$	Volume de microporos	$\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$
ΔH^0	Entalpia de adsorção	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
ΔS^0	Entropia	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

Índices

0	Inicial
e	Equilíbrio

Lista de Siglas

FTIR	Infravermelho com Transformada de Fourier
IV	Infravermelho
SEM	Microscopia Electrónica de Varrimento
TG	Termogravimetris

1 Introdução

A presença e os potenciais efeitos adversos dos produtos farmacêuticos no ambiente aquático começaram a receber uma atenção crescente nos últimos anos. Este aumento é, em grande parte, resultado de uma série de trabalhos científicos publicados na década de 1990 onde se detectaram vestígios de produtos farmacêuticos em amostras ambientais, incluindo efluentes, águas superficiais e subterrâneas e até mesmo em água potável, principalmente em países da Europa. ⁽¹⁾

Existem processos de separação, como a coagulação e a filtração que reduzem a quantidade de matéria orgânica natural e microrganismos presentes na água mas, no entanto, demonstraram ser pouco eficazes na eliminação de produtos farmacêuticos. Assim, actualmente, os métodos mais eficientes para a eliminação destes produtos são: adsorção, oxidação e a separação por membranas.

A adsorção é uma técnica atractiva para a eliminação de uma grande gama de contaminantes na água, especialmente no âmbito de controlo da poluição do meio ambiente a grande escala e de purificação e recuperação ambiental. É uma operação de separação de componentes de uma mistura fluida por retenção de um deles num sólido poroso (adsorvente) que é controlada pelo transporte de matéria desde a fase fluida ao sólido.

Para que um processo de adsorção seja viável é necessário que o adsorvente utilizado tenha alta capacidade de adsorção, selectividade e longo tempo de vida.

O Atenolol é um composto farmacêutico que pertence ao grupo dos betabloqueantes, este grupo bloqueia os receptores beta que existem no coração, conseguindo diminuir a necessidade de oxigénio do coração, reduzir o ritmo cardíaco, diminuir a força de contracção do coração e reduzir a contracção dos vasos sanguíneos. ⁽²⁾

Este projecto teve como objectivo o estudo da adsorção, em soluções aquosas, de Atenolol com os seguintes adsorventes: nanofibras de carbono, nanotubos de carbono e carvão activado granular. Com este fim determinou-se o tempo de equilíbrio, o pH óptimo no qual a capacidade de adsorção é máxima e fizeram-se isotérmicas de equilíbrio a diferentes temperaturas (30°C, 40°C e 65°C). Ainda foi possível estudar a cinética de adsorção para o adsorvente GAC.

2 Estado da Arte

2.1 Os produtos farmacêuticos como contaminantes de água

Um dos problemas do meio ambiental mais importantes na actualidade é a escassez e o mau uso de um recurso natural tão importante como a água. A água é um elemento fundamental para a vida do homem, que se encontra em quantidades abundantes na natureza e que ocupa grandes extensões.⁽³⁾

Os produtos farmacêuticos são uma variada classe de compostos com diferentes propriedades e aplicações, são frequentemente agrupados em função da sua acção terapêutica; de acordo com este critério podem-se distinguir oito grupos que se apresentam na **Tabela 1**. Na tabela mencionada mostra-se um exemplo de cada grupo assim como um resumo dos factores que são motivo de preocupação (indicadores de risco).^(1,2)

Tabela 1 - Grupos terapêuticos, exemplos de produtos farmacêuticos e indicadores de risco^(1,2)

Grupo	Exemplo	Indicador de risco
Antinflamatórios e analgésicos	Ibuprofeno Diclofenaco Paracetamol	Largo prazo de prescrição; detectado no meio ambiente
Antibióticos	Sulfonamidas Tilosina Penicilinas	Detectado no meio ambiente; preocupações sobre a toxicidade
Betabloqueantes	Atenolol Propranolol	Largo prazo de prescrição; detectado no meio
Antiepilépticos	Carbamacepina Fenobarbital	Largo prazo de prescrição; persistente no meio ambiente
Reguladores de lípidos	Atorvastatina	Largo prazo de prescrição; facilmente detectado
Antidepressivos	Fluoxetina	Objecto de ensaios de toxicidade
Tratamentos hormonais	Pilulas anticonceptivas	Propriedades toxicológicas amplamente estudadas; facilmente detectado
Antihistamínicos	Ranitidina Famotidina	Comum; venda livre

Hoje em dia, há um grande problema em torno dos produtos farmacêuticos, já que na Europa, 4000 destes compostos, nocivos tanto para o homem como para os animais, são susceptíveis de chegar ao meio ambiente. A verdadeira consciencialização dos efeitos nocivos dos produtos farmacêuticos no meio ambiente reflecte-se na literatura a partir da década de 1990. É neste período onde se produz um incremento exponencial no número de estudos sobre esta classe de contaminantes na água. Este crescente interesse não está só relacionado com grande e crescente uso humano e animal, mas também com a melhoria das técnicas analíticas, que permitem a detecção de vestígios de substâncias em qualquer tipo de água. ⁽⁴⁾

Apesar da crescente consciencialização da presença de produtos farmacêuticos como contaminantes das águas, ainda é pouco o que se sabe acerca do seu comportamento e dos seus efeitos, depois da sua entrada no meio ambiente. Por isso, a *Food and Drug Administration* (FDA), nos Estados Unidos, e a *Agencia Europea de Medicamentos* (EMA), na União Europeia, formularam avaliações de risco ecológico dos produtos farmacêuticos, como critério para aprovar novos medicamentos. Assim, desta maneira, consegue-se avaliar a incerteza em torno do destino e dos efeitos dos produtos farmacêuticos quando entram no meio ambiente depois do seu uso terapêutico. ⁽⁵⁾

A grande maioria dos estudos sobre os produtos farmacêuticos na água refere-se à forma de analisar a sua presença assim como ao destino final das águas residuais que os contêm. Além disso, são numerosos os estudos que fazem ênfase ao aumento da eficácia dos processos de eliminação de ditos produtos nas águas residuais.

Como a maioria dos microcontaminantes orgânicos, a contaminação através de produtos farmacêuticos é de origem antropogénica e é libertada de maneira contínua nas águas residuais, ou directamente no meio ambiente, através da excreção humana e animal. Como alguns pesticidas e herbicidas, os compostos farmacêuticos são substâncias muito persistentes e bioacumuláveis no meio ambiente, principalmente nas águas superficiais e, às vezes, nas águas subterrâneas. ^(3,4)

Actualmente está demonstrado que a presença de fármacos nas águas residuais é importante, assim como que os processos de purificação convencionais só são capazes de eliminar uma parte muito pequena dos mesmos. Além disso prevê-se que a médio ou longo prazo podem chegar a produzir efeitos prejudiciais sobre a fauna aquática e sobre a saúde humana.

2.2 Processos de tratamento de águas residuais

A contaminação da água por microcontaminantes origina a degradação da sua qualidade, limitando o seu uso como fonte de abastecimento de água potável. Requerem-se, portanto, tratamentos como a oxidação, membranas ou adsorção para recuperar a sua qualidade. ⁽⁶⁾

Dos três processos mencionados, um dos mais utilizados para o tratamento de águas residuais no âmbito industrial é a adsorção.

2.2.1 Fundamentos de adsorção

A adsorção é uma técnica atractiva para a eliminação de uma grande gama de contaminantes na água, especialmente no âmbito de controlo da poluição do meio ambiente a grande escala, e de purificação e recuperação ambiental. ⁽⁷⁾

A adsorção depende da natureza e da estrutura do adsorvente, das propriedades físico-químicas do adsorvato e do ambiente no qual a adsorção tem lugar. O ambiente pode intervir modificando as propriedades físico-químicas do adsorvente, modificando a acessibilidade aos sítios de adsorção por revestimento da superfície externa do adsorvente ou introduzindo compostos susceptíveis de entrar em competição com a molécula cuja eliminação se pretende. ⁽⁶⁾

Os factores que mais influenciam um processo de adsorção são os seguintes:

- Temperatura: em geral, com o aumento da temperatura diminui a capacidade de adsorção.
- Natureza do soluto: por exemplo, as substâncias orgânicas (não polares, de baixa solubilidade em água) são aquelas que melhor adsorvem sobre o carvão activado.
- pH: o efeito do pH na dissolução do adsorvato é um factor muito importante. As espécies ácidas adsorvem-se melhor a pHs baixos, enquanto que as espécies básicas são melhor adsorvidas a pHs altos.

A adsorção implica a transferência de uma molécula desde uma fase fluida até uma fase sólida, de maneira que obedece às leis de equilíbrio entre ambas as fases. De um ponto de vista cinético a adsorção de um soluto efectua-se segundo uma sucessão de quatro etapas:

1. Transferência de soluto desde o seio da fase fluida até ao filme líquido que rodeia o adsorvente. Esta transferência faz-se por difusão e/ou convecção.
2. Transferência do soluto através do filme líquido até à superfície do adsorvente.
3. Difusão do soluto no sólido. Esta difusão pode-se fazer em estado livre (no líquido intraparticular) ou em estado combinado (de um sítio de adsorção a outro adjacente).
4. Adsorção propriamente dita. Este é o fenómeno com energia mais reduzida, e caracteriza-se por interacções soluto-adsorvente, que podem ser de dois tipos: adsorção física (fisissorção) e adsorção química (quimissorção).⁽⁶⁾

A adsorção física baseia-se em forças intermoleculares fracas (Van der Waals ou electrostáticas), enquanto que a adsorção química baseia-se em interacções de natureza covalente.^(6,8) Mesmo assim, a adsorção física diferencia-se da adsorção química pelo que se segue:

1. Não implica o intercâmbio ou transferência de electrões e, portanto, as espécies interaccionam de maneira individual com o adsorvente.
2. Não é específica; as moléculas adsorvidas têm liberdade para cobrir a totalidade da superfície.
3. O calor da adsorção física é baixo em comparação com a adsorção química; contudo, em geral, este parâmetro não é um critério definido para distinguir entre adsorção física e química.⁽⁸⁾

2.3 Adsorvato - Atenolol

O Atenolol, cujo nome sistemático é: 2-[4-(2-Hidroxi-3-isopropilaminopropoxi)fenil] acetamida⁽⁹⁾, é um produto farmacêutico pertencente ao grupo dos betabloqueantes. Este grupo de fármacos bloqueia os receptores beta que existem no coração, conseguindo diminuir a necessidade de oxigénio, assim como reduzir a contracção dos vasos sanguíneos.⁽³⁾ Estes fármacos, que são compostos químicos aromáticos com grupos multifuncionais e baixa pressão de vapor, são solúveis em água e facilmente ionizáveis.⁽¹⁰⁾

Uma característica deste grupo de moléculas é que são facilmente metabolizadas pelo ser humano e são excretadas como compostos matrizes (90-95%). Por isso, apesar da sua solubilidade em água ser relativamente elevada, encontram-se nas águas residuais em quantidades significativas. ⁽¹¹⁾

O Atenolol foi descoberto em 1976 e foi desenvolvido para substituir o propranolol no tratamento da hipertensão. Na **Figura 1** encontra-se apresentada a sua estrutura molecular e na **Tabela 2** mostram-se algumas das suas propriedades.

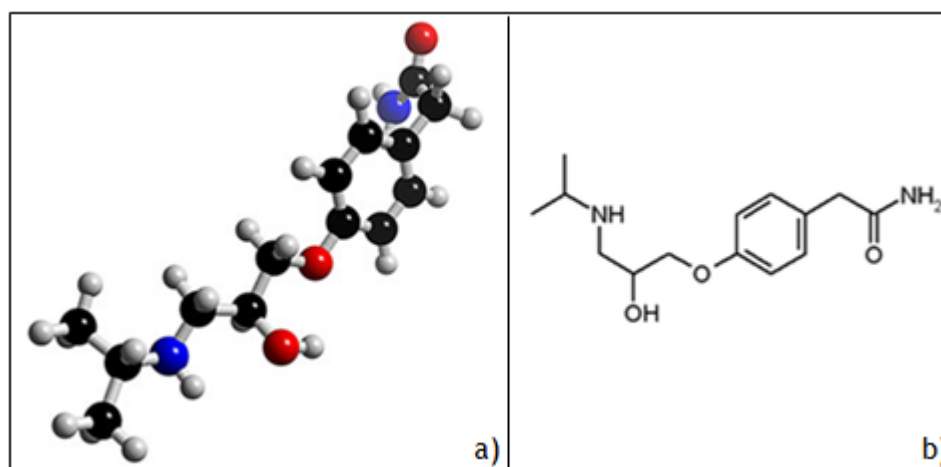


Figura 1 - Formula molecular do Atenolol⁽¹²⁾. a) Aspecto tridimensional. b) Estrutura do Atenolol

Tabela 2 - Propriedades do Atenolol^{(9),(12),(13)}

Propriedades	Atenolol
Fórmula Química	C ₁₄ H ₂₂ N ₂ O ₃
Massa molecular (g/mol)	266,3
Concentração típica média em efluentes de ETAR (µg/L)	0,1
Concentração máxima permitida (µg/L)	0,3-0,4
Temperatura de Fusão (°C)	152 - 154
Aparência	Pó branco sem cheiro
Solubilidade em água (g/L)	26,5 (a 37°C)
Polaridade: pK _{ow}	0,23
Acidez: pK _a	9,6

2.4 Materiais Adsorventes

Um adsorvente é uma substância, geralmente de carácter poroso e com uma elevada área superficial, que pode reter substâncias na sua superfície devido a distintas forças intermoleculares. Para que um processo de adsorção seja viável, é necessário um adsorvente com alta capacidade, selectividade e longo tempo de vida. Além disso, deve oferecer pouca resistência à transferência de matéria e ser facilmente regenerável. Na indústria usam-se grandes quantidades de adsorventes sendo os mais utilizados os carvões activados, as aluminas e os zeólitos. Os adsorventes podem-se classificar segundo um factor controlante da separação que produzem.

Num processo de adsorção a separação pode ser controlada pelo equilíbrio ou pela cinética. Quando a separação é controlada pelo equilíbrio, o adsorvente apresenta mais afinidade por um dos adsorvatos. Ao contrário, quando a separação é controlada pela cinética, a diferença entre as velocidades de difusão dos adsorvatos nos poros, faz com que um de eles se retenha mais num sólido que noutro. Em algumas ocasiões, a diferença entre as velocidades de adsorção é tão elevada que a espécie que é mais lentamente difundida fica totalmente excluída do adsorvente, o que faz com que o processo seja mais eficaz.

Neste trabalho utilizaram-se como adsorventes carvão activado, nanofibras de carbono e nanotubos de carbono de modo a verificar-se qual deles retém mais quantidade de Atenolol.

2.4.1 Carvão Activado

O método mais utilizado no tratamento de águas residuais é a adsorção na superfície do carvão activado (GAC). O carvão activado pode ser utilizado para eliminar eficazmente diferentes pesticidas, produtos farmacêuticos e compostos farmacêuticos de estrogénio das correntes de água. ⁽¹⁴⁾ Os primeiros estudos sobre a aplicação do carvão activado no tratamento de águas residuais remontam a 1935; na década dos anos 50 já se utilizava este adsorvente para o tratamento de efluentes industriais procedentes do fabrico de pesticidas e, em 1960 começa a considerar-se de interesse a sua possível aplicação no tratamento de águas residuais urbanas. ⁽¹⁵⁾

Os carvões activados contêm compostos inorgânicos devido ao material de partida e aos aditivos utilizados durante a sua fabricação. Têm um conteúdo em hidrogénio entre 0,6 e 2,2% em peso, de compostos de enxofre entre 0,04 e 0,62% em peso e entre 0,38 e 0,62% em peso de azoto. O elemento que predomina no carvão activado é o carbono, estruturado de

forma análoga que na grafite. No entanto, o tamanho dos microcristais é cem vezes mais pequeno que na grafite e as lâminas de carbono estão estruturadas de forma irregular. Esta microestrutura tão desordenada deixa entre as lâminas uns espaços vazios em forma de renda de dimensões moleculares, denominadas de microporos. Por outro lado, o carvão activado caracteriza-se por ter uma estrutura ramificada, onde os microporos (com tamanho inferior a 2 nm), os mesoporos (com tamanho compreendido entre 2 a 50 nm) e os macroporos estão ligados. ⁽¹⁶⁾

Outra propriedade importante do carvão activado é a sua resistência a abrasão (dureza), que para a maioria dos carvões está compreendida entre 70 e 80%. Relativamente à sua porosidade, o tamanho médio dos poros está compreendido entre 10 Å e 0,01 cm. ⁽¹⁷⁾

2.4.2 Nanofibras de carbono

As nanofibras de carbono (NFC) e os nanotubos de carbono (NTC) despertaram um enorme interesse na última década devido às suas possíveis aplicações, nomeadamente devido às suas vantajosas propriedades mecânicas e químicas. ⁽¹⁸⁾

As NFC são materiais de grafite que se podem preparar através da decomposição catalítica de hidrocarbonetos por pequenas partículas metálicas, normalmente de Ni. Produzem-se em maior escala e com menor custo que os NTC.

Apesar do seu baixo custo, as NFC têm alta condutividade térmica, boa resistência mecânica, grande área superficial e uma grande estabilidade química. Estas propriedades fazem deles excelentes candidatos para a obtenção de materiais avançados que podem ter grande aplicação, por exemplo, no nano reforço de materiais poliméricos, como suportes de catalisadores, na detecção de compostos químicos/bioquímicos, em implantes neurológicos e ortopédicos e como ânodo nas baterias de lítio. As aplicações das NFC podem ser ampliadas devido à possível união química dos diferentes grupos da capa exterior das fibras de carbono. ⁽¹⁸⁾

2.4.3 Nanotubos de carbono

A primeira referência acerca dos NTC, como um novo membro na família de compostos de carbono é de 1991. Os NTC podem-se considerar como sendo cilindros ocos de microcristais

de grafite: podem ser tanto de parede simples como de paredes múltiplas, dependendo da quantidade de capas. A sua estrutura oca e as suas notáveis propriedades electrónicas, mecânicas e químicas deram lugar a investigações interdisciplinares, tais como o armazenamento de hidrogénio, a quântica de nanocabos, a obtenção de suportes de catalisadores ou a fabricação de sensores químicos.

Em 2001, Long e Yang, mostraram pela primeira vez, que os NTC podem ser mais eficazes que o carvão activado para a eliminação de dioxinas. Posteriormente, Wang e Wei comprovaram que estes adsorventes têm um grande potencial para aplicações relacionadas com a protecção do meio ambiente. ⁽¹⁹⁾

Os NTC despertaram uma grande atenção nos investigadores no que diz respeito à sua aplicação como um novo tipo de adsorvente. Assim mesmo, são uma alternativa atractiva para a eliminação de contaminantes inorgânicos e orgânicos da água porque têm uma grande área específica, uma superfície reduzida e uma estrutura oca com capas. ^(20,21)

3 Experimental

3.1 Materiais

Neste trabalho utilizaram-se como adsorventes carvão activado granular F-400, nanofibras de carbono GANG 1 (Grupo Antolín), nanotubos de carbono (Chemiron) (pureza >90%). Usou-se Atenolol CAS 29122-68-7 SIGMA, ácido clorídrico (HCl) 37% e hidróxido de sódio (NaOH) SDS CAS 497.19.8 (pureza 99,5%).

A água usada em todos os ensaios é água pura de qualidade Milli-Q.

3.2 Instalações e procedimento experimental

3.2.1 Caracterização dos adsorventes

Para caracterizar os adsorventes é necessário caracterizar a sua estrutura e a sua superfície química.

Textura

- Isotérmica de adsorção de N₂ a 77K: Com o objectivo de caracterizar a textura do material utilizado como adsorvente realizaram-se isotérmicas de adsorção de N₂ a 77K. Os ensaios foram realizados num analisador automático (Micrometrics ASAP 2010) controlado por um sistema de aquisição de dados.
- SEM: Esta técnica de caracterização baseia-se no uso de electrões, em vez de luz, para formar uma imagem, o que permite alcançar uma grande profundidade de campo e uma alta resolução. As amostras preparam-se dispersando uma pequena quantidade de sólido em acetona e depositando um par de gotas num porta amostras de latão. Para se poder submeter a amostra a esta técnica é necessário que a amostra seja condutora. Por ter uma condutividade eléctrica excessivamente baixa e para se obter uma boa resolução, a amostra foi submetida a um processo de metalização com banho de ouro. No microscópio electrónico a amostra, coberta de ouro, é varrida com electrões que são enviados por um canhão. Da interacção de estes electrões com os

átomos das amostras, surgem sinais que são captados por um detector, que ao serem tratadas permitem obter figuras a três dimensões, que são projectadas no monitor. Assim, obtém-se informação sobre a morfologia da superfície em zonas distintas da amostra e é possível determinar parâmetros como o diâmetro médio da partícula.

Superfície química:

- **Ponto isoelétrico:** Para determinar o ponto isoelétrico pesa-se 1g de adsorvente e adicionam-se 20 mL de água destilada livre de CO₂ numa garrafa de plástico fechada. Mede-se o pH a tempo zero e colocou-se em agitação durante um ou dois dias até que estabilizem. O pH corresponde ao ponto isoelétrico da amostra. Para assegurar a fiabilidade dos resultados comprova-se com um segundo método. Para isso colocam-se quatro *Erlenmeyer* com adsorvente e 50 mL de NaCl 0,01 M e ajustam-se os pH a 7.5, 8, 8.5 e 9 com HCl 0,1 M e NaOH 0,1 M; estes são os pHs do meio com o método anterior.
- **Termogravimetria:** Para fazer os estudos termogravimétricos utilizou-se uma termobalança EXCTAR 6000 TG/DTA trabalhando em atmosfera de hélio.
- **FTIR:** Para fazer o infravermelho com transformada de *Fourier* utiliza-se uma AVATAR 360 FT-IR E.S.P. Utiliza-se o método da pastilha de KBr utilizando uma proporção de adsorventes: KBr de 1:300. Realizam-se 64 *scans* com uma resolução nominal de 4 cm⁻¹. Tomam-se medidas desde 400 a 4000 cm⁻¹.

3.2.2 Experiências de adsorção

Em primeiro lugar é necessário eleger o método de análises. Dada a natureza orgânica do adsorvato é possível utilizar espectrofotometria, operando na gama do espectro ultravioleta.

Para medir a absorvância de todas as amostras utilizou-se o Espectrofotómetro SHIMADZU UV-2401 PC (**Figura 2**).



Figura 2 - Espectrofotômetro SHIMADZU UV-2401 PC ⁽²²⁾

Com este espectrofotômetro começou-se por fazer medidas de adsorvância num intervalo de λ com o objectivo de seleccionar o comprimento de onda à qual se maximiza a adsorvância. Verificou-se que o Atenolol se pode medir a um comprimento de onda de 223nm.

De seguida fez-se uma curva de calibração que permitiu medir a concentração de Atenolol em todas as amostras. Para isso, preparou-se uma solução mãe e a partir destas fizeram-se diluições com concentrações diferentes.

3.2.2.1 Adsorventes nanocarborosos

Tanto as NFC como os NTC são adsorventes em pó, o que permite trabalhar com eles em suspensão. Portanto, é possível operar com os mesmos em suspensão de Atenolol em frascos de 25 mL colocados num banho termoestático em agitação orbital.

Começa-se por estudar o tempo de equilíbrio dos adsorventes NFC e NTC. Para isso, ajusta-se o pH da solução de Atenolol para pH=7, colocam-se quatro frascos de 25 mL (**Figura 3.a**) e põe-se num agitador orbital termo regulável LABMATE (**Figura 3.b**) a 30°C. Todas as experiências com os materiais nanocarborosos foram feitos com uma concentração inicial de Atenolol de 100 mg/L.

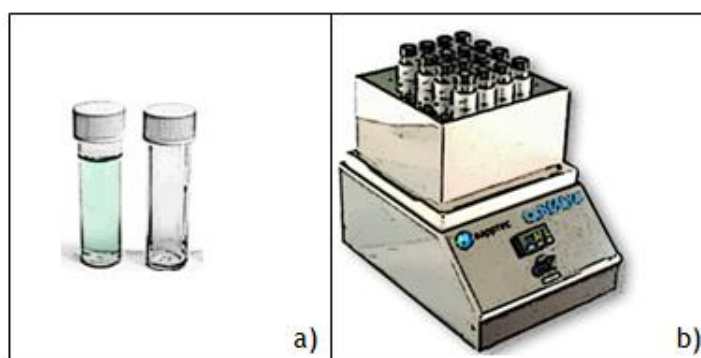


Figura 3.a - Frascos de 25 mL; Figura 3. b - Agitador orbital termo regulável LABMATE

Para estudar o tempo de equilíbrio colocam-se quatro frascos de 25 mL e 0,05 g de adsorvente. Centrifuga-se (2500 rpm, 3 min) um deles e mede-se a concentração de Atenolol presente no sobrenadante claro no espectrofotómetro (**Figura 2**). Medem-se todas as amostras em diferentes tempos: 90, 130 e 1100 minutos.

Uma vez determinado o tempo de equilíbrio, estuda-se a influência do pH do meio. Ajusta-se o pH da solução de Atenolol a 3, 5, 7 e 9. O ajuste do pH é feito com soluções de HCl e NaOH. Levam-se a cabo as experiências de adsorção com 0,05 g de adsorvente a 30°C, com os quatro pHs em duplicado. A concentração de adsorvato nos sobrenadantes é medida no espectrofotómetro (**Figura 2**).

Finalmente, determinam-se as isotérmicas de adsorção. Para tal, preparam-se 16 frascos de 25 mL com diferentes massas de adsorvente (**Figura 3.a**), com uma solução de Atenolol e colocam-se no agitador orbital (**Figura 3. b**) a 30°C. Varia-se a massa de adsorvente para determinar os diferentes pares (C_e , q_e). Repete-se o mesmo para uma temperatura de 40°C e 65°C.

3.2.2.2 Carvão Activado Granular

O carvão activado usado neste trabalho é um carvão granular, por isso, uma agitação intensa sobre ele poderia danificar a sua estrutura. Para evitar isto trabalha-se com frascos de 250 mL (**Figura 4.a**) e no seu interior colocam-se cestas de malha (**Figura 4.b**) que contêm o carvão. Além disso, coloca-se um agitador magnético no fundo. Mergulham-se os frascos num banho controlado por um termóstato de imersão com uma placa agitadora de 9 posições para agitar as soluções.

Tal como com as experiências de NFC e NTC, começa-se por determinar o tempo de equilíbrio, mas agora determina-se ao mesmo tempo, a influência do pH do meio. Todas as experiências são feitas com uma concentração de Atenolol de 100 mg/L e V=250 mL.

Pesam-se as massas de carvão (0,05 g) em cestas de malha e colocam-se num gobelé com água em ebulição com o objectivo de retirar o ar que fica retido nos poros e espera-se cerca de 20 minutos. Colocam-se as cestas de malha no suporte dos frascos (**Figura 4.a**) e tapam-se os mesmos.

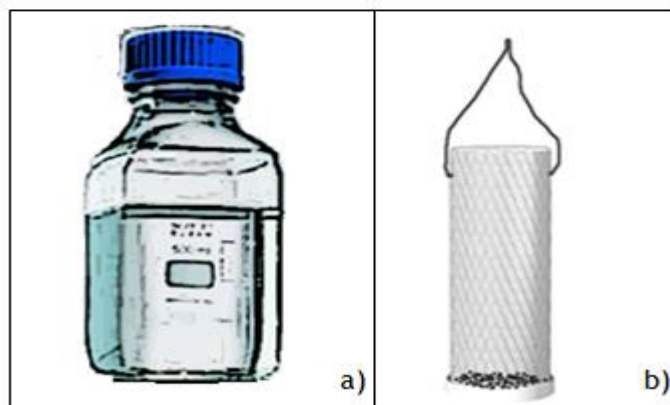


Figura 4.a - Frasco de 250 mL; Figura 4. b - Cesta de malha

O banho usado tem uma placa agitadora MULTUMATICA J.P SELCTA (Figura 5.a) e um termóstato de imersão J.P SELCTA TECTRON 200 (Figura 5. b).

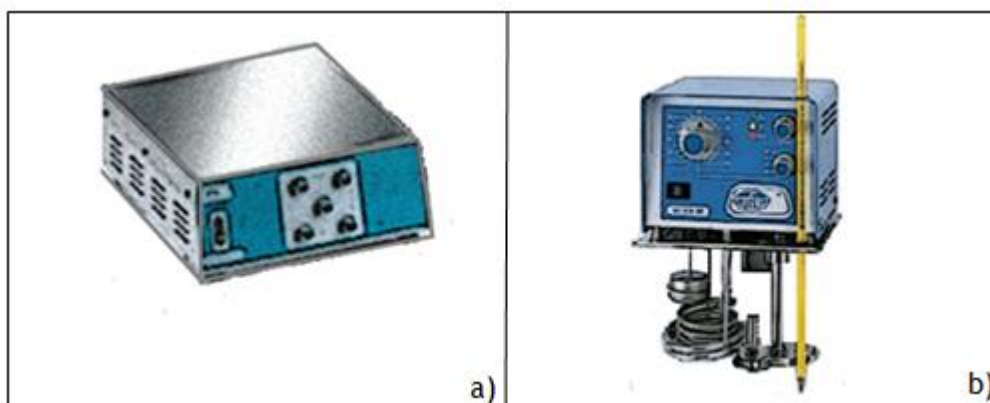


Figura 5 - Banho de água. a) placa de agitação; b) termóstato de imersão

Depois de colocar os frascos no banho vão-se retirando amostras de 2 mL ao longo do tempo e medem-se no espectrofotómetro.

De seguida, determinam-se as isotérmicas de adsorção. Para isso, pesam-se diferentes massas de carvão activado e leva-se a cabo a experiência de adsorção. Tal e qual como se fez para determinar o pH óptimo.

Obtêm-se então, tanto dados cinéticos como de equilíbrio, já que se estuda a evolução da concentração com o tempo, e uma vez que dita concentração é constante a q_e corresponde C_e .

Trabalha-se a três temperaturas diferentes (30, 40 e 65°C).

Além disso, com o fim de aprofundar o estudo da cinética do processo, variou-se o tamanho de partículas de adsorvente e a velocidade de agitação.

4 Resultados e discussão

Os resultados finais foram tratados usando as ferramentas *Microsoft Excel* e o *OriginPro 8* e o software inerente aos dispositivos utilizados durante o processo.

4.1 Caracterização dos sólidos

Nesta secção do relatório resumem-se os resultados obtidos na caracterização da textura e da superfície dos adsorventes utilizados.

4.1.1 Caracterização da textura

Com o objectivo de estudar o tamanho dos poros dos diferentes adsorventes na **Figura 6** apresentam-se as isotérmicas de adsorção de N_2 a 77K: volume adsorvido em função da pressão.

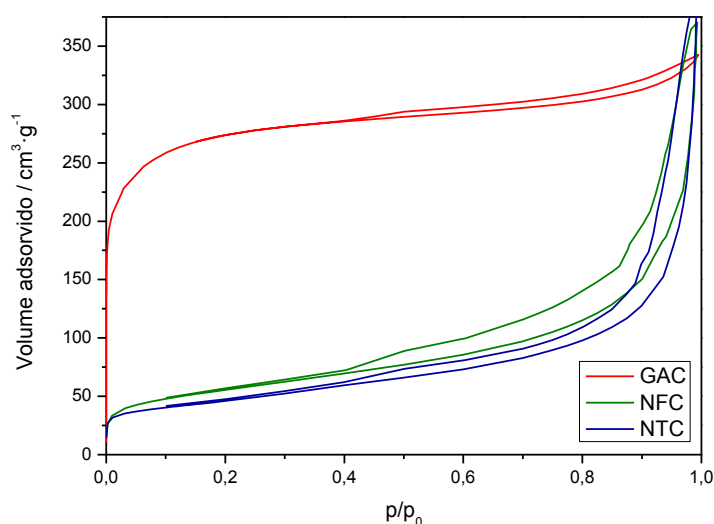


Figura 6 - Isotérmicas de N_2 a 77K

No gráfico apresentado pode-se ver que para o GAC a maior parte de volume adsorvido de N_2 ocorre a baixas pressões devido às fortes interações entre as paredes dos poros e o adsorvato, o que dá ideia de que se trata de um material com poros muito pequenos. O mesmo não acontece com os adsorventes NFC e NTC que adsorvem muito pouco a pressões mais baixas, porque são materiais com poros maiores. A histerese das isotérmicas está associada à condensação capilar em estruturas mesoporosas.

Através das isotérmicas de N_2 foi possível conhecer as propriedades dos adsorventes. Estas são apresentadas na tabela que se segue (Tabela 3).

Tabela 3 - Propriedades dos adsorventes

Adsorvente	NFC	NTC	GAC
S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	199	162	997
S_{ext} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	170	126	384
$V_{microporos}$ ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	0,012	0,016	0,26

Ao analisar esta tabela observa-se que as NFC e os NTC são sólidos pouco microporosos, porque o volume de microporos é muito pequeno, e que o GAC é um sólido microporoso já que a sua área externa é pequena quando comparada com a área BET.

As amostras de adsorvente foram analisadas em microscopia electrónica de varrimento (SEM) e as micrografias obtidas apresentam-se nas Figuras 7, 8 e 9.

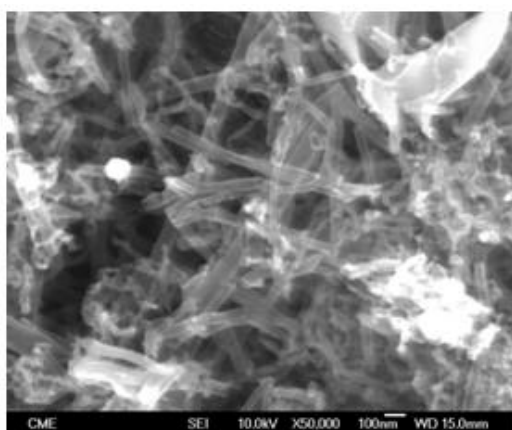


Figura 7 - Imagem de SEM das NFC

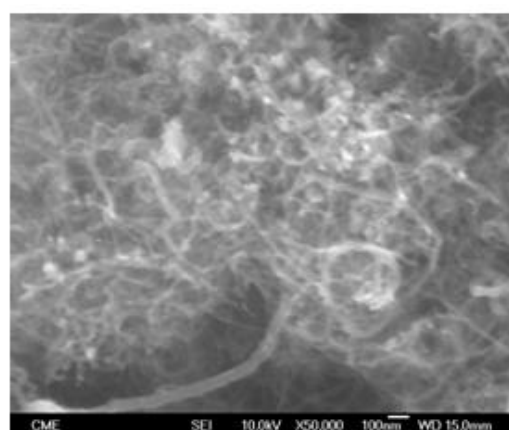


Figura 8 - Imagem de SEM dos NTC

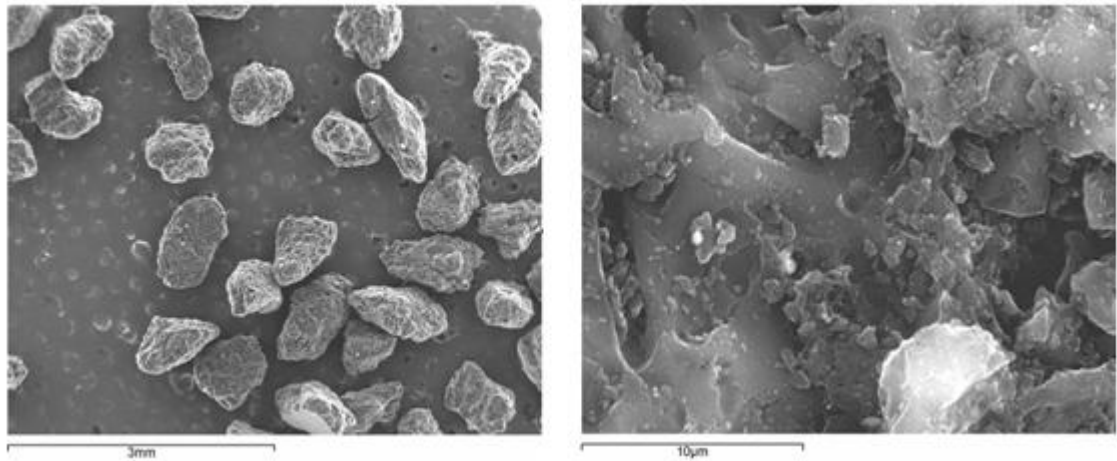


Figura 9 a) y b) - Imagens de SEM do GAC

4.1.2 Superfície química

Antes de se estudar a composição química superficial realizaram-se estudos termogravimétricos, cujo resultado indica que o conteúdo de humidade das amostras é baixo, o que era de esperar já que o GAC se mantém guardado na estufa a 110°C. Nos outros adsorventes observa-se (Figuras 11 e 12) que há um pouco mais de humidade, já que tanto as NFC como os NTC não são guardados na estufa. A massa dos adsorventes mantém-se praticamente constante até aproximadamente 550°C, que é a temperatura em que começa a decomposição de materiais carbonosos.

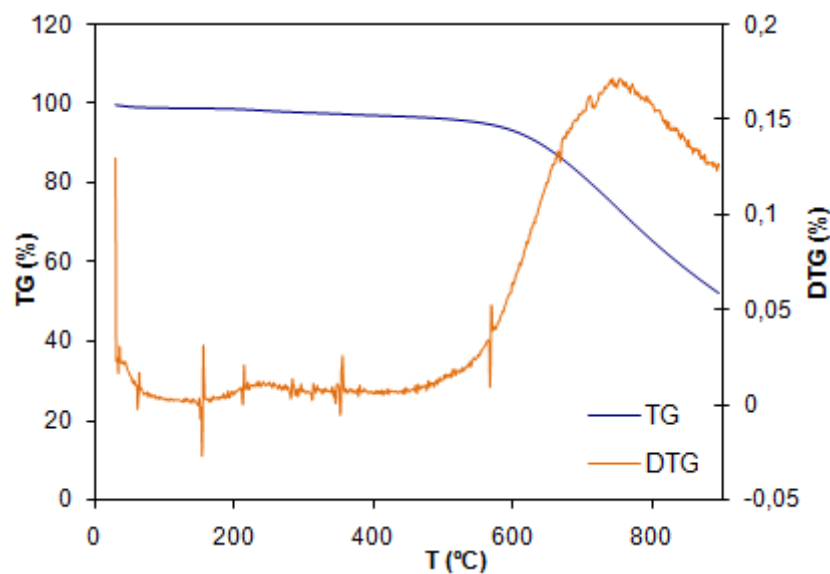


Figura 10 - Estudo termogravimétrico do GAC

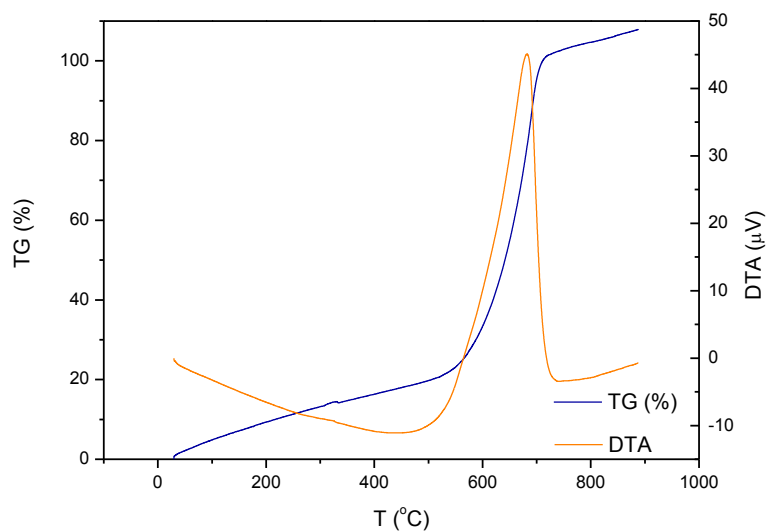


Figura 11 - Estudo termogravimétrico das NFC

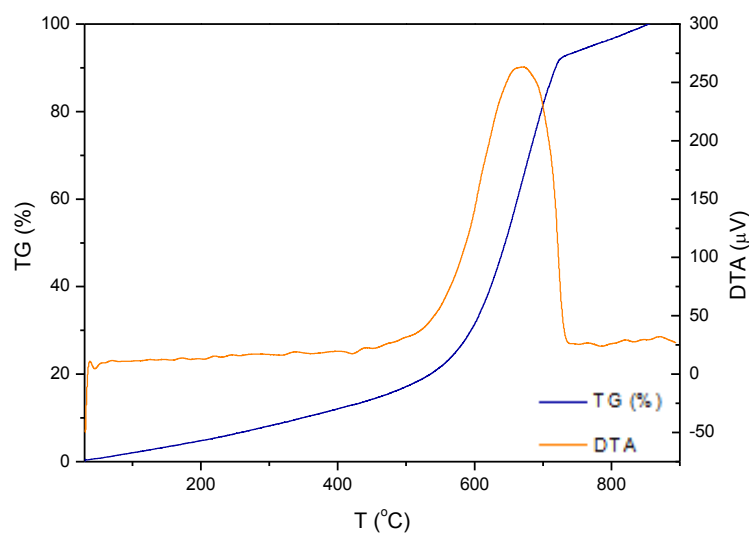


Figura 12 - Estudo termogravimétrico dos NTC

Ao estudar o espectro de absorção de IV de uma amostra de cada um dos adsorventes é possível recolher informação acerca dos grupos que compõe cada adsorvente. A identificação dos grupos realizou-se de acordo com o trabalho de Biniak e Col (2007).

1. 400-800 cm^{-1} . Os picos que aparecem são devidos a deformações fora do plano de grupos CH localizados nas extremidades dos planos aromáticos.
2. 1000-1300 cm^{-1} . Éteres, epóxidos e estruturas fenólicas.

3. 1580cm^{-1} . Sistemas conjugados (dicetonas e cetoésteres).
4. 1655cm^{-1} . Quinonas e estruturas radicais.
5. $2300\text{-}2400\text{cm}^{-1}$. Estes picos podem ser devidos a impurezas do aparelho.
6. $2800\text{-}3000\text{cm}^{-1}$. Os picos que se observam neste intervalo são produzidos por espécies alifáticas.
7. $3200\text{-}3700\text{cm}^{-1}$. O pico é devido a vibrações de grupos hidróxicos superficiais e a água quimissorvida. A assimetria do pico é devida à presença de pontes de hidrogénio fortes.

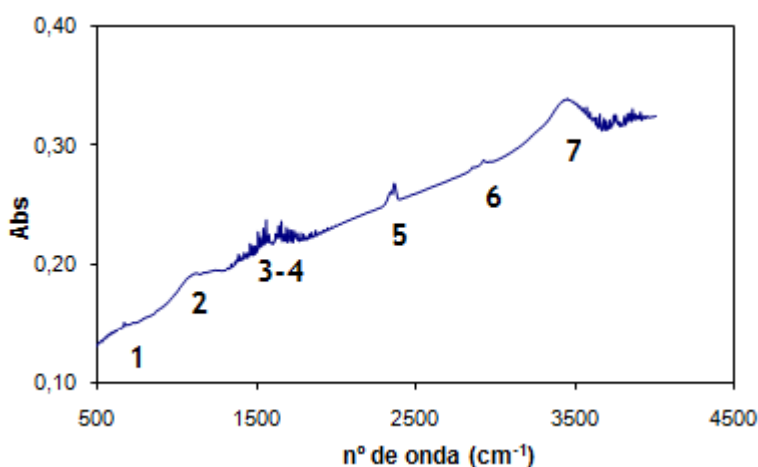


Figura 13 - Espectro de IV das NFC

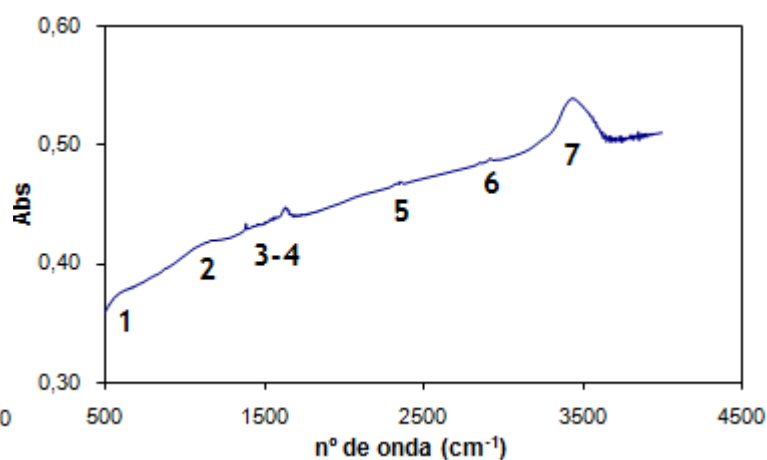


Figura 14 - Espectro de IV das NTC

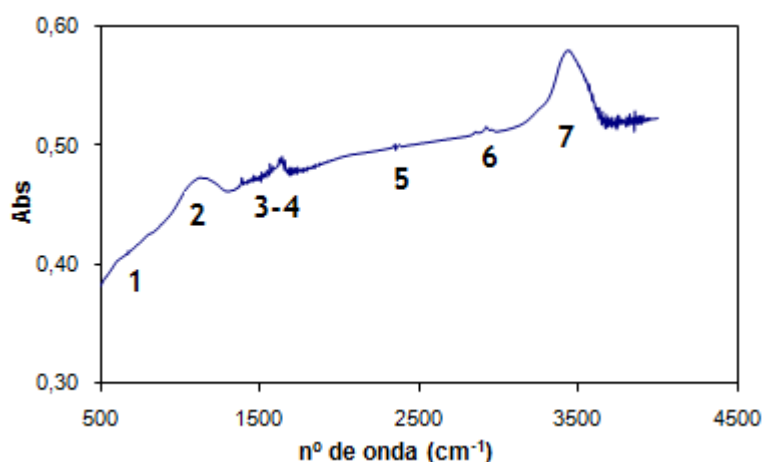


Figura 15 - Espectro de IV do GAC

Ao observar as figuras anteriores (Figuras 13, 14 e 15) é possível verificar que todos os adsorventes têm os mesmos grupos característicos e que a absorvância para o adsorvente GAC é maior quando comparada com os outros adsorventes.

De seguida, estudou-se o ponto isoelétrico dos três adsorventes usados. Os valores dos pontos isoelétricos encontram-se apresentados na tabela que se segue (**Tabela 4**).

Tabela 4 - Pontos isoelétricos dos três adsorventes

	NFC	NTC	GAC
Ponto isoelétrico	7,86	7,81	7,63

Ao analisar a tabela anterior observa-se que os pontos isoelétricos dos três sólidos são muito próximos uns dos outros (≈ 8).

4.2 Calibração

As diluições de Atenolol preparadas são medidas no espectrofotómetro (**Figura 2**).

Uma vez medida a adsorvância faz-se então a curva de calibração com todos os pontos. Aproveita-se normalmente a parte da curva onde se verifica a lei de Lambert-Beer, ou seja, há uma relação linear entre a concentração e a absorvância. A curva de calibração encontra-se apresentada na figura que se segue (**Figura 16**).

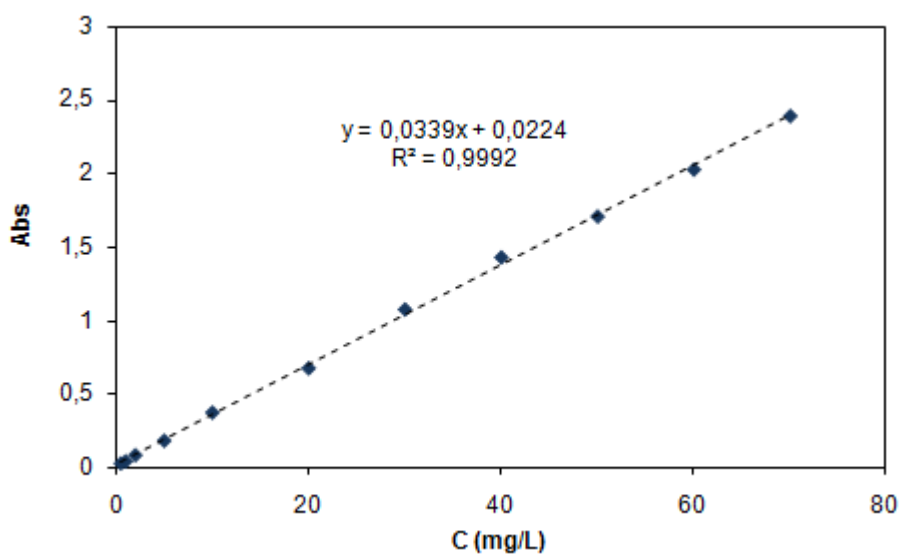


Figura 16 - Curva de calibração de Atenolol (concentração vs absorvância)

4.3 Capacidade de adsorção

Em todas as experiências efectuadas calculou-se a capacidade de adsorção do Atenolol sobre os diferentes adsorventes. A capacidade de adsorção define-se como sendo a quantidade que retém um grama de adsorvente. Quando o adsorvente está em contacto com a molécula específica alcança-se o estado de equilíbrio que se caracteriza por uma concentração de adsorvido em equilíbrio, C_e , e por uma quantidade de adsorvato em equilíbrio, q_e . A quantidade de Atenolol adsorvida é calculada através da seguinte equação:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

em que q_e é a quantidade adsorvida de Atenolol (mg/g), C_0 e C_e são as concentrações de Atenolol inicial e em equilíbrio, respectivamente (mg/L), V é o volume da solução (L) e m é a massa de adsorvente (g).

4.4 Nanofibras de carbono

4.4.1 Determinação do tempo de equilíbrio

A **Figura 17** representa a evolução da capacidade de adsorção, calculada através da equação 1, com o tempo ($C_0=100$ mg/L; $T=30^\circ\text{C}$ e $\text{pH}=7$). Os valores da figura encontram-se apresentados em apêndice (Apêndice A).

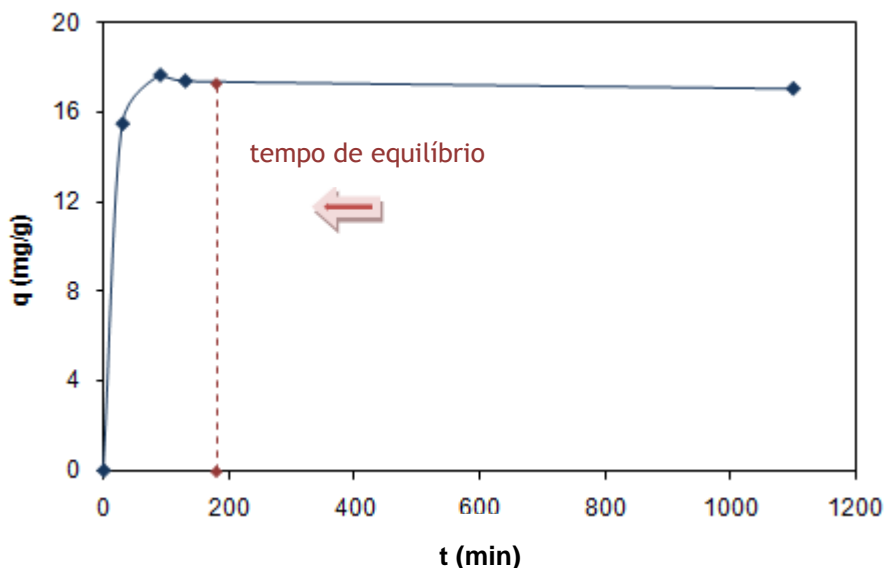


Figura 17 - Quantidade adsorvida de Atenolol em função do tempo para as NFC

Pode-se observar através da figura anterior que a capacidade de adsorção aumenta muito rápido até um tempo à volta dos 180 minutos, que é quando chega ao seu estado de equilíbrio. No entanto, continuou-se a experiência para assegurar que a concentração não diminuía.

As NFC alcançam muito rápido o estado de equilíbrio porque são sólidos macroporosos e portanto a difusão ao transporte é muito rápida.

4.4.2 Influência do pH do meio

Na **Figura 18**, apresenta-se a capacidade de adsorção de Atenolol, calculada através da equação 1, em função do pH. Os valores experimentais são apresentados em Apêndice (Apêndice B).

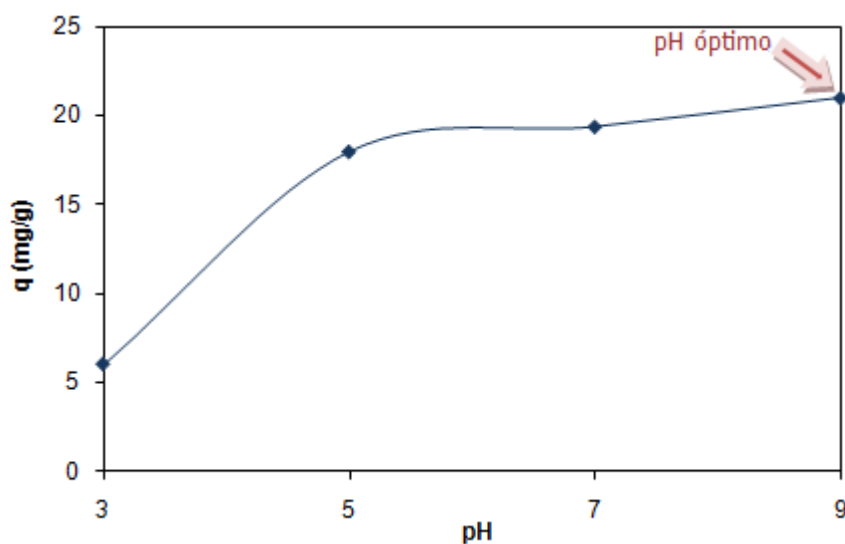


Figura 18 - Quantidade de Atenolol adsorvida em função do pH do meio para as NFC

Nesta figura verifica-se que o pH que permite obter uma capacidade de adsorção mais elevada é o pH 9. Isto acontece porque a molécula de Atenolol é uma molécula neutra, assim o ponto máximo de adsorção está próximo do ponto isoelétrico do sólido (≈ 8). Uma outra explicação para que isso aconteça tem que ver com o pKa da molécula, pois à medida que o pH aumenta (3, 5, 7 e 9) a molécula vai ficando menos carregada positivamente, ou seja, mais hidrofóbica, e por isso é mais adsorvida a valores de pH maiores.

Uma vez determinado o pH ótimo, as experiências seguintes são feitas a pH 9.

4.4.3 Isotérmicas de adsorção

As isotérmicas de adsorção foram feitas a três temperaturas diferentes, 30°C, 40°C e 65°C a pH 9. Na figura seguinte (**Figura 19**) encontram-se representadas as isotérmicas de adsorção para as três temperaturas.

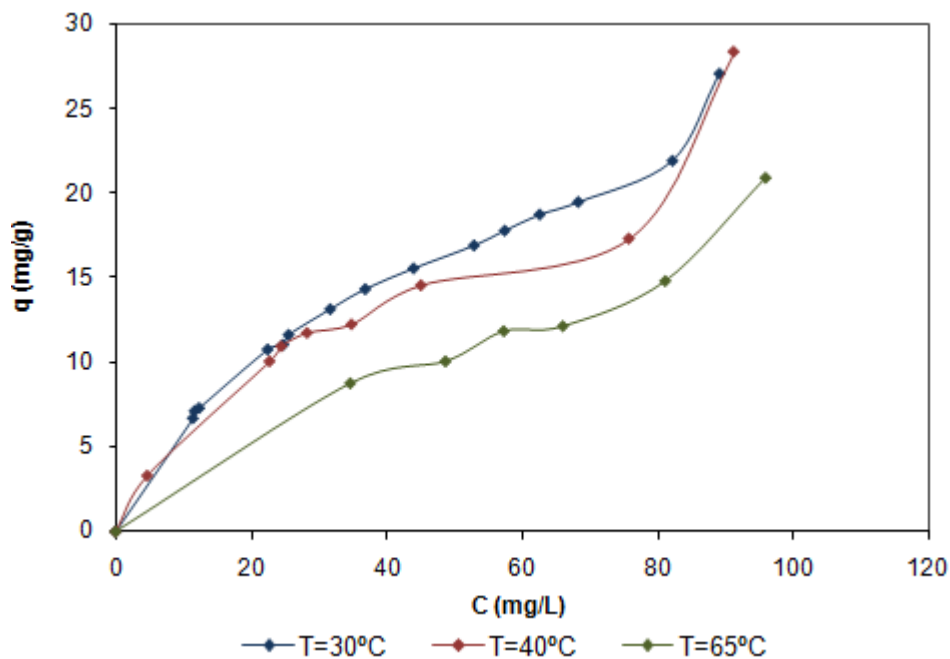


Figura 19 - Isotérmicas de equilíbrio a diferentes temperaturas para o adsorvente NFC

Observa-se na **Figura 19** que a capacidade de adsorção diminui com o aumento da temperatura, o que indica que a adsorção é um processo exotérmico. Os valores experimentais são apresentados no Apêndice C.

4.5 Nanotubos de carbono

4.5.1 Determinação do tempo de equilíbrio

Neste caso, repete-se o tratamento levado a cabo com as NFC.

Na **Figura 20**, apresenta-se a capacidade de adsorção em função do tempo. Estes valores estão apresentados em Apêndice (Apêndice A).

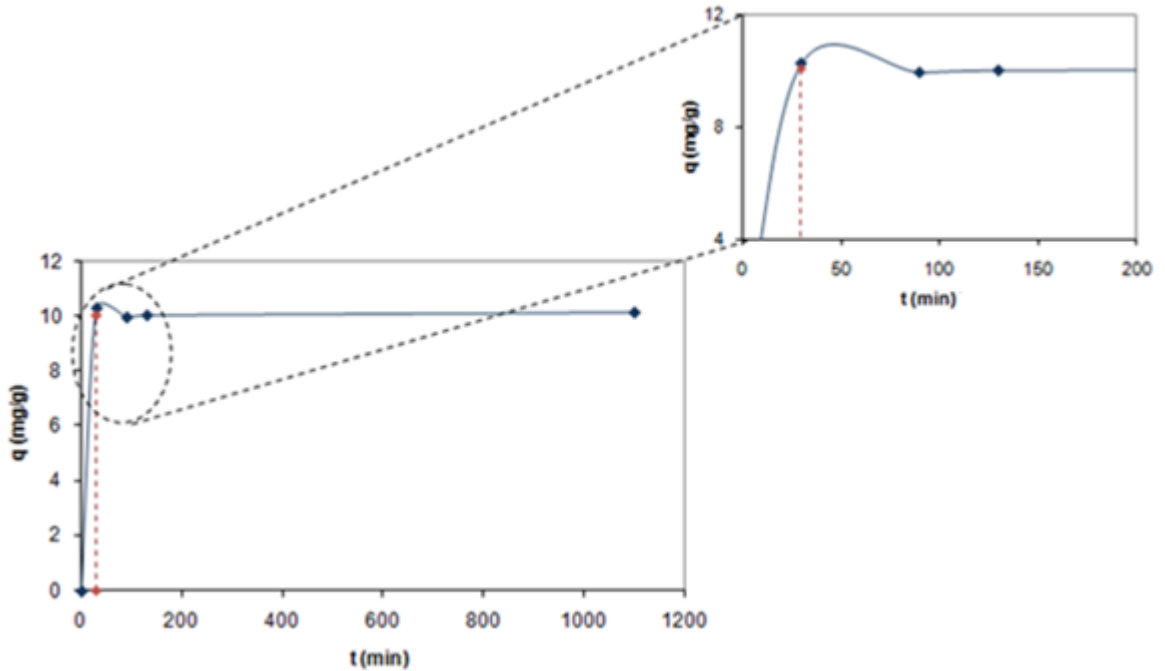


Figura 20 - Quantidade de Atenolol adsorvida em função do tempo para os NTC

Através da análise da **Figura 20** observa-se que a capacidade de adsorção aumenta rapidamente até um valor próximo de 30 minutos, tempo onde se alcança o equilíbrio. Também neste caso, continuou-se a experiência até 1200 minutos para assegurar que a concentração não variava. Tal como acontece com as NFC, também a adsorção de Atenolol com os NTC é muito rápida isto porque os NTC são também sólidos macroporosos com poros muito pequenos e a difusão ao transporte é muito rápida.

A pequena diminuição da capacidade de adsorção que se observa a tempos curtos deve-se a erros experimentais.

O tempo de equilíbrio dos NTC é ainda menor que com as NFC.

Apesar de chegar mais rapidamente ao equilíbrio, é importante referir que os NTC têm uma capacidade máxima de adsorção (≈ 10 mg/g) inferior às NFC (≈ 18 mg/g).

4.5.2 Influência do pH do meio

Depois de determinado o tempo de equilíbrio estudou-se a influência do pH, tendo em conta que o tempo é de aproximadamente 30 minutos.

Na figura seguinte, **Figura 21**, apresenta a capacidade de adsorção, determinada através da equação 1, em função do pH. No Apêndice B estão apresentados os valores experimentais.

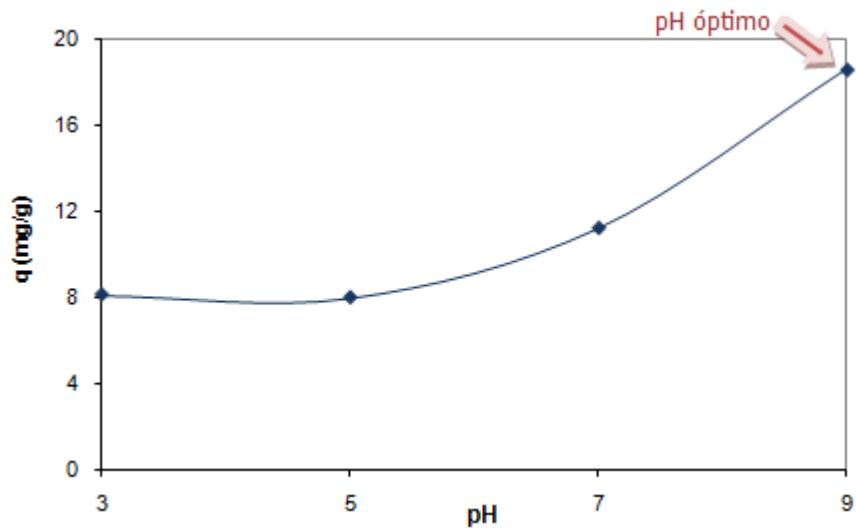


Figura 21 - Quantidade de Atenolol adsorvida em função do pH para os NTC

Ao analisar a **Figura 21**, observa-se que para pH 9 a capacidade de adsorção é maior que para os outros valores de pH. Isto porque, como com as NFC, o ponto isoeléctrico dos NTC é também próximo de 8. As experiências das isotérmicas de adsorção de Atenolol foram, então, feitas a pH 9.

4.5.3 Isotérmica de adsorção

Tal como com o adsorvente NFC, também com os NTC as isotérmicas de equilíbrio foram feitas às temperaturas de 30°C, 40°C e 65°C e pH 9. Na **Figura 22**, representa-se a capacidade de adsorção em função da concentração de adsorvido em equilíbrio às diferentes temperaturas. Os valores experimentais estão apresentados no Apêndice C.

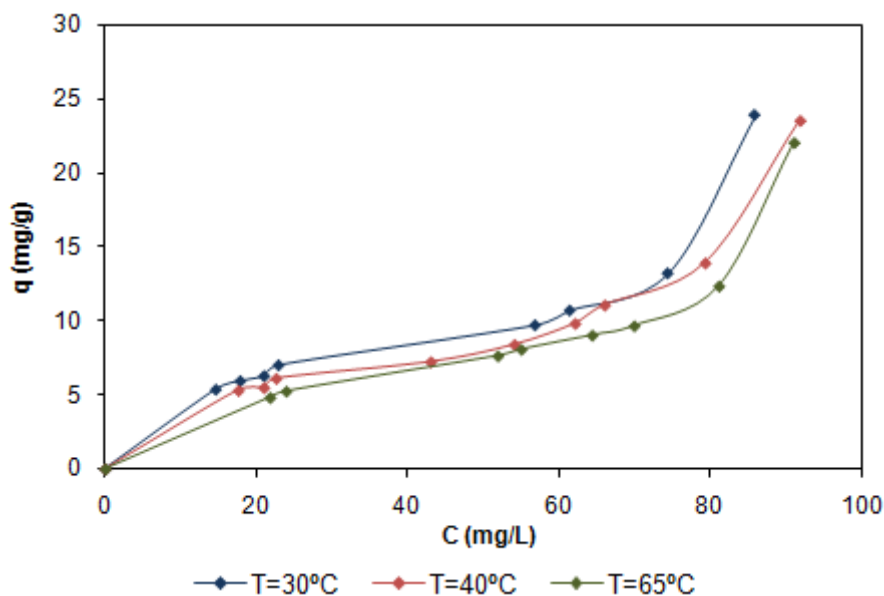


Figura 22 - Isotérmicas de equilíbrio a diferentes temperaturas para o adsorvente NTC

Tal como acontece com as NFC, também com os NTC observa-se que a capacidade de adsorção diminui com o aumento da temperatura, o que indica que se trata de um processo exotérmico. No entanto, no intervalo de temperatura estudado, o efeito da mesma é pequeno, o que indica que as isotérmicas estejam muito próximas entre si.

4.6 Carvão activado granular

4.6.1 Tempo de equilíbrio e influência do pH do meio

Com o adsorvente GAC determina-se ao mesmo tempo o pH do meio e o tempo de equilíbrio. Na figura que se segue (**Figura 23**) representa-se a capacidade de adsorção, calculada através da equação 1, em função do tempo utilizando diferentes valores de pH e sabendo que as experiências foram realizadas a 30°C e que a massa usada foi 0,05 g. Os valores representados pela figura que se segue estão apresentados em Apêndice (Apêndice B).

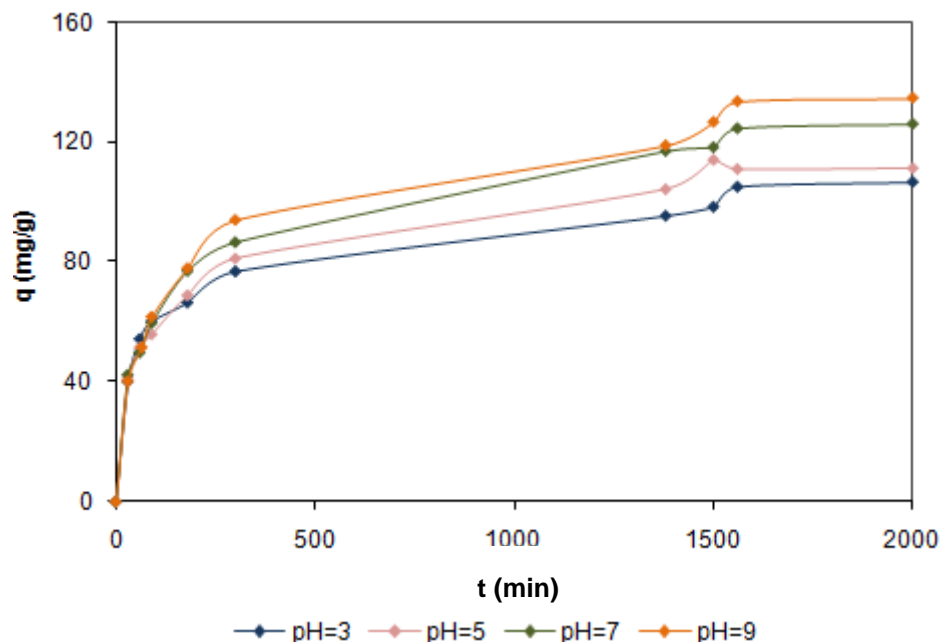


Figura 23 - Capacidade de adsorção em função do tempo com diferentes pHs para o GAC

Ao observar a **Figura 23**, parece que a capacidade de adsorção estabiliza entre os 1500 minutos e os 2000 minutos. Pode-se, então, considerar o tempo de equilíbrio de 2000

minutos. A adsorção de Atenolol com GAC é muito mais lenta que com as NFC e que com os NTC, isto porque se trata de um sólido microporoso granular o que faz com que a difusão ao transporte seja muito mais lenta.

Nesta figura também se verifica que o pH 9 é o pH que tem maior capacidade de adsorção, cerca de 130 mg/g. Esta capacidade de adsorção é bastante mais elevada que com os outros adsorventes (NFC e NTC), quase 10 vezes mais, mas é importante referir que para chegar ao equilíbrio, o tempo que é necessário é muito maior.

4.6.2 Isotérmicas de adsorção

As isotérmicas de adsorção são feitas a diferentes temperaturas (30°C, 40°C e 65°C) a pH 9 e variando a massa de adsorvente. Na **Figura 24** expressa-se a quantidade adsorvida por unidade de massa de GAC em função da concentração de equilíbrio em solução com os diferentes valores de temperatura. (Apêndice C)

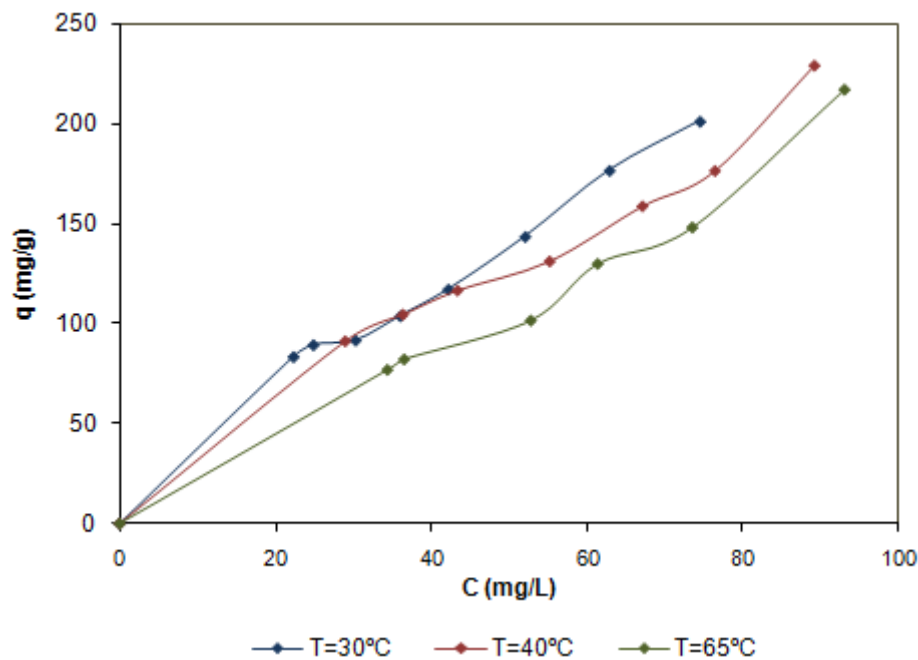


Figura 24 - Isotérmicas de equilíbrio a diferentes temperaturas (GAC)

Ao observar esta figura, tal como acontece com os outros adsorventes, verifica-se que a capacidade de adsorção diminui com o aumento da temperatura e por isso pode dizer-se que a adsorção é um processo exotérmico.

4.6.3 Influência das limitações ao transporte

A influência das limitações ao transporte foi estudado para o adsorvente GAC com o objectivo de estudar se existem limitações ao transporte externo e/ou interno de matéria. Para isso, levaram-se a cabo experiências com massa de 0,05 g, pH 9 e $T=30^{\circ}\text{C}$.

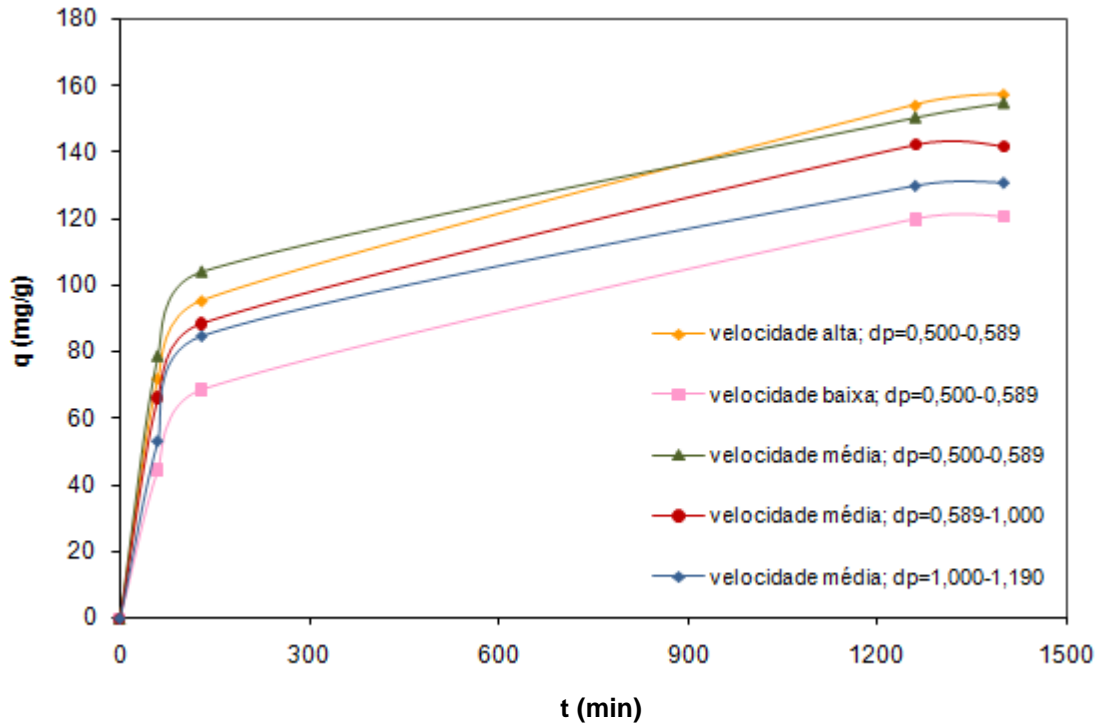


Figura 25 - Limitações ao transporte de matéria

Ao observar a **Figura 25**, verifica-se que o tamanho da partícula influencia a velocidade de adsorção, isto é, quanto menor é o tamanho da partícula mais elevada é a velocidade de adsorção. Assim, pode-se concluir que há limitações à difusão interna. (Apêndice D).

No que diz respeito às limitações ao transporte externo de matéria, observa-se que a velocidade de agitação não influencia a velocidade de adsorção, já que as experiências levadas a cabo a velocidades de agitação média e alta ocorrem praticamente à mesma velocidade. Verifica-se, então, que não há limitações ao transporte externo de matéria, uma vez superada a velocidade mínima de agitação.

Como a adsorção se considera instantânea, pode-se afirmar que a difusão através da partícula sólida é a etapa cinética limitante do processo de adsorção.

4.6.4 Cinética de adsorção

Para explicar a cinética dos processos de adsorção existem dois tipos de modelos, que são:

- Modelos “lumped”: que mostram como varia a capacidade de adsorção com o tempo.
- Modelos mecanísticos: que descrevem os fenómenos físicos que se produzem durante a adsorção e calculam os seus parâmetros característicos. São modelos muito mais complexos, muito mais complicados de explicar e usar.

Neste projecto estudou-se a cinética de adsorção do adsorvente GAC, somente com os modelos “lumped” porque são modelos mais fáceis de aplicar. Os modelos “lumped” usados foram: modelo cinético de pseudo 1ª ordem, modelo cinético de pseudo 2ª ordem, modelo de difusão intrapartícula e modelo de Bangham.

4.6.4.1 Modelo cinético de pseudo 1ª ordem

Uma análise simples de cinética de adsorção é a equação de pseudo 1ª ordem, que tem a seguinte forma: ^(23,24)

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

em que k_1 é a constante de velocidade da cinética de adsorção de 1ª ordem (min^{-1}) e q_e é a capacidade de adsorção (mg/g).

Depois da integração, aplicado as condições iniciais temos:

$$\log(q_e - q) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (3)$$

4.6.4.2 Modelo cinético de pseudo 2ª ordem

A equação do modelo cinético de 2ª ordem foi primeiramente proposta por Blanchard e desde então tem sido frequentemente usada para analisar a adsorção de várias experiências usando diferentes adsorventes. A equação é a seguinte: ^(23,24)

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q)^2 \quad (4)$$

em que k_2 é a constante de velocidade da cinética de adsorção de 2ª ordem (g/min.mg) e q_e é a capacidade de adsorção (mg/g).

Integrando a equação 4 e aplicando as condições iniciais vem:

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (5)$$

4.6.4.3 Modelo de difusão intrapartícula

O modelo de difusão intrapartícula assume que a difusão no filme é desprezável. Neste modelo é a difusão intrapartícula que controla a cinética, o que é válido para soluções bem misturadas. Baseia-se em dois pressupostos:

- A difusividade intrapartícula é constante.
- A parte do adsorvato retida no sólido é muito pequena quando comparada com tudo o que se encontra na solução.

A equação deste modelo é a que se encontra de seguida: ^(23,24)

$$q = k_p t^{0,5} + C \quad (6)$$

em que k_p é a constante de velocidade da difusão intrapartícula (mg/g.min^{1/2})

Se a representação de q em função de $t^{0,5}$ resulta numa recta que passa na origem indica que processo de adsorção obedece ao modelo de difusão intrapartícula. O valor de C dá uma ideia da espessura da camada limite.

4.6.4.4 Modelo de Bangham

A forma mais simples da equação do modelo de Bangham é: ^(23,24)

$$\frac{dq}{dt} = \frac{q}{mt} \quad (7)$$

Depois da sua integração resulta:

$$q = k_R t^{1/m} \quad (8)$$

em que k_R é a constante de velocidade do modelo Bangham ($\text{mg/g} \cdot \text{min}^{1/m}$)

Ao linearizar a equação 8 obtém-se a seguinte equação:

$$\ln q = \ln k_R + \frac{1}{m} \ln t \quad (9)$$

A linearidade da representação da equação 9 indica a aplicabilidade de uma cinética de ordem $1/m$.

4.6.4.5 Aplicação dos modelos cinéticos em GAC

A aplicação dos modelos cinéticos faz-se apenas com o adsorvente GAC, uma vez que o processo com os adsorventes NFC e NTC é demasiado rápido. Para estudar a cinética de adsorção usaram-se os mesmos valores experimentais das isotérmicas de adsorção. Aplicaram-se os quatro modelos apresentados anteriormente em todas as massas de GAC.

Os resultados são apresentados na tabela que se segue (Tabela 5).

Tabela 5 - Parâmetros dos modelos cinéticos para T=30°C e pH 9

	m (g)	0,0103	0,0316	0,0500	0,0805	0,1201	0,1501	0,1902	0,2104	0,2304
Modelo pseudo 1ª ordem	k_1 (min ⁻¹)	1,85x10 ⁻³	1,85x10 ⁻³	1,61x10 ⁻³	1,84x10 ⁻³	1,84x10 ⁻³	1,84x10 ⁻³	1,84x10 ⁻³	1,84x10 ⁻³	1,84x10 ⁻³
	q_e (mg/g)	125,63	138,36	149,21	101,21	70,18	56,60	47,90	43,83	36,92
	r^2	0,868	0,981	0,972	0,952	0,974	0,961	0,946	0,938	0,913
Modelo pseudo 2ª ordem	k_2 (g/min.mg)	5,89x10 ⁻⁵	5,28x10 ⁻⁵	4,46x10 ⁻⁵	6,85x10 ⁻⁵	1,18x10 ⁻⁴	1,60x10 ⁻⁴	1,89x10 ⁻⁴	2,14x10 ⁻⁴	2,66x10 ⁻⁴
	q_e (mg/g)	208,33	208,33	178,57	147,06	147,06	104,17	94,34	90,09	84,04
	r^2	0,996	0,998	0,992	0,997	0,997	0,999	0,999	0,999	0,999
Modelo Difusão Intrapartícula	k_p (mg/g.min ^{1/2})	2,88	3,12	2,81	2,31	1,58	1,24	1,12	0,97	0,87
	C (mg/g)	79,90	65,94	48,09	42,69	47,78	49,17	44,50	46,53	45,71
	r^2	0,919	0,926	0,958	0,919	0,919	0,915	0,878	0,906	0,877
Modelo de Bangham	k_r (mg/g.min ^{1/m})	40,71	28,38	20,38	16,19	22,59	25,89	22,42	26,22	26,06
	m	4,69	3,84	3,58	3,43	4,58	5,45	5,27	6,18	6,46
	r^2	0,947	0,980	0,991	0,964	0,977	0,972	0,940	0,971	0,946

Na **Tabela 5** encontram-se os valores para a $T=30^{\circ}\text{C}$ e $\text{pH } 9$ para todos os modelos apresentados e para todas as massas usadas. Nesta tabela observa-se que em todos os casos os coeficientes de correlação do modelo cinético de pseudo 2ª ordem são maiores que os obtidos com os outros modelos. Portanto, pode-se concluir que o processo de adsorção de Atenolol segue um cinética de pseudo 2ª ordem. Também para as $T=40^{\circ}\text{C}$ e 65°C o modelo que melhor ajusta os dados experimentais é o modelo cinético de pseudo 2ª ordem (Apêndice F).

Além disso podemos afirmar, ao observar a **Tabela 5**, que o modelo que pior ajusta os dados experimentais é o modelo cinético de difusão intrapartícula.

De seguida, apresenta-se um exemplo de cada um dos modelos para uma massa de 0,05 g (uma vez que foi a massa usada em quase todas as experiências) para as diferentes temperaturas usadas (30°C , 40°C e 65°C).

Na **Figura 26**, apresenta-se um gráfico do modelo cinético de pseudo 1ª ordem para as temperaturas de 30°C , 40°C e 65°C . Os dados cinéticos obtidos a 65°C são os que pior ajustam este modelo.

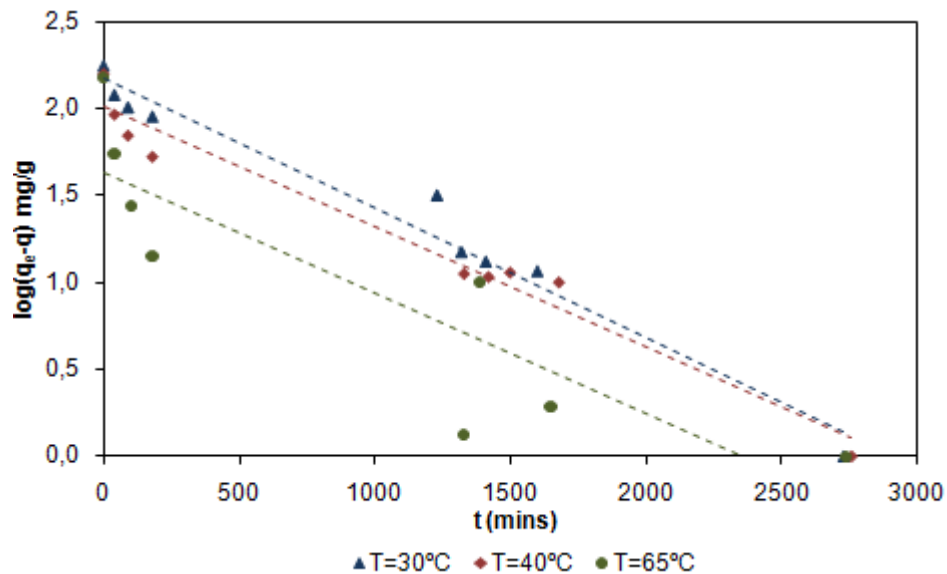


Figura 26 - Modelo cinético de pseudo 1ª ordem para diferentes temperaturas e uma massa de 0,05 g

No entanto, pode-se observar na **Figura 27**, que o modelo de pseudo 1ª ordem reproduz adequadamente os pontos iniciais, isto é, quando os tempos são pequenos.

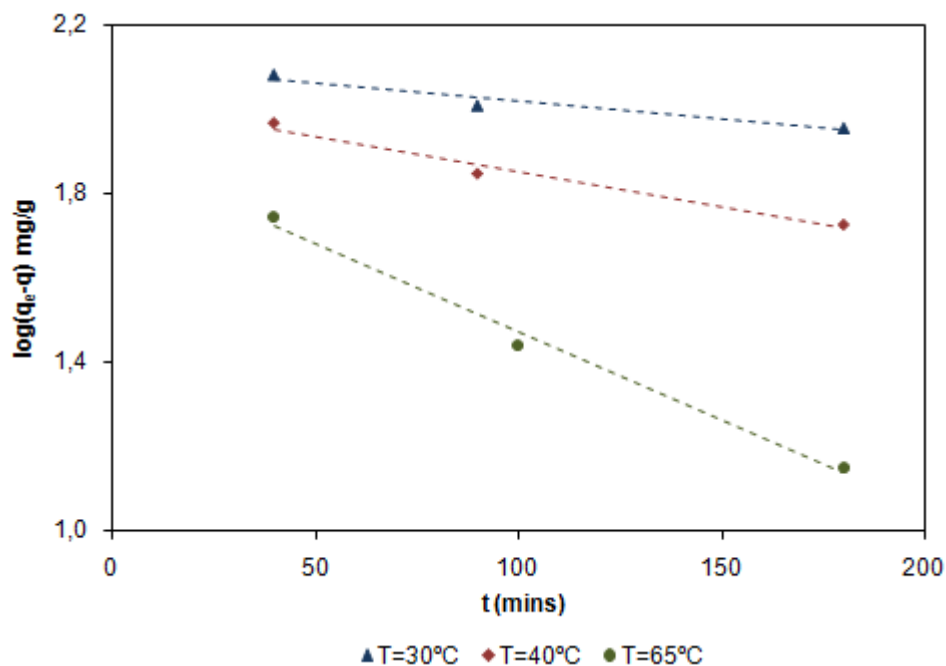


Figura 27 - Modelo cinético de pseudo 1ª ordem só com os primeiros pontos para uma massa de 0,05 g

Na tabela que se segue, Tabela 6, apresentam-se os valores dos coeficientes de correlação para ter uma ideia da diferença dos ajustes.

Tabela 6 - Coeficientes de correlação das Figuras 26 e 27

T (°C)	r^2	
	Figura 26	Figura 27
30	0,972	0,940
40	0,969	0,974
65	0,770	0,990

Como se verifica os coeficientes de correlação são mais elevados quando o ajuste é feito só com os pontos iniciais. Portanto, pode-se concluir que o modelo de pseudo 1ª ordem reproduz adequadamente a cinética dos primeiros instantes de adsorção.

De seguida apresenta-se na Figura 28 o modelo cinético de pseudo 2ª ordem para uma massa de 0,05 g para as diferentes temperaturas usadas. Na Figura 28, tal como mostra a Tabela 5, todos os ajustes para diferentes temperaturas são bons.

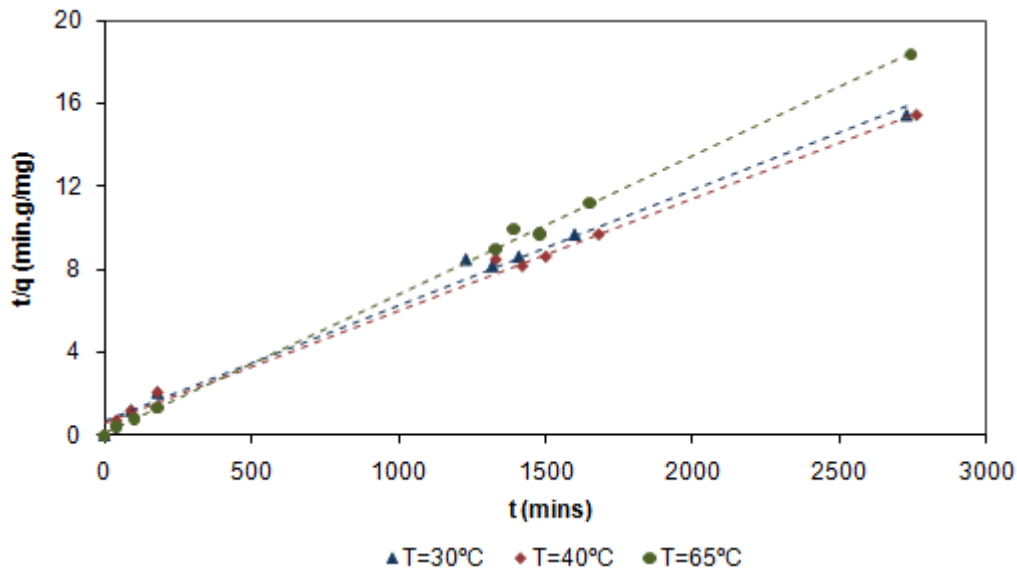


Figura 28 - Modelo cinético de pseudo 2ª ordem para diferentes temperaturas e uma massa de 0,05 g

Posteriormente apresenta-se uma tabela de comparação dos modelos cinéticos, 1ª ordem e 2ª ordem, e os valores da capacidade de adsorção experimental para uma massa de 0,05 g. Os valores da capacidade de adsorção experimentais para as outras massas usadas encontram-se apresentados em Apêndice (Apêndice E).

Tabela 7 - Comparação da capacidade de adsorção calculada pelos modelos cinéticos de 1ª e 2ª ordem e os valores experimentais para as diferentes temperaturas e uma massa de 0,05 g

T (°C)	q _{e,exp} (mg/g)	q _{e,1ª ordem} (mg/g)	q _{e,2ª ordem} (mg/g)
30	177,07	149,21	178,57
40	158,92	102,47	158,73
65	148,30	43,02	149,25

Ao analisar a Tabela 7, é possível observar que os valores da capacidade de adsorção do modelo cinético de pseudo 1ª ordem não coincidem com os valores experimentais. Estes resultados sugerem que a adsorção de Atenolol não segue uma cinética de 1ª ordem e sim uma cinética de 2ª ordem, como já tinha sido observado na Tabela 5 e nas Figuras 26 e 28.

Ainda é possível observar, que enquanto o modelo de pseudo 1ª ordem reproduz bem unicamente os dados experimentais a tempos pequenos, o modelo de 2ª ordem reproduz todo o ensaio de adsorção.

Nesta figura, **Figura 29**, apresenta-se o modelo cinético de Bangham para todas as temperaturas e uma massa de 0,05 g, a pH 9.

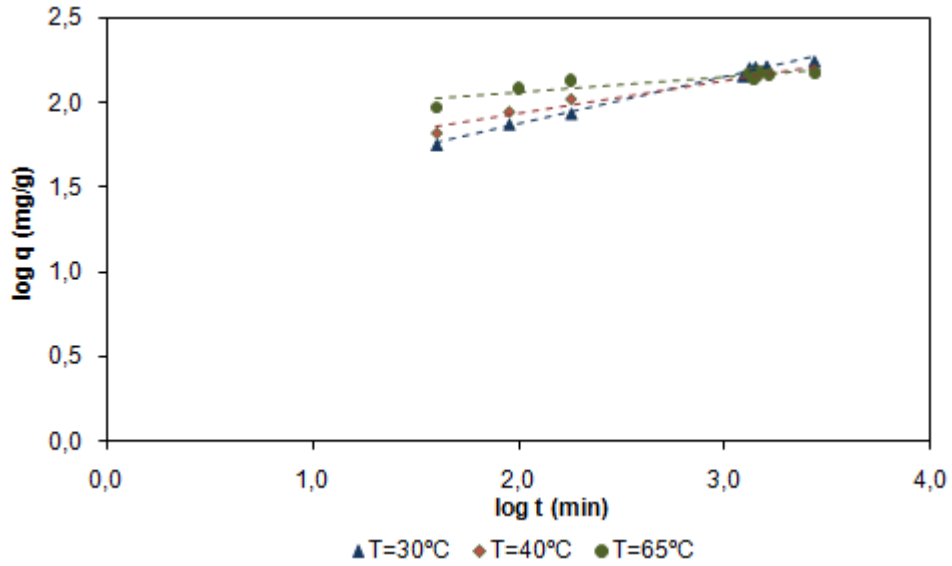


Figura 29 - Modelo cinético de Bangham para diferentes temperaturas e uma massa de 0,05 g

A **Figura 30**, apresenta o modelo cinético de difusão intrapartícula para as mesmas condições descritas na **Figura 29**.

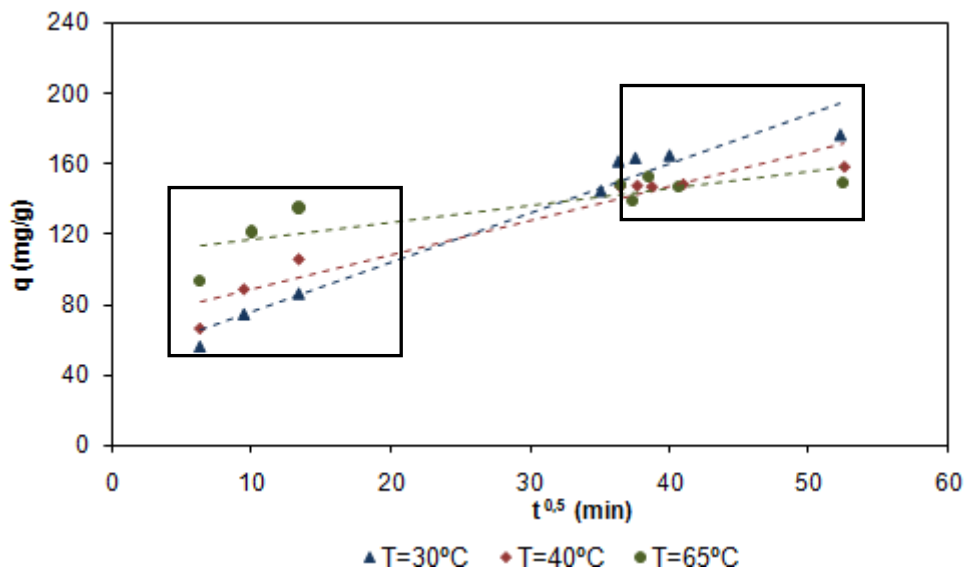


Figura 30 - Modelo cinético de difusão intrapartícula para diferentes temperaturas e uma massa de 0,05 g

O modelo cinético de difusão intrapartícula ajusta dois ramos diferentes como se observa na **Figura 30**.

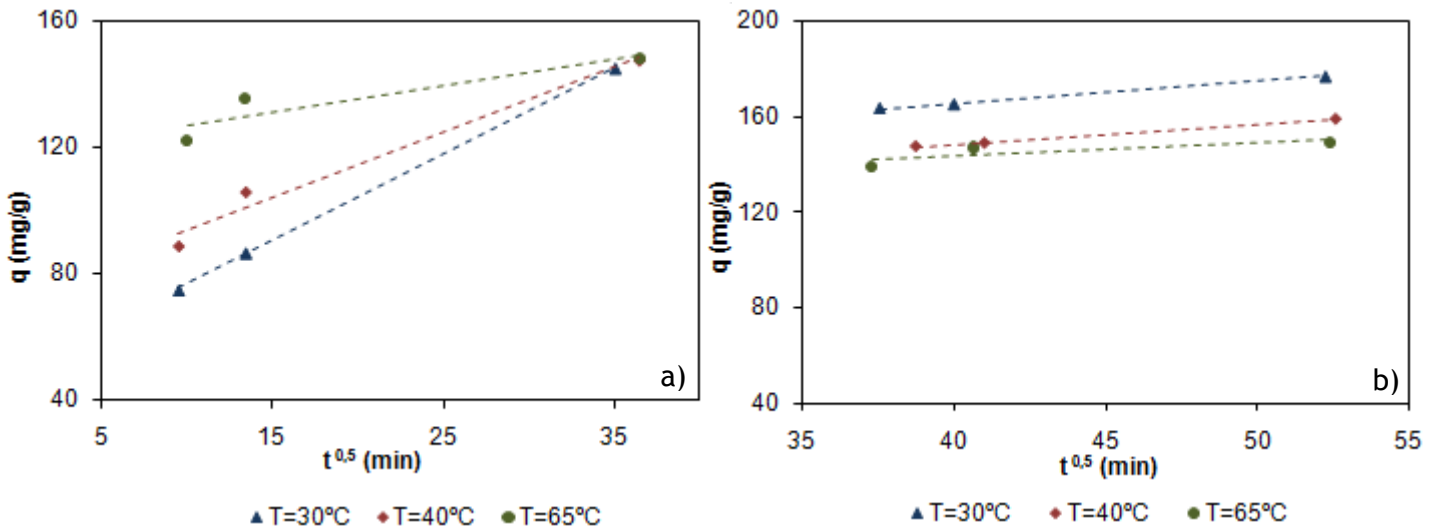


Figura 31 - Modelo cinético de difusão intrapartícula por ramos; a)1º ramo; b) 2º ramo

Na **Tabela 8**, apresentam-se os coeficientes de correlação das **Figuras 30 e 31**, para observar melhor as diferenças que existem.

Tabela 8 - Coeficientes de correlação das **Figuras 30 e 31**

T (°C)	r^2		
	Figura 30	Figura 31.a)	Figura 31.b)
30	0,958	0,999	0,998
40	0,929	0,977	0,998
65	0,702	0,838	0,634

Como se pode observar, todos os ajustes são melhores quando fazemos o ajuste por ramos. O primeiro ramo corresponde à difusão nos macroporos e o segundo ramo à difusão nos microporos.

4.6.4.1 Constante de velocidade do modelo de pseudo 2ª ordem

Para descrever a cinética do processo escolheu-se o modelo de pseudo 2ª ordem que é o que proporciona os melhores resultados.

A constante de velocidade do modelo de pseudo 2ª ordem pode ser expressa como função da temperatura através da equação de Arrhenius como se apresenta de seguida: ⁽²³⁾

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT} \tag{10}$$

em que E_a é a energia de activação (kJ/mol); A é o factor de Arrhenius; R é a constante de gases ideias (8,314 J/mol.K) e T é a temperatura da solução (K).

Neste caso, ao analisar a **Tabela 5** e as tabelas apresentadas em Apêndice (Apêndice F), é possível observar uma influência da temperatura sobre a constante de velocidade k_2 , no entanto esta influência não varia segundo a equação 10. Portanto, não tem sentido calcular a energia de activação.

Ainda, ao analisar a **Tabela 5** e as tabelas apresentadas no Apêndice F, é possível observar que a constante de velocidade k_2 aumenta com o aumento da massa de adsorvente.

Na **Tabela 9**, observa-se uma influência do pH sobre a constante de velocidade k_2 : quanto maior o pH menor é o valor de k_2 .

Tabela 9 - Parâmetros do modelo cinético de pseudo 2ª ordem para diferentes valores de pH

pH	Experimental	Modelo cinético de 2º ordem		
	$q_{e,exp}$	q_e (mg/g)	k_2 (g/min.mg)	r^2
3	105,13	104,17	$1,56 \times 10^{-4}$	0,995
5	111,36	116,28	$1,11 \times 10^{-4}$	0,995
7	124,65	126,58	$9,57 \times 10^{-5}$	0,996
9	133,59	133,33	$8,49 \times 10^{-5}$	0,993

No entanto, como já foi dito anteriormente, a capacidade de adsorção aumenta quando o pH aumenta.

Seguidamente, apresenta-se uma tabela, **Tabela 10**, que relaciona três diâmetros de partículas com os parâmetros do modelo cinético de pseudo 2ª ordem. Neste caso, a influência sobre o parâmetro k_2 não é tão clara como anteriormente, no entanto parece que quanto maior é o diâmetro menor é o valor de k_2 .

Tabela 10 - Parâmetros do modelo cinético de pseudo 2ª ordem para diferentes diâmetros

Modelo cinético de 2ª ordem		
dp (mm)	k₂ (g/min.mg)	r²
0,500-0,589	1,55x10 ⁻⁴	0,998
0,589-1,000	1,32x10 ⁻⁴	0,998
1,000-1,190	1,33x10 ⁻⁴	0,997

4.7 Modelos das isotérmicas de adsorção

As isotérmicas de adsorção descrevem como os adsorvatos interactivam com os adsorventes e são fundamentais para otimizar o uso de adsorventes. ⁽²³⁾

A modelização de equilíbrio de adsorção ou da capacidade de adsorção consiste em representar, por modelos matemáticos, o estado de equilíbrio que determina as concentrações de soluto em solução e sobre o material adsorvente. Os modelos permitem conhecer a quantidade máxima susceptível de ser fixada sobre o adsorvente para um dada concentração em solução. Quer dizer, a modelização consiste em buscar uma relação teórica entre os valores de concentração residual de adsorvato em equilíbrio, C_e , e entre a quantidade de adsorvido fixada sobre o material também em equilíbrio, q_e . ⁽⁶⁾

As equações de Freundlich e Langmuir são modelos mais utilizados para descrever as isotérmicas de adsorção. No entanto, outros modelos podem descrever a relação entre o Atenolol adsorvido e as concentrações de equilíbrio para os adsorventes NFC, NTC e GAC.

4.7.1 Modelo de Freundlich

O modelo de adsorção de Freundlich é talvez o modelo mais amplamente utilizado na descrição matemática da adsorção em sistemas aquosos. A equação de Freundlich pode-se escrever como: ⁽⁸⁾

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (11)$$

em que q_e é a quantidade adsorvida de Atenolol (mg/g); C_e é a concentração de Atenolol em equilíbrio (mg/L); K_f é a constante de Freundlich (mg/g)(L/mg)^{1/n} e $1/n$ é o factor de heterogeneidade.

Este modelo é uma equação empírica para descrever os sistemas heterogéneos e é caracterizada pelo factor de heterogeneidade $1/n$. Se este valor de n for maior que um a adsorção é favorável. A forma linear da equação de Freundlich é:

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (12)$$

O modelo assenta sobre a hipótese de que só intervém a adsorção física e que não há associação de moléculas depois da adsorção. Apresenta uma limitação importante, pois não admite fenómenos de saturação; a capacidade q_e incrementa-se até infinito com o aumento de C_e . Não permite representar o caso de adsorção competitiva quando a molécula específica está na presença de outras substâncias que entram em competição durante a adsorção. ⁽⁶⁾

4.7.2 Modelo de Langmuir

O modelo de Langmuir baseia-se nas seguintes suposições:

- As moléculas são adsorvidas em centros específicos da superfície do adsorvente.
- Cada centro pode albergar uma só molécula (monocamada).
- A área de cada centro é uma quantidade determinada pela geometria da superfície do adsorvente.
- A energia de adsorção é igual em todos os centros.

Além disso, supõe-se que as moléculas de soluto adsorvidas não podem migrar através da superfície ou interaccionar com moléculas vizinhas. ⁽⁸⁾

A isotérmica de adsorção de Langmuir escreve-se da seguinte forma:

$$q_e = \frac{q_{máx} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (13)$$

em que q_e é a quantidade adsorvida de Atenolol (mg/g); C_e é a concentração de Atenolol em equilíbrio (mg/L); $q_{máx}$ é a capacidade máxima de adsorção (mg/g) e K_L é a constante de Langmuir (L/mg), dá ideia da força com que se adsorvem os solutos na superfície do sólido.

A sua forma linear é a seguinte:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{máx} K_L} + \frac{C_e}{q_{máx}} \quad (14)$$

As características essenciais da equação de Langmuir podem expressar-se em termos do factor de separação, R_L , definido como:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (15)$$

em que C_0 é a concentração inicial do soluto (mg/L)

Este factor indica a forma da isotérmica de adsorção. Na **Tabela 11** apresentam-se os tipos das isotérmicas dependentes do parâmetro R_L .⁽²³⁾

Tabela 11 - Parâmetros R_L que indicam a forma da adsorção⁽²³⁾

Valores de R_L	Tipo de Isotérmica
$R_L > 1$	Desfavorável
$R_L = 1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
$R_L = 0$	Irreversível

4.7.3 Aplicação dos modelos aos dados experimentais

Depois de determinadas as isotérmicas de adsorção, pode-se então, aplicar os modelos das isotérmicas (Langmuir e Freundlich) aos valores experimentais obtidos. De seguida, apresentam-se os gráficos dos dois modelos para as três temperaturas e para os diferentes adsorventes estudados.

4.7.3.1 Nanofibras de carbono

Nas figuras que se seguem, **Figuras 32 e 33**, apresentam-se os ajustes aos pontos experimentais para as NFC.

Modelo de Freundlich

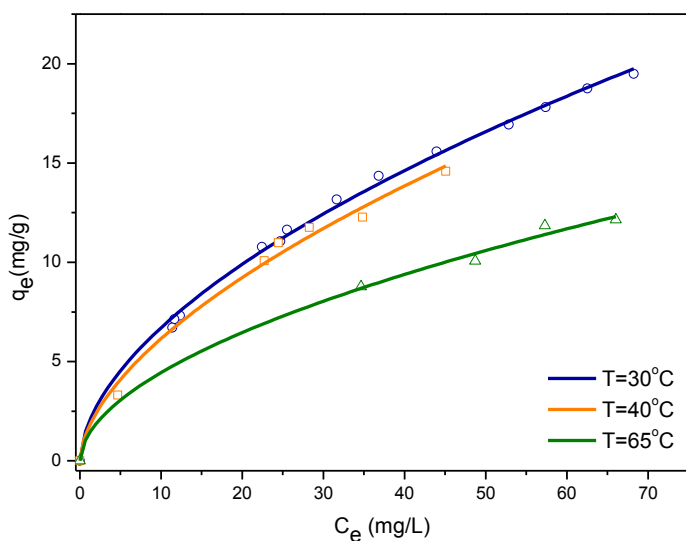


Figura 32 - Modelo de Freundlich para as NFC

Modelo de Langmuir

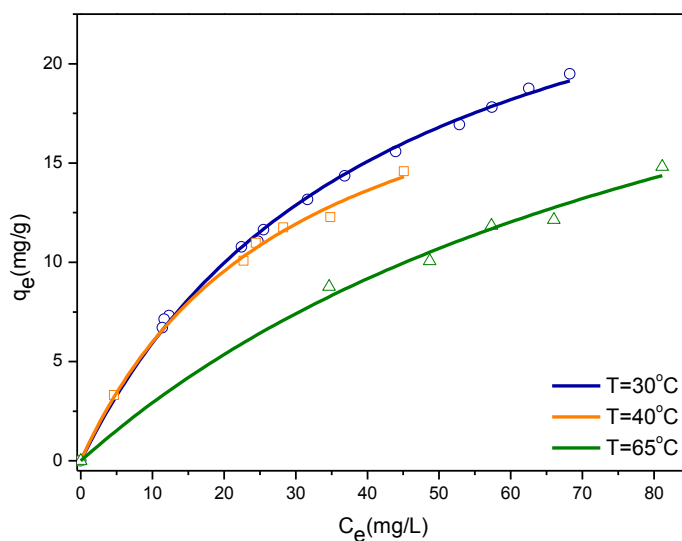


Figura 33 - Modelo de Langmuir para as NFC

Os parâmetros obtidos através do ajuste, bem como o factor de separação, R_L , calculado pela equação 15, são apresentados na **Tabela 12**.

Tabela 12 - Parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich para as NFC

T (°C)	Langmuir			Freundlich			
	q _{máx} (mg/g)	K _L (L/mg)	r ²	R _L	K _f (mg/g.(L/mg) ^{1/n})	n	r ²
30	30,96	2,37x10 ⁻²	0,998	0,32	1,83	1,78	0,998
40	23,71	3,37x10 ⁻²	0,996	0,25	1,60	1,71	0,991
65	31,94	1,01x10 ⁻²	0,990	0,51	1,28	1,85	0,995

Nesta tabela observa-se que a adsorção de Atenolol é favorável porque n, parâmetro de Freundlich, é maior que um e R_L, factor de separação, encontra-se na gama entre 0-1. ⁽²³⁾ O factor de separação foi calculado através da equação 15.

Ao contrário do que acontece com os dados experimentais, onde se observa uma influência com a temperatura, com o modelo de Langmuir isso não acontece, já que não existe uma influência clara com o parâmetro K_L. Mesmo assim, procedeu-se ao cálculo dos parâmetros termodinâmicos através da equação 16 ⁽²¹⁾ tendo em conta que há uma relação linear de ln(K_L) frente a 1/T, usando só os dados das temperaturas de 30°C e 65°C.

$$\ln(K_L) = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (16)$$

Fazendo este ajuste determina-se, então, a entalpia e entropia. Os valores apresentam-se na tabela que se segue, Tabela 13.

Tabela 13 - Valores de entalpia e entropia para as NFC

ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol.K)
-20,84	-99,88

Ao observar a Tabela 13, como ΔH° é negativo, verifica-se de que se trata de uma adsorção exotérmica, o que já se tinha observado com os dados experimentais (Figura 9).

O valor de ΔS° não é habitual, já que na literatura encontrada ^(19,21,23) os valores de entropia são sempre positivos.

4.7.3.2 Nanotubos de carbono

As Figuras 34 e 35 apresentam os ajustes com os modelos de Freundlich e Langmuir para os NTC, respectivamente.

Modelo de Freundlich

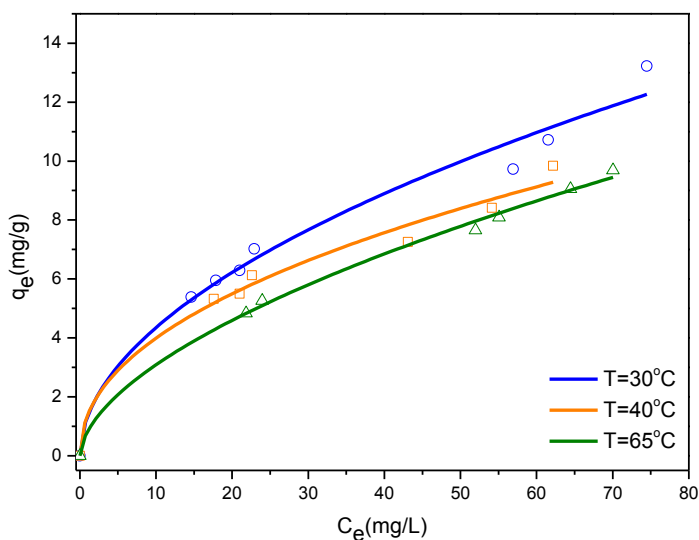


Figura 34 - Modelo de Freundlich para os NTC

Modelo de Langmuir

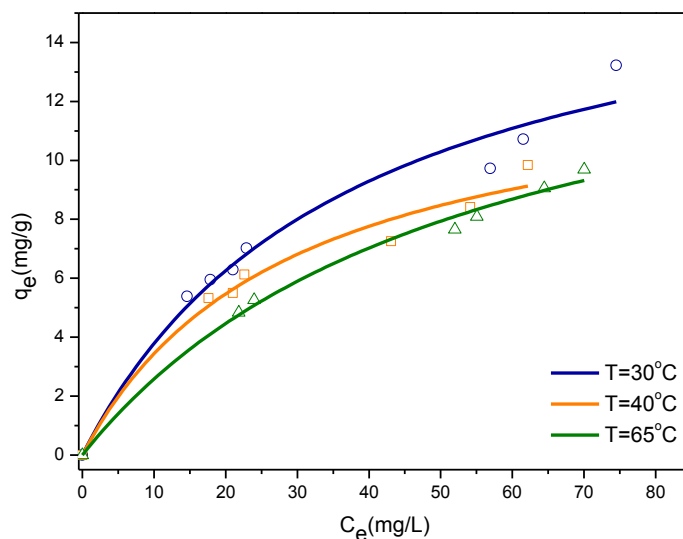


Figura 35 - Modelo de Langmuir para os NTC

Posteriormente, apresenta-se uma tabela, Tabela 14, com todos os parâmetros obtidos pelo ajuste dos modelos aos dados experimentais.

Tabela 14 - Parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich para os NTC

T (°C)	Langmuir			Freundlich			
	$q_{máx}$ (mg/g)	K_L (L/mg)	r^2	R_L	K_f (mg/g.(L/mg) ^{1/n})	n	r^2
30	18,05	$2,65 \times 10^{-2}$	0,966	0,30	1,32	1,93	0,978
40	13,37	$3,46 \times 10^{-2}$	0,973	0,24	1,38	2,17	0,982
65	16,50	$1,85 \times 10^{-2}$	0,992	0,37	0,82	1,74	0,997

Nesta tabela observa-se que a adsorção é favorável porque $n > 1$ e $0 < R_L < 1$.⁽²³⁾

Tal como com as NFC, nos NTC também não se observa uma tendência clara da constante de Langmuir com a temperatura.

Para calcular os parâmetros termodinâmicos faz-se o ajuste da equação 16 aos dados obtidos às temperaturas de 30 e 65°C. Os valores de entropia e entalpia encontram-se apresentados na Tabela 15.

Tabela 15 - Valores de entalpia e entropia para os NTC

ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol.K)
-8,75	-59,05

Analisando a tabela anterior verifica-se que o valor de entalpia é negativo, o que indica que a adsorção de Atenolol sobre os NTC é exotérmica.

4.7.3.3 Carvão activado granular

Para o GAC os ajustes com os modelos de Freundlich e Langmuir são apresentados nas Figuras 36 e 37.

Modelo de Freundlich

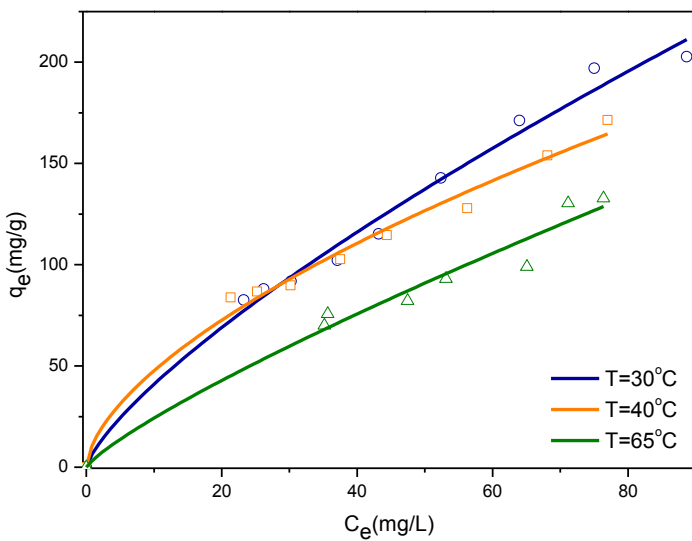


Figura 36 - Modelo de Freundlich para o GAC

Modelo de Langmuir

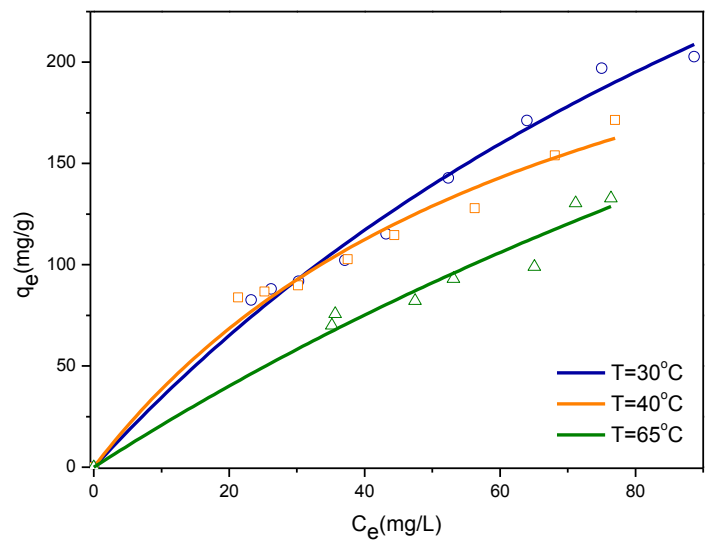


Figura 37 - Modelo de Langmuir para o GAC

Depois de feitos os ajustes é possível determinar os parâmetros. Os valores destes parâmetros apresentam-se na Tabela 16.

Tabela 16 - Parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich para o GAC

T (°C)	Langmuir			Freundlich			
	q _{máx} (mg/g)	K _L (L/mg)	r ²	R _L	K _f (mg/g.(L/mg) ^{1/n})	n	r ²
30	584,99	6,26x10 ⁻³	0,986	0,64	7,26	1,33	0,987
40	313,18	1,40x10 ⁻²	0,976	0,89	11,77	1,65	0,987
65	594,82	3,62x10 ⁻³	0,962	0,76	3,66	1,22	0,964

Também ao observar a tabela anterior pode-se afirmar que a adsorção de Atenolol é favorável porque $n > 1$ y $0 < R_L < 1$.⁽²³⁾

Tal como com outros adsorventes, também com o GAC não se observa uma tendência de variação da constante K_L com a temperatura. Os parâmetros da equação 16 calculam-se com os dados de equilíbrio obtidos a 30°C e 65°C.

Tabela 17 - Valores de entalpia e entropia para o GAC

ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol.K)
-13,34	-86,17

Também neste caso observa-se que a adsorção de Atenolol sobre o GAC, como já se esperava, é exotérmica.

4.8 Comparação dos três adsorventes

Com o objectivo de efectuar uma comparação mais pormenorizada dos três adsorventes construi-se um gráfico da capacidade de adsorção de Atenolol em função dos valores de pH estudados para os três adsorventes. Ao analisar a **Figura 38** observa-se que para todos os valores de pH a adsorção de Atenolol é muito maior com o GAC que com os outros adsorventes.

A pH 3, a capacidade de adsorção dos NTC é ligeiramente superior à das NFC, observação que não se repete a outros valores de pH, nos quais a capacidade de adsorção das NFC é sempre superior à dos NTC.

Em todos os casos, a capacidade dos adsorventes diminui ao diminuir o pH.

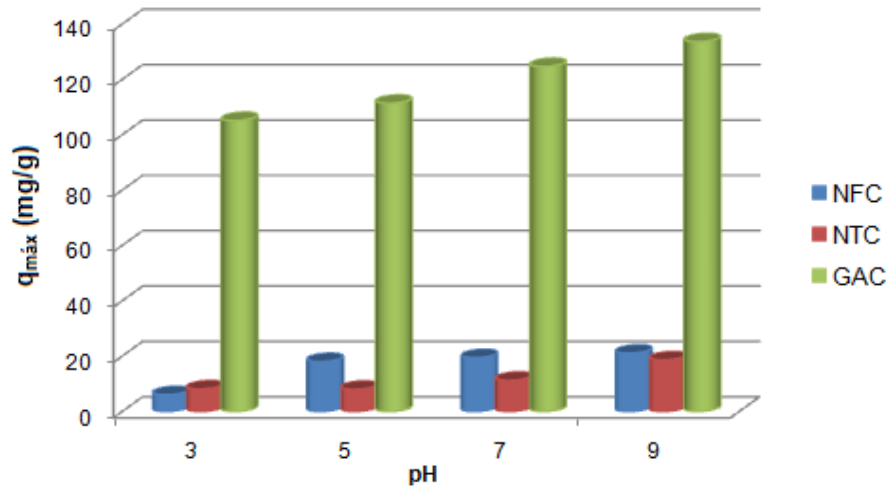


Figura 38 - Comparação dos três adsorventes

4.9 Comparação da adsorção de Atenolol e Cafeína

Na Figura 39 apresenta-se uma comparação da adsorção do Atenolol e da Cafeína sobre os diferentes adsorventes estudados, nas mesmas condições experimentais, massa de adsorvente de 0,05 g, $C_o=100\text{mg/L}$ e $T=30^\circ\text{C}$.

Nesta figura observa-se que a capacidade de adsorção da Cafeína para os três adsorventes é muito maior que com o Atenolol. O pH com maior capacidade de adsorção na Cafeína é pH=3 e com o Atenolol é pH=9. As capacidades máximas de adsorção da Cafeína variam na seguinte ordem: $GAC > NTC > NFC$ e, ao contrário, com o Atenolol variam: $GAC > NFC > NTC$.

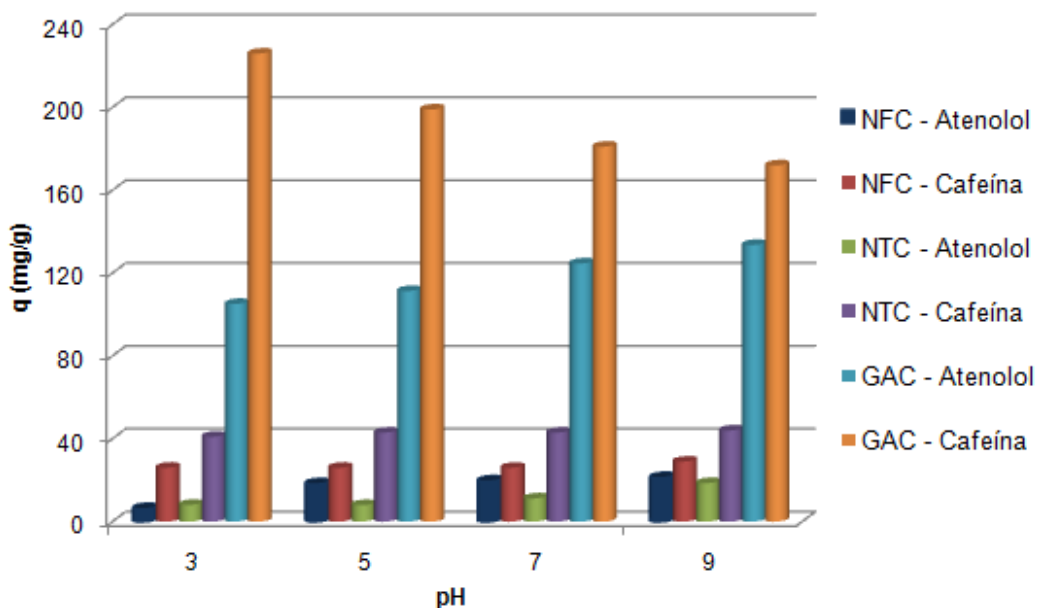


Figura 39 - Comparação do Atenolol com a Cafeína para uma massa de 0,05 g

5 Conclusão

Este projecto teve como objectivo o estudo da adsorção de soluções aquosas de Atenolol sobre três adsorventes: nanofibras de carbono, nanotubos de carbono e o carvão activado granular.

Em primeiro lugar observa-se, depois de estudar os tempos de equilíbrio, que a adsorção de Atenolol sobre as NFC e os NTC é muito mais rápida que sobre o GAC.

No entanto, as capacidades máximas de adsorção variam na seguinte ordem: GAC>>NFC>NTC.

A capacidade de adsorção de Atenolol sobre os três adsorventes depende do pH do meio, obtendo-se as capacidades máximas a pH=9 nos três casos. No entanto, a influência desta variável é maior no caso do adsorvente GAC que ao utilizar NFC e NTC.

Não é possível obter-se dados cinéticos da adsorção de Atenolol sobre as NFC e os NTC dada a alta velocidade do processo.

O estudo da cinética permite concluir que a adsorção de Atenolol sobre GAC é um processo limitado principalmente pela difusão interna, já que uma vez superada uma velocidade mínima de agitação esta não tem influência sobre a velocidade global do processo de adsorção. No entanto, comprovou-se experimentalmente que quanto maior é o tamanho de partícula, menor é a velocidade de adsorção.

Os valores negativos de entalpia com os três adsorventes indicam que a adsorção de Atenolol é um processo exotérmico.

Em relação à modelização dos dados experimentais pode-se concluir que:

- Os dados das isotérmicas de adsorção de Atenolol sobre GAC, NFC e NTC experimentais ajustam bem a equação de Freundlich.
- Os dados da evolução da concentração com o tempo sobre GAC seguem uma cinética de pseudo 2ª ordem.

6 Avaliação do trabalho realizado

6.1 Objectivos Realizados

Este projecto tinha como objectivo o estudo da adsorção de soluções aquosas de Atenolol sobre os seguintes adsorventes: NFC, NTC e GAC. Com este fim determinou-se o tempo de equilíbrio, o pH óptimo no qual se maximiza a capacidade de adsorção e foram feitas as isotérmicas de equilíbrio a diferentes temperaturas (30°C, 40°C e 65°C). Além disso foi possível estudar a cinética de adsorção para o caso do GAC.

Os objectivos propostos foram alcançados depois de cinco meses de trabalho.

6.2 Limitações e Trabalho Futuro

Neste trabalho encontraram-se algumas limitações:

- O método de análise não nos permite trabalhar com concentrações muito baixas, por isso trabalhou-se sempre com concentrações altas, um pouco irreais.
- Ao centrifugar as amostras, as temperaturas não se mantêm constantes, o que pode modificar um pouco os resultados obtidos.
- Não foi possível medir a cinética dos adsorventes NFC e NTC uma vez que se estabeleceu um plano de recolha de amostras de 30 em 30 minutos.
- A placa agitadora MULTIMATIC 9S J.P SELECTA não permite medir a velocidade de agitação, somente controlá-la.
- É um pouco complicado pesar com exactidão as NFC e os NTC já que a electricidade estática faz com que estas adiram às paredes dos frascos.

Como trabalhos futuros sugere-se trabalhar com concentrações mais realistas, mais baixas. Trabalhar com água real ou com água com matéria orgânica dissolvida. Sugere-se também fazer um leito em contínuo de modo a obter-se curvas de rotura.

6.3 Apreciação final

Ao final destes cinco meses, posso dizer que me sinto realizada e muito contente com o trabalho desenvolvido. Fazer o projecto num país com outro idioma foi bom para mim porque me obrigou a estudar um idioma que não sabia falar e muito menos escrever. Saio daqui com a certeza que fazer o Projecto de Desenvolvimento num país estrangeiro foi o melhor que fiz, cresci muito como pessoa e aprendi muito. Foi, sem dúvida, uma experiência que sempre vou e quero recordar.

7 Bibliografia

1. Bound, J. P., Voulvoulis, N., *Household Disposal of Pharmaceuticals as a Pathway for Aquatic Contamination in the United Kingdom*. London : Environmental Health Perspectives, 2005, Vol. 113. 12.
2. Torre, J. A. C., Lehamann, A. H., González, I. C., Carmona, E.M., Muñoz, A. H., *Presencia de fármacos en aguas residuales y eficacia de los procesos convencionales en su eliminación*, Tese Universidade Politécnica de Madrid.
3. Lavado, F. S., *Tratamientos combinados físico químicos y de oxidación para la depuración de aguas residuales de la industria corchera*, Tese Universidade de Extremadura (Espanha), 2007.
4. Mompelat, S., Bot, B. L., Thomas, O., *Ocurrence and fate of pharmaceutical products and by-products, from resource to drinking water*, *Environment International*, **35**, 803-814 (2009).
5. Williams, M., Saison, C., Williams, D. B., Kookana, R.S., *Can aquatic distribution of human pharmaceuticals be related.*, *Chemosphere*, **65** (11), 2253-2259 (2006).
6. Díaz, C., Fall, C., Quentin, E., Jiménez-Moleón, M.C., Esteller, M.V., Garrido, S.E., López, C.M., García, D., *Agua potable para comunidades rurales, reuso y tratamientos avanzados de aguas residuales domésticas*, *E-libro, RIPDA-CYTED/CIRA-UAEM*, 68-84 (2003).
7. Zhang, S.-J., Yu, H.-Q., Feng, H.-M., *PVA-based activated carbon fibers with lotus root-like*, *Carbon*, **44** (10), 2059-2068 (2006).
8. Faust, S.D., Aly, O. M., *Adsorption processes for water treatment*, *Butterworth-Heinemann*, Fevereiro 1989.
9. Imperial College London, www3.imperial.ac.uk. Acedido em Junho 2009
10. Liu, Q.-T. e Williams, H. E., *Kinetics and Degradation Products for Direct Photolysis of Beta-Blockers in Water*, *Environ. Sci. Techno.*, **41** (3), 803-810 (2007).
11. Calamari, D., Zuccato, E., Castiglioni, S., Bagnati, R., Fanelli, R., *Strategic Survey of Therapeutic Drugs in the Rivers Po and Lambro in Northern Italy*, *Environ. Sci. Techno.*, **37** (7), 1241-1248 (2003).
12. Wikipédia, www.wikipedia.org. Acedido em Junho 2009
13. Par Pharmaceutical, *Atenolol Tablets*, 2004.

14. Yin, G.-G., Kookana, R., Waite, T.D., *Endocrine Disrupting Chemicals (EDCs) and Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) in Reclaimed Water in Australia. Prepared for Australian Water Conservation Reuse and Research Program, Australian Water Conservation Reuse and Research Program report*, Australia, 2004.
15. *Operación unitária: Adsorción*, www.fcyt.umss.edu.bo. Acedido em Junho 2009.
16. Reinoso, F. R., *Adsorbentes en la solución de algunos problemas ambientales*, 1 ed. Alicante - Espanha: CYTED, 1, 15-35 (2004).
17. Lavado, F.S., *Tratamientos combinados físico-químicos y de oxidación para la depuración de aguas residuales de la industria corchera*, Tese Universidade de Extremadura (Espanha), 2007.
18. Barroso-Bujans, F., et al., *Degree of functionalization of carbon nanofibers with benzenesulfonic groups in an acid medium*, *Carbon*, **45** (8), 1669-1678 (2007).
19. Peng, X., et al *Adsorption of 1,2-dichlorobenzene from water to carbon nanotubes*, *Chemical Physics Letters*, **376**, 154-158 (2003).
20. Yang, S., Li, J., Shao, D., Hu, J., Wang, X., *Adsorption of Ni(II) on oxidized multi-walled carbon nanotubes: Effect of contact time, pH, foreign ions and PA*, *Journal of Hazardous Materials*, **166** (1), 109-116 (2009).
21. Road, S.-J., Da-Tsuen, Chang-Hua, *Adsorption of reactive dye onto carbon nanotubes: equilibrium, kinetics and thermodynamics*, *Journal of Hazardous Materials*, **144** (1-2), 93-100 (2007).
22. Laboratório alan Koulutus Ohjelma, www.publications.theseus.fi. Acedido em Junho 2009
23. Hameed, B.H., Ahmad, A.A. e Aziz, N., *Isotherms, kinetics and thermodynamics of acid dye adsorption on activated palm ash*, *Chemical Engineering Journal*, **133**, 195-203 (2007).
24. Liu, Y., Liu, Y-J, *Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics*, *Separation and Purification Technology*, **61**, 229-242 (2008).

Apêndices

Apêndice A: Tempo de equilíbrio

A.1: Nanofibras de carbono e nanotubos de carbono

Para calcular o tempo de equilíbrio, foi necessário calcular a capacidade de adsorção, para isso usou-se a seguinte equação:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \tag{A.1}$$

Exemplo de cálculo para t=30 minutos para as NFC:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \Leftrightarrow q_e = \frac{(98,279 - 67,205)}{0,05} \times 0,025 \Leftrightarrow q_e = 15,537 \text{ mg/g}$$

Na tabela que se segue, **Tabela A.1.1**, apresentam-se todos os valores do tempo, as concentrações lidas no espectrofotómetro e as capacidades de adsorção calculadas através da equação A.1 para as NFC e para os NTC.

Tabela A.1.1 - Valores do tempo, concentração e capacidade de adsorção para as NFC e os NTC

t (min)	NFC		NTC	
	C (mg/L)	q _e (mg/g)	C (mg/L)	q _e (mg/g)
0	98,279	0,000	96,717	0,000
30	67,205	15,537	76,149	10,284
90	62,842	17,718	76,821	9,948
130	63,366	17,456	76,671	10,023
1100	64,054	17,113	76,465	10,126

Apêndice B: Influência do pH do meio

B.1: Nanofibras de carbono e nanotubos de carbono

Os valores da concentração lidos no espectrofotómetro, o pH e a capacidade de adsorção calculada pela equação A.1 apresentam-se na **Tabela B.1.1**.

Tabela B.1.1 - Valores do pH, concentração e capacidade de adsorção para NFC e NTC

pH	NFC		NTC	
	C (mg/L)	q _e (mg/g)	C (mg/L)	q _e (mg/g)
3	80,986	6,040	81,849	8,113
5	73,416	18,003	95,100	7,982
7	62,042	19,405	76,687	11,219
9	63,900	21,031	69,963	18,603

B.2: Carvão activado

Na tabela que se segue, **Tabela B.2.1**, apresentam-se as concentrações lidas a tempos diferentes e a valores de pH diferentes e as capacidades de adsorção calculadas através da equação A.1.

Tabela B.2.1 - Valores do pH, concentrações e capacidade de adsorção para o GAC

pH	t (mins)	C (mg/L)	q _e (mg/g)
3	0	101,595	0,000
	30	93,570	40,125
	60	90,727	54,339
	90	89,561	60,173
	180	88,301	66,470
	300	86,219	76,883
	1380	82,509	95,430
	1500	81,908	98,438
	1560	80,569	105,129
	2000	80,569	105,129
5	0	98,392	0,000
	30	90,079	41,562
	60	88,084	51,537
	90	87,185	56,035
	180	84,575	69,085
	300	82,110	81,408
	1380	77,472	104,598
	1500	75,503	114,441
	1560	76,121	111,356
	2000	76,121	111,356
7	0	101,464	0,000
	30	92,992	42,360
	60	91,514	49,751
	90	89,528	59,682
	180	86,058	77,030
	300	84,141	86,616
	1380	78,053	117,057
	1500	77,800	118,322
	1560	76,533	124,655
	2000	76,533	124,655
9	0	101,955	0,000
	30	93,920	40,178
	65	91,650	51,527
	90	89,624	61,659
	180	86,377	77,894
	300	83,155	94,001
	1380	78,171	118,922
	1500	76,615	126,701
	1560	75,238	133,589
	2000	75,238	133,589

Apêndice C: Isotérmicas de adsorção

C.1: Nanofibras de carbono

Tabela C.1.1 - Valores obtidos para as isotérmicas de adsorção para as NFC

T=30°C		T=40°C		T=65°C	
C (mg/L)	q (mg/g)	C (mg/L)	q (mg/g)	C (mg/L)	q (mg/g)
89,084	27,087	91,273	28,399	95,967	20,906
82,146	21,938	75,809	17,345	81,148	14,811
68,239	19,497	45,093	14,581	66,030	12,143
62,542	18,759	34,844	12,273	57,303	11,850
57,397	17,808	28,265	11,761	48,708	10,067
52,861	16,932	24,444	10,975	34,654	8,768
43,945	15,574	22,720	10,081	0,000	0,000
36,826	14,349	4,662	3,315		
31,649	13,160	0,000	0,000		
25,525	11,643				
24,711	11,059				
22,444	10,779				
12,327	7,315				
11,633	7,135				
11,399	6,708				
0,000	0,000				

C.2: Nanotubos de carbono

Tabela C.2.1 - Valores obtidos para as isotérmicas de adsorção para os NTC

T=30°C		T=40°C		T=65°C	
C (mg/L)	q (mg/g)	C (mg/L)	q (mg/g)	C (mg/L)	q (mg/g)
86,007	23,903	91,984	23,567	91,215	22,094
74,490	13,221	79,407	13,929	81,256	12,380
61,516	10,717	66,096	11,083	70,031	9,689
56,919	9,724	62,182	9,839	64,461	9,054
22,918	7,024	54,143	8,413	55,076	8,094
21,002	6,287	43,087	7,253	51,978	7,658
17,852	5,952	22,613	6,126	23,960	5,265
14,621	5,380	20,995	5,500	21,820	4,837
0,000	0,000	17,609	5,320	0,000	0,000
		0,000	0,000		

C.3: Carvão Activado

Tabela C.3.1 - Valores obtidos para as isotérmicas de adsorção para o GAC

T=30°C		T=40°C		T=65°C	
C (mg/L)	q (mg/g)	C (mg/L)	q (mg/g)	C (mg/L)	q (mg/g)
88,5110	206,8058	89,1468	229,3429	92,9424	217,2868
74,4368	201,7033	76,3803	176,6150	73,4298	148,3006
62,8210	177,0685	67,0860	158,9299	61,2867	130,0984
52,0150	143,8935	55,1667	131,3653	52,7064	101,7094
42,1454	117,4367	43,3452	116,7556	36,4668	82,2733
35,9838	104,0546	36,3450	104,6664	34,3272	77,0412
30,2599	91,8532	28,9386	91,3670	0,0000	0,0000
24,8596	89,5743	0,0000	0,0000		
22,2960	83,6240				
0,0000	0,0000				

Para obter estes valores foi necessário variar as massas de adsorvente. Nas figuras que se seguem apresentam-se os gráficos com a variação das massas às três temperaturas (30, 40 e 65°C).

T=30°C

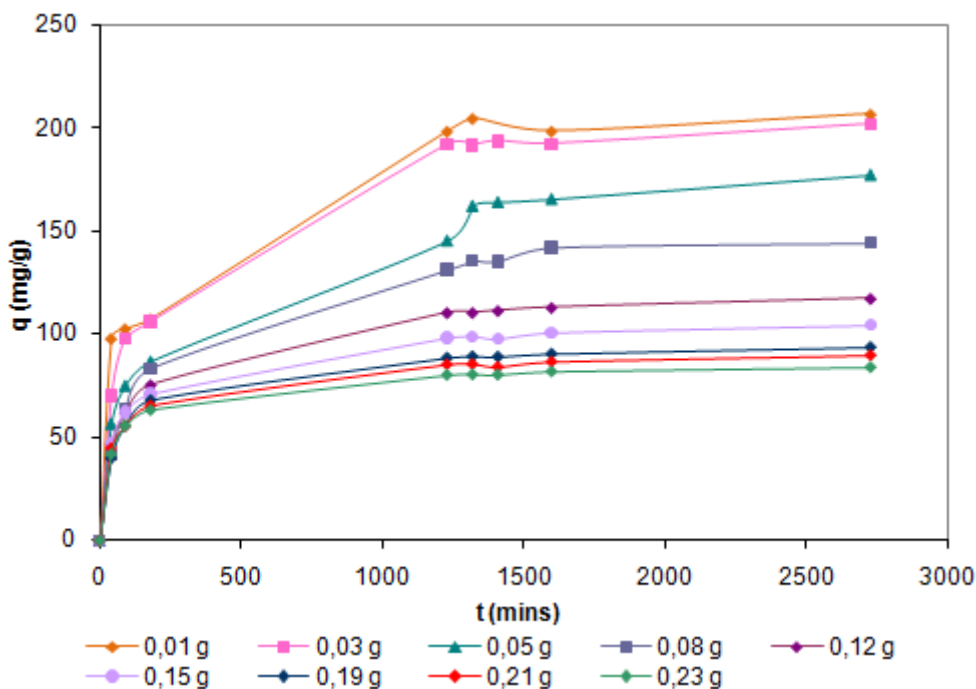


Figura C.3.1 - Capacidade de adsorção em função do tempo para diferentes massas a T=30°C

T=40°C

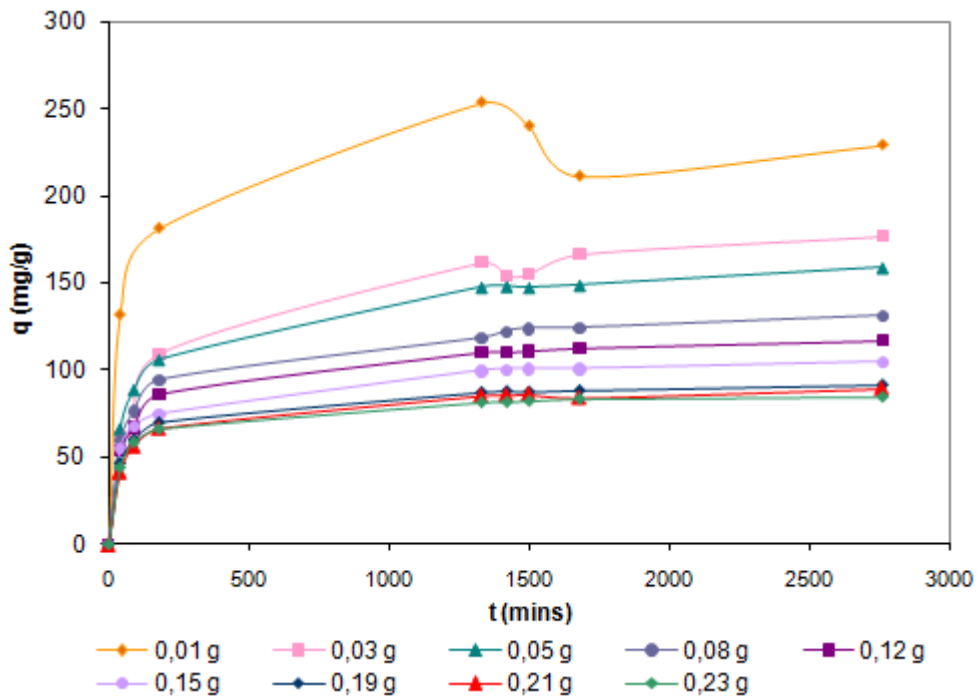


Figura C.3.2 - Capacidade de adsorção em função do tempo para diferentes massas a T=40°C

T=65°C

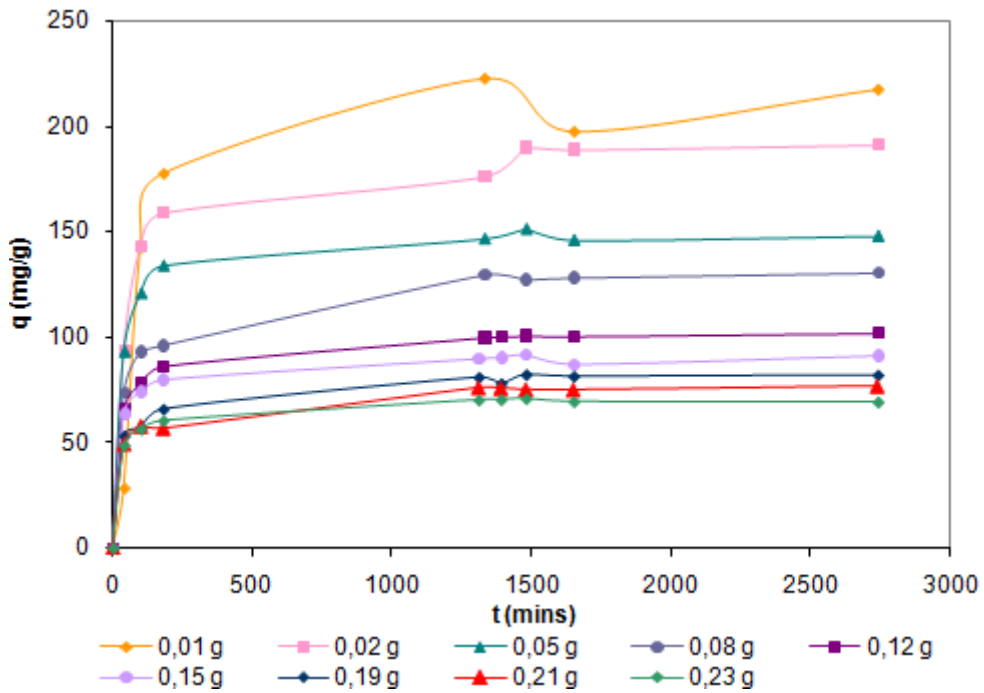


Figura C.3.3 - Capacidade de adsorção em função do tempo para diferentes massas a T=65°C

Apêndice D: Limitações ao transporte com GAC

D.1: Valores experimentais

Tabela D.1.1: Valores da concentração, da capacidade de adsorção e de tempo para diferentes diâmetros

dp (mm)	t (mins)	C (mg/L)	q (mg/g)
	0	98,723	0,000
	60	84,298	72,126
	130	79,635	95,441
	1260	67,877	154,227
	1400	67,215	157,541
0,500-0,589	0	100,101	0,000
	60	91,166	44,673
	130	86,344	68,787
	1260	76,072	120,146
	1400	75,928	120,864
	0	99,624	0,000
	60	83,847	78,888
	130	78,788	104,183
	1260	69,535	150,449
	1400	68,661	154,815
0,589-1,000	0	100,379	0,000
	60	87,099	66,139
	130	82,609	88,497
	1260	71,858	142,040
	1400	71,938	141,639
1,000-1,190	0	100,572	0,000
	60	89,895	53,277
	130	83,583	84,777
	1260	74,549	129,855
	1400	74,363	130,783

D.2: Modelo cinético de pseudo 2ª ordem

Tabela D.2.1: Valores experimentais da concentração e da capacidade de adsorção e os valores de t/q para estudar o modelos de pseudo 2ª ordem

dp (mm)	t (mins)	C (mg/L)	q (mg/g)	t/q (min.g/mg)
0,500-0,589	0	99,624	0,000	-
	60	83,847	78,888	0,761
	130	78,788	104,183	1,248
	1260	69,535	150,449	8,375
	1400	68,661	154,815	9,043
0,589-1,000	0	100,379	0,000	-
	60	87,099	66,139	0,907
	130	82,609	88,497	1,469
	1260	71,858	142,040	8,871
	1400	71,938	141,639	9,884
1,000-1,190	0	100,572	0,000	-
	60	89,895	53,277	1,126
	130	83,583	84,777	1,533
	1260	74,549	129,855	9,703
	1400	74,363	130,783	10,705

Figura D.2.1: Modelo cinético de pseudo 2ª ordem para o diâmetro de partícula de 0,500-0,589 mm

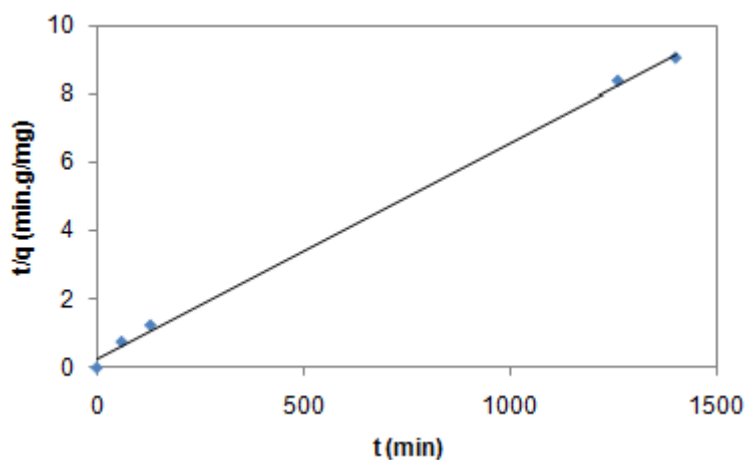


Figura D.2.2: Modelo cinético de pseudo 2ª ordem para o diâmetro de partícula de 0,589-1,000 mm

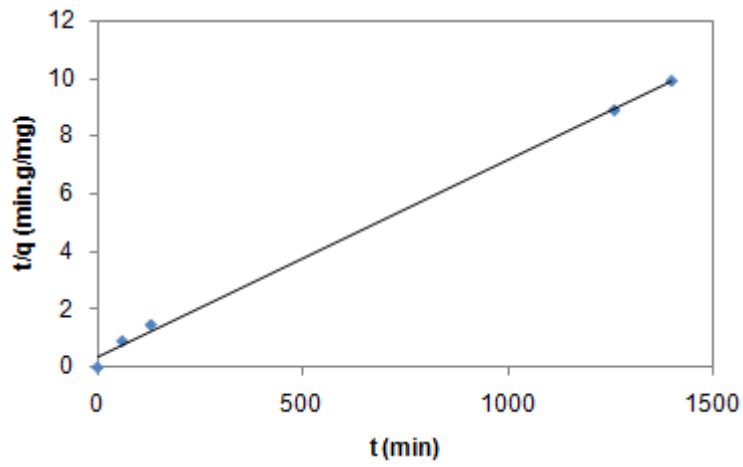
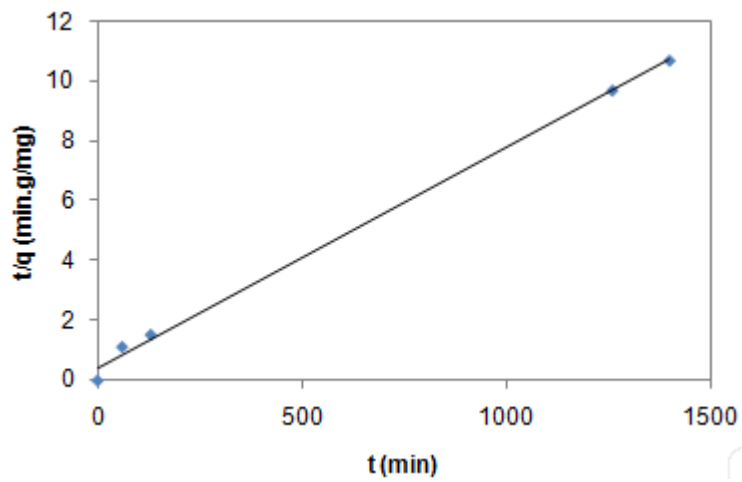


Figura D.2.3: Modelo cinético de pseudo 2ª ordem para o diâmetro de partícula de 1,000-1,190 mm



Apêndice E: Capacidades de adsorção experimentais do GAC para todas as massas

Tabela E.1- Capacidades de adsorção experimentais do GAC com todas as massas usadas

		$q_{e,exp}$ (mg/g)		
		30	40	65
m (g)	T (°C)			
0,010		206,806	158,930	215,177
0,032		201,703	176,615	185,229
0,050		177,069	158,930	149,487
0,081		143,893	131,365	129,775
0,120		117,437	116,756	101,625
0,150		104,055	104,666	91,610
0,190		93,438	91,367	82,273
0,210		89,574	89,413	77,078
0,230		83,624	84,475	69,088

Apêndice F: Parâmetros dos modelos cinéticos a pH 9

Tabela F.1 - Parâmetros dos modelos cinéticos a pH 9 e T=40°C

	m (g)	0,0103	0,0316	0,0500	0,0805	0,1201	0,1501	0,1902	0,2104	0,2304
Modelo pseudo 1ª ordem	k_1 (min ⁻¹)	1,38x10 ⁻³	1,61x10 ⁻³	1,61x10 ⁻³	1,61x10 ⁻³	1,61x10 ⁻³	1,61x10 ⁻³	1,61x10 ⁻³	1,38x10 ⁻³	1,61x10 ⁻³
	q_e (mg/g)	96,52	143,05	102,47	77,82	63,65	50,47	42,10	43,58	34,52
	r^2	0,852	0,949	0,969	0,965	0,966	0,948	0,935	0,924	0,888
Modelo pseudo 2ª ordem	k_2 (g/min.mg)	1,47x10 ⁻³	5,13x10 ⁻⁵	9,06x10 ⁻⁵	1,20x10 ⁻⁴	1,51x10 ⁻⁴	2,01x10 ⁻⁴	2,45x10 ⁻⁴	2,28x10 ⁻⁴	3,12x10 ⁻⁴
	q_e (mg/g)	232,56	175,44	158,73	131,58	117,65	105,26	91,74	89,29	84,75
	r^2	0,990	0,994	0,998	0,998	0,999	0,999	0,999	0,999	1,000
Modelo Difusão Intrapartícula	k_p (mg/g.min ^{1/2})	1,97	2,63	1,94	1,48	1,33	1,07	0,91	0,96	0,81
	C (mg/g)	155,1	53,42	69,32	63,01	56,70	56,60	50,35	46,14	48,84
	r^2	0,615	0,925	0,929	0,915	0,900	0,927	0,887	0,880	0,866
Modelo de Bangham	k_r (mg/g.min ^{1/m})	96,81	22,54	35,20	33,99	30,23	33,64	29,38	25,31	29,09
	m	8,22	3,75	5,09	5,69	5,63	6,72	6,69	6,02	7,07
	r^2	0,752	0,942	0,972	0,962	0,958	0,983	0,950	0,940	0,933

Tabela F.2 - Parâmetros dos modelos cinéticos a pH 9 e T=65°C

	m (g)	0,0103	0,0316	0,0500	0,0805	0,1201	0,1501	0,1902	0,2104	0,2304
Modelo pseudo 1ª ordem	k_1 (min ⁻¹)	1,15x10 ⁻³	1,84x10 ⁻³	1,61x10 ⁻³	1,61x10 ⁻³	1,61x10 ⁻³	1,38x10 ⁻³	1,61x10 ⁻³	1,38x10 ⁻³	1,15x10 ⁻³
	q_e (mg/g)	117,08	80,96	43,02	54,30	30,73	23,88	28,46	29,99	22,32
	r^2	0,628	0,797	0,770	0,787	0,834	0,719	0,775	0,877	0,792
Modelo pseudo 2ª ordem	k_2 (g/min.mg)	5,28x10 ⁻⁵	1,22x10 ⁻⁴	3,28x10 ⁻⁴	1,73x10 ⁻⁴	4,05x10 ⁻⁴	5,91x10 ⁻⁴	3,96x10 ⁻⁴	4,14x10 ⁻⁴	1,29 x10 ⁻³
	q_e (mg/g)	227,27	185,19	149,25	129,87	102,04	91,74	82,64	77,52	69,93
	r^2	0,983	0,996	0,999	0,996	1,000	0,999	0,999	1,000	1,000
Modelo Difusão Intrapartícula	k_p (mg/g.min ^{1/2})	3,16	1,62	0,97	1,18	0,74	0,54	0,68	0,64	0,45
	C (mg/g)	85,15	111,17	107,63	76,26	69,78	68,07	52,80	49,42	51,24
	r^2	0,612	0,746	0,702	0,883	0,858	0,819	0,899	0,910	0,819
Modelo de Bangham	k_r (mg/g.min ^{1/m})	15,62	65,84	75,16	48,10	48,37	50,71	35,38	33,83	37,21
	m	2,75	7,36	10,83	7,72	10,10	12,72	8,92	9,03	11,72
	r^2	0,640	0,811	0,813	0,946	0,948	0,923	0,968	0,969	0,934

Apêndice G: Exemplo de cálculo dos modelos cinéticos

Para massa de 0,05 g, T=30°C e pH=9:

Tabela G.1 - Cálculos para todos os modelos cinéticos para uma massa de 0,05 g, T=30°C e pH 9

m (g)	t (mins)	C (mg/L)	q (mg/g)	log (q _e -q) (mg/g)	t/q (min.g/mg)	log q (mg/g)	log t (min)	t ^{0,5} (min ^{0,5})
0,0500	0	98,235	0,000	2,248	-	-	-	0,000
	40	86,921	56,570	2,081	0,707	1,753	1,602	6,325
	90	83,236	74,993	2,009	1,200	1,875	1,954	9,487
	180	80,894	86,703	1,956	2,076	1,938	2,255	13,416
	1230	69,199	145,181	1,504	8,472	2,162	3,090	35,071
	1320	65,826	162,044	1,177	8,146	2,210	3,121	36,332
	1410	65,467	163,840	1,122	8,606	2,214	3,149	37,550
	1600	65,152	165,413	1,067	9,673	2,219	3,204	40,000
	2730	62,821	177,069	0,000	15,418	2,248	3,436	52,249

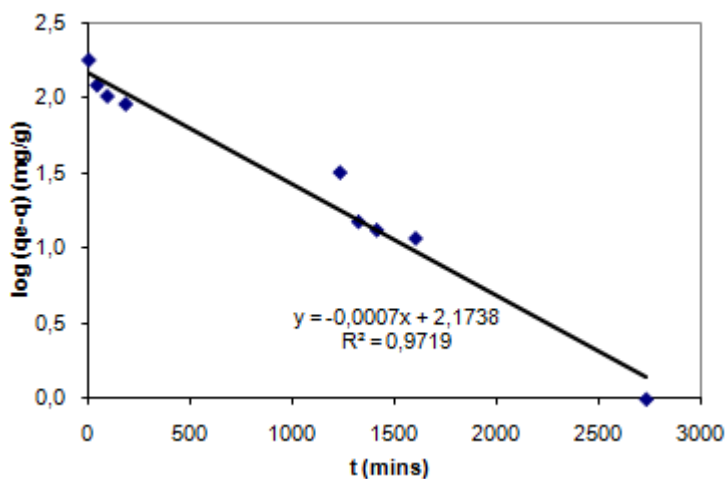


Figura G.1 - Modelo cinético de pseudo 1ª ordem para T=30°C, pH=9 e massa de 0,05 g

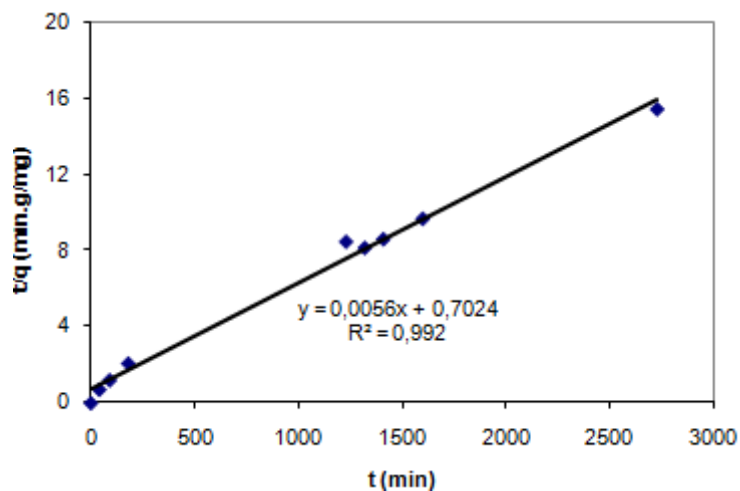


Figura G.2 - Modelo cinético de pseudo 2ª ordem para T=30°C, pH=9 e massa de 0,05 g

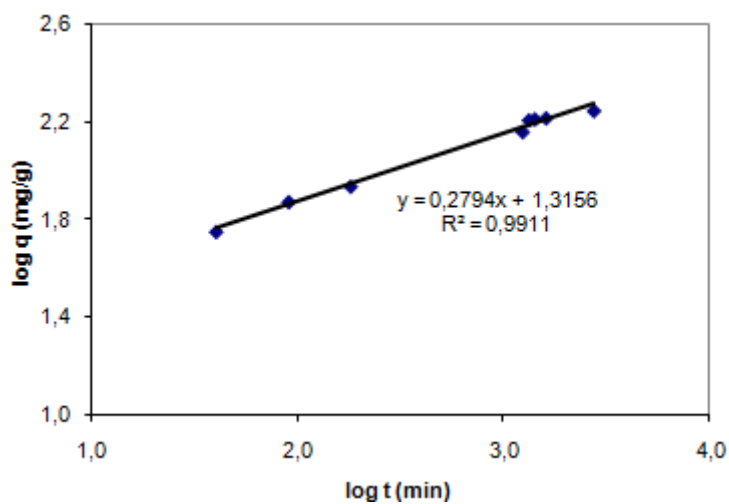


Figura G.3 - Modelo cinético de Bangham para T=30°C, pH=9 e massa de 0,05 g

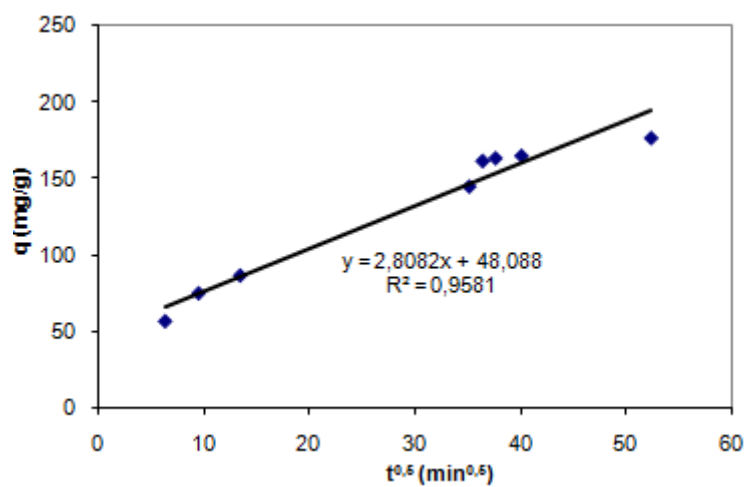


Figura G.4 - Modelo cinético de difusão intrapartícula para T=30°C, pH=9 e massa de 0,05 g