



**UNIVERSIDADE DE ÉVORA**

**ESCOLA DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA**

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**Estudo da Aplicação de Diversos Modelos e  
Metodologias na Análise de Adsorção em Fase Líquida**

**Carlos Eduardo de Sousa Rosa**

Orientação:

Prof. Doutor Peter Joseph Michael Carrott

Prof. Doutor João Manuel Valente Nabais

**Mestrado em Química**

Área de especialização: *Química de Materiais*

Dissertação

Évora, 2014



**UNIVERSIDADE DE ÉVORA**

**ESCOLA DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA**

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**Estudo da Aplicação de Diversos Modelos e  
Metodologias na Análise de Adsorção em Fase  
Líquida**

**Carlos Eduardo de Sousa Rosa**

Orientação:

Prof. Doutor Peter Joseph Michael Carrott

Prof. Doutor João Manuel Valente Nabais

**Mestrado em Química**

Área de especialização: *Química de Materiais*

Dissertação

Évora, 2014

*By three methods we may learn wisdom:  
first, by reflection, which is noblest;  
second, by imitation, which is easiest;  
and third, by experience, which is the most bitter.*

Confucius (551 – 479 B.C.)

## Agradecimentos

O trabalho desenvolvido nesta dissertação de mestrado é mais um marco e um objetivo a que me propus atingir e o qual foi possível compor com a ajuda de inúmeras pessoas.

Agradeço à Prof.<sup>a</sup> Manuela Carrott, o incentivo que sempre me deu através de contatos mantidos no período após o término da minha licenciatura em química. As suas informações e palavras de conselho foram sempre acolhidas com agradecimento.

Estou grato aos meus orientadores, Prof. Peter Carrott e ao Prof. João Nabais, pelas suas elevadas competências científicas demonstradas, pelo seu apoio, pela sua excelente orientação, pela exata análise crítica, pela inspiração de confiança e disponibilidade demonstradas no decorrer do trabalho.

Uma nota de agradecimento ao Prof. Paulo Mourão e à Prof.<sup>a</sup> Isabel Cansado pela ajuda prestada e conselhos na avaliação das possibilidades de objetos de estudo.

Um agradecimento especial ao colega Carlos Laginhas, pessoa que sempre me deu apoio e confiança para o desenvolvimento deste trabalho. O colega foi uma pessoa fulcral que me incentivou e estimulou a atingir esta meta. Não posso também deixar de referir a colega Luísa Marques que me deu todo o seu apoio.

A minha enorme gratidão à Tânia Pegacho, uma pessoa muito especial, que sempre me apoiou incondicionalmente na elaboração deste trabalho através dos seus incentivos, encorajamentos e palavra amiga.

Não posso deixar de agradecer à minha família. Pessoas que me deram força e vontade. Estou eternamente grato aos meus carinhos pais, à minha querida avó, à minha jubilosa irmã Margarida, ao meu prestimoso e sempre disponível irmão Nuno, aos meus tios, primos e primas.

Aos meus amigos de longa data, André Chibeles, João Roque, Luís Pegacho, Luís Roque, Pedro Pastor e Susana Costa, pelo carinho e incentivo em todos os momentos da minha vida.

## Resumo

Título: Estudo da Aplicação de Diversos Modelos e Metodologias na Análise de Adsorção em Fase Líquida.

Este trabalho contempla a utilização dos modelos de Langmuir, Freundlich, Sips, Redlich-Petersen, Toth, Dubinin–Radushkevich e Tempkin para análise de isotérmicas de adsorção de compostos fenólicos, amitriptilina e fluoxetina em carvões ativados e negros de fumo em fase líquida, obtidas pelo Grupo de Investigação de Química de Superfícies e Materiais da Universidade de Évora. Foi utilizado o ajuste não linear aos dados experimentais usando o *software Solver* do MS Excel. Para a avaliação da aplicabilidade dos modelos foram usadas as funções de erro, coeficiente de determinação, soma dos erros quadrados, média do erro relativo, desvio padrão percentual de Marquardt, função de erro fracionada híbrida, soma dos erros absolutos, chi-quadrado, raiz quadrada da média do erro e média percentual dos erros.

Os modelos que apresentaram melhor ajuste foram os modelos de Sips, Freundlich, Toth e Langmuir observando-se para estes modelos as melhores correlações e minimização das funções de erro.

Palavras-chave: Isotérmicas, Adsorção, Carvão Ativado, Negro de Fumo, Fenóis, Amitriptilina, Fluoxetina, Funções de Erro, Langmuir, Freundlich, Sips, Redlich-Petersen, Toth, Dubinin–Radushkevich, Tempkin.

## Abstract

Title: Study of the Application of Various Models and Methodologies in the Analysis of Adsorption from the Liquid Phase.

Isotherm adsorption models of Langmuir, Freundlich, Sips, Redlich-Petersen, Toth, Dubinin-Radushkevich and Tempkin were used to analyse isotherms of adsorption of phenolic compounds, amitriptyline and fluoxetine on activated carbons and carbon blacks from the liquid phase. The samples were obtained by the Surface & Materials Chemistry Group from University of Évora. The non-linear form of the models were used and fitted to the data using Solver from the MS Excel software. Several error functions were used, such as the Coefficient of Determination, the Sum of Squares of Errors, the Average Relative Error, the Marquardt's Percent Standard Deviation, the Hybrid Fractional Error Function, the Sum of Absolute Errors, the Nonlinear Chi-square Test, the Residual Root Mean Square Error and the Average Percentage Errors.

Sips, Freundlich, Toth and Langmuir models were considered to be the best-fitting, as they gave the best correlation and minimization of the error functions of the data.

Keywords: Isotherms, Adsorption, Activated Carbon, Carbon Black, Phenols, Amitriptyline, Fluoxetine, Error Functions, Langmuir, Freundlich, Sips, Redlich-Petersen, Toth, Dubinin-Radushkevich, Tempkin.

## Índice

Índice de Figuras .....	ix
Índice de Tabelas .....	x
Índice de Equações .....	xi
Nomenclatura .....	xiii
1. Introdução .....	1
2. Modelos de Isotérmicas de Adsorção .....	5
2.1 Modelo de Langmuir .....	6
2.2 Modelo de Freundlich .....	8
2.3 Modelos de Base Langmuir-Freundlich .....	10
2.3.1 Modelo de Sips .....	10
2.3.2 Modelo de Redlich-Petersen .....	11
2.3.3 Modelo de Hill .....	12
2.3.4 Modelo de Toth .....	12
2.3.5 Modelo de Koble-Corrigan .....	13
2.3.6 Modelo de Khan .....	13
2.3.7 Modelo de Radke-Prausnitz .....	14
2.3.8 Modelo de Mathews-Weber .....	14
2.3.9 Modelo de Fritz-Schluender .....	15
2.4 Modelo de Dubinin-Radushkevich .....	15
2.5 Modelo de Tempkin .....	18
3. Funções de Erro .....	21
3.1 Coeficiente de Determinação ( $r^2$ ) .....	22
3.2 Soma dos Erros Quadrados (SSE ou ERRSQ) .....	22
3.3 Média do Erro Relativo (ARE) .....	23
3.4 Desvio Padrão Percentual de Marquardt (MPSD) .....	23
3.5 Função de Erro Fracionada Híbrida (HYBRID) .....	24
3.6 Soma dos Erros Absolutos (SAE) .....	24

3.7 Chi-quadrado ( $\chi^2$ )	25
3.8 Raíz Quadrada da Média do Erro (RMSE)	25
3.9 Média Percentual dos Erros (APE)	25
4. Estudos Termodinâmicos	26
5. Utilização à Escala Global dos Modelos de Isotérmicas de Adsorção	28
6. Resultados e Discussão	31
6.1. Representação Gráfica	32
6.1.1 Ordenada na Origem	37
6.1.2 Modelo de Isotérmica	39
6.1.2.1 A Capacidade de Adsorção	44
6.2 Exemplo Prático	46
7. Conclusão	48
8. Bibliografia	51
Anexo A. – Valores de parâmetros de modelos de isotérmicas e funções de erro	62



## Índice de Figuras

Figura 1 – Exemplo de representação gráfica para uma isotérmica de Langmuir. ....	7
Figura 2 – Exemplo de representação gráfica para uma isotérmica de Freundlich. ....	10
Figura 3 – Exemplo de representação gráfica da curva característica de Dubinin–Radushkevich. ....	17
Figura 4 – Representação gráfica de uma isotérmica de adsorção para a qual o modelo de Dubinin–Radushkevich tem aplicação. ....	17
Figura 5 – Exemplo de representação gráfica para uma isotérmica de Tempkin. ....	19
Figura 6 – Exemplo de representação gráfica para isotérmicas de Langmuir, Freundlich, Dubinin–Radushkevich e Tempkin. ....	20
Figura 7 – Gráficos qualitativos alusivos à referência nos portais de pesquisa de informação científica das equações de Langmuir, Freundlich, Sips, Redlich-Petersen, Toth, Dubinin-Radushkevich e Tempkin pelas fontes de informação a) <a href="http://www.scirus.com">http://www.scirus.com</a> e b) <a href="http://www.scopus.com">http://www.scopus.com</a> . ....	29
Figura 8 – Mapa indicativo e qualitativo da origem da bibliografia consultada. ---	30
Figura 9 – Representação gráfica de valores experimentais e ajustes obtidos por regressão não linear dos modelos estudados às isotérmicas para a adsorção de fenóis, amitriptilina e fluoxetina em carvões ativados e negros de fumo (I a XVI). ....	34

## Índice de Tabelas

Tabela 1 – Identificação da proveniência de dados aplicados na obtenção dos gráficos da figura 9. -----	33
Tabela 2 – Comparação de valores obtidos de $r^2$ para dados com origem e sem origem incorporada para as diferentes equações dos modelos de isotérmicas representadas nos gráficos da figura 9. -----	38
Tabela 3 – Valores dos parâmetros e funções de erro obtidos através de cálculo das equações dos diferentes modelos. -----	40
Tabela 4 – Sequência, em sentido decrescente, de equações determinadas como sendo mais adequadas a cada isotérmica para os gráficos da figura 9. ---	41
Tabela 5 – Agrupamentos de gráficos por forma da isotérmica e classificação de Giles.-----	42
Tabela 6 – Valores da capacidade de adsorção obtidos através de cálculo das diferentes equações e estimados através dos gráficos da figura 9. -----	44
Tabela 7 – Valores de parâmetros calculados pelas diferentes equações de isotérmicas e valores das funções de erro.-----	62

## Índice de Equações

- (1) Equação de Langmuir
- (2) Equação do Fator de Separação de Langmuir
- (3) Equação de Lineweaver-Burk
- (4) Equação de Langmuir Linearizada
- (5) Equação de Eadie-Hofstee
- (6) Equação de Scatchard
- (7) Equação de Freundlich
- (8) Equação de Freundlich Linearizada
- (9) Equação de Sips
- (10) Equação de Redlich-Petersen
- (11) Equação de Hill
- (12) Equação de Toth
- (13) Equação de Koble-Corrigan
- (14) Equação de Khan
- (15) Equação de Radke-Prausnitz
- (16) Equação de Mathews-Weber
- (17) Equação de Fritz-Schluender
- (18) Equação de Dubinin-Radushkevich
- (19) Equação da energia livre média de adsorção de Dubinin-Radushkevich
- (20) Equação do Parâmetro  $\varepsilon$  de Dubinin-Radushkevich
- (21) Equação Linearizada de Dubinin-Radushkevich
- (22) Equação de Tempkin
- (23) Equação Linearizada de Tempkin
- (24) Equação de *Coefficient of Determination*
- (25) Equação de *Sum of Squares of Errors*
- (26) Equação de *Average Relative Error*

- (27) Equação de *Marquardt's Percent Standard Deviation*
- (28) Equação de *Hybrid Fractional Error Function*
- (29) Equação de *Sum of Absolute Errors*
- (30) Equação de *Nonlinear Chi-square Test*
- (31) Equação de *Residual Root Mean Square Error*
- (32) Equação de *Average Percentage Errors*
- (33) Equação de Gibbs-Helmholtz
- (34) Equação do Parâmetro  $K_L$  da Energia de Gibbs

## Nomenclatura

### Letras Minúsculas

$a_K$	Expoente isotérmico do modelo de Khan
$a_R$	Contante isotérmica de Redlich–Peterson (L/mg)
$a_{RP}$	Constante isotérmica do modelo Radke–Prausnitz
$a_S$	Constante isotérmica do modelo Sips (L/mg)
$a_T$	Constante isotérmica de Toth (L/mg)
$b$	Constante isotérmica de Langmuir (dm <sup>3</sup> /mg)
$b_K$	Constante isotérmica do modelo de Khan
$b_{MW}$	Constante isotérmica do modelo de Mathews-Weber
$b_T$	Constante isotérmica de Tempkin
$g$	Expoente isotérmico de Redlich–Peterson
$m_{FS}$	Expoente de Fritz–Schlunder
$n$	Intensidade de adsorção
$n_H$	Coefficiente de cooperação de Hill da interação de ligação
$n_{MW}$	Constante isotérmica de Mathews-Weber
$p$	Número de parâmetros
$q_e$	Quantidade de adsorvato no adsorvente em equilíbrio (mg/g)
$q_{e,calc}$	Concentração de adsorvato calculado em equilíbrio (mg/g)
$q_{e,meas}$	Concentração de adsorvato medido em equilíbrio (mg/g)
$q_{mFS}$	Capacidade máxima de adsorção (mg/g)
$q_s$	Capacidade de saturação teórica isotérmica (mg/g)
$q_{SH}$	Captção máxima de saturação isotérmica de Hill (mg/L)
$r_R$	Constante isotérmica do modelo de Radke–Prausnitz
$r^2$	Coefficiente de correlação
$t$	Constante isotérmica do modelo de Toth

## Letras Maiúsculas

$A$	Constante isotérmica Koble-Corrigan ( $L^n \text{mg}^{1-n}/\text{g}$ )
$A_T$	Constante isotérmica de ligação de equilíbrio de Tempkin (L/g)
$B$	Constante isotérmica de Koble–Corrigan (L/mg) <sup>n</sup>
$B_{DR}$	Constante isotérmica Dubinin–Radushkevich
$C_{Ae}$	Quantidade adsorvida no sólido no equilíbrio (mg/L)
$C_e$	Concentração de equilíbrio (mg/L)
$C_0$	Concentração inicial de adsorvato (mg/L)
$E$	Energia livre média (kJ/mol)
$\Delta G^o$	Variação da energia livre de Gibbs (J/mol)
$\Delta H^o$	Variação da entalpia (J/mol)
$K_1$	Constante de equilíbrio de Hill-de Boer (L/mg)
$K_2$	Constante energética da interação entre moléculas adsorvidas (KJ/mol)
$K_{ad}$	Constante isotérmica de Dubinin–Radushkevich ( $\text{mol}^2/\text{kJ}^2$ )
$K_D$	Constante de Hill
$K_f$	Constante isotérmica de Freundlich relacionada com a capacidade de adsorção (mg/g) ( $\text{dm}^3/\text{g}$ ) <sup>n</sup>
$K_{FS}$	Constante de equilíbrio Fritz-Schlunder (L/mg)
$K_L$	Constante isotérmica de Langmuir (L/mg)
$K_{MW}$	Constante isotérmica de Mathews-Weber
$K_R$	Constante isotérmica Redlich–Peterson (L/g)
$K_S$	Constante isotérmica modelo de Sips (L/g)
$K_t$	Constante isotérmica de Toth (mg/g)
$N$	Número de observações experimentais na isotérmica
$Q_e$	Quantidade de adsorvato no adsorvente em equilíbrio (mg/g)
$Q_0$	Capacidade de cobertura máxima da monocamada (mg/g)
$R$	Constante universal dos gases perfeitos (8.314 J/mol K)

$R_L$	Fator de separação
$\Delta S^o$	Varição da entropia (J/mol.K)
$T$	Temperatura (K)

#### Letras Gregas

$\varepsilon$	Constante isotérmica do modelo de Dubinin–Radushkevich
$\theta$	Grau de cobertura de superfície
$\beta_R$	Expoente isotérmico do modelo de Radke–Prausnitz
$\beta_S$	Expoente isotérmico do modelo de Sips

# 1.Introdução



## 1. Introdução

O processo de adsorção é um fenómeno de superfície pelo qual os componentes de uma mistura fluida (gasosa ou líquida) são atraídos para a superfície de um sólido adsorvente e criam ligações físicas ou químicas. Este processo é visto como uma forma promissora de tratamento de águas e águas residuais, bem como usados, por exemplo, em processos de catálise, purificação de gases e líquidos [1].

As relações de equilíbrio entre adsorventes e adsorvatos são descritas por isotérmicas de adsorção [2], determinadas a temperatura constante [3], e que permitem determinar a capacidade de adsorção de um adsorvente para uma denominada substância [2].

Os diferentes parâmetros das isotérmicas e as suposições termodinâmicas adjacentes aos modelos de equilíbrio, conseguem dar informações relativas ao mecanismo de adsorção, propriedades da superfície e afinidade com o adsorvente. Para o desenvolvimento de sistemas de adsorção e execução de uma avaliação do sistema é necessário a aplicação e conhecimento de modelos isotérmicos de adsorção [4]. A otimização de um sistema específico adsorvente/adsorvato é importante sendo necessário estabelecer a correlação mais apropriada para os dados experimentais de equilíbrio [5]. Existem vários modelos de isotérmicas que podem ser utilizados, tais como os modelos de Langmuir, Freundlich, Sips, Redlich-Petersen, Toth, Dubinin–Radushkevich ou Tempkin [1].

É importante a procura do melhor ajuste numa isotérmica de adsorção e para tal, o método de regressão não linear tem-se mostrado a melhor forma de obter um ajuste mais eficaz e mais coerente com os resultados experimentais [1,2,6-11]. O método de regressão não linear envolve a minimização da distribuição do erro entre os dados experimentais e a isotérmica prevista. São utilizadas funções de erro para minimizar a distribuição de erro entre os dados experimentais e os dados previstos. A distribuição do erro é minimizada ou por minimização da função do erro ou por maximização das funções do erro. O coeficiente de determinação,  $r^2$  é a função de erro mais utilizada para minimizar a distribuição do erro entre os dados experimentais de equilíbrio e as isotérmicas [7]. Outras funções de erro têm sido recentemente utilizadas por investigadores tais como a função de erro fracionada híbrida (*hybrid fractional error function*, HYBRID), desvio padrão percentual de Marquardt (*Marquardt's percent standard deviation*, MPSD), a média do erro relativo (*average relative error*, ARE), soma dos erros absolutos (*sum of the absolute errors*, SAE ou também determinado de EABS), Chi-quadrado (*Chi-square*,  $\chi^2$ ), soma dos erros quadrados (*sum of*

*the errors squared*, ERRSQ ou SSE) [7], raiz quadrada da média do erro (*root mean square errors*, RMSE) [12] e a média percentual dos erros (*average percentage errors*, APE) [13].

Na aplicação e determinação das constantes dos modelos de isotérmicas pelos métodos não lineares os cálculos são efetuados através de *software* adequado. O procedimento de minimização adotado neste trabalho passa pela maximização do coeficiente de determinação entre os dados experimentais e dados teóricos do modelo aplicando a função *Solver* do *software* Microsoft Excel [1].

O desenvolvimento de novos carvões ativados (AC) tem sido constante e permanente ao longo das últimas décadas, em particular, a partir de materiais que tenham um custo mais baixo e uma regeneração menos onerosa, pois este material é um adsorvente poroso de excelência com múltiplas e diversas aplicações. São materiais com uma grande área de superfície de poros, com estrutura controlável, tendo uma elevada estabilidade térmica e uma baixa reatividade ácido/base. Além dos carvões ativados, também os negros de fumo podem ser utilizados como materiais de adsorção. Os negros de fumo são produzidos pela combustão parcial de hidrocarbonetos na forma líquida ou gasosa. Os carvões ativados e negros de fumo têm uma versatilidade para a remoção de um amplo tipo de poluentes orgânicos e inorgânicos dispersos em meio aquoso ou mesmo meio gasoso. Os carvões ativados e negros de fumo são amplamente usados numa grande variedade de aplicações, tais como em usos médicos, na remoção de odores, na separação e purificação de gases, em catálise e em armazenamento de gás [14].

Estes factos levaram os investigadores a explorar e avaliar a viabilidade de materiais naturais, renováveis e de baixo custo, tais como, pó de bambu [15,16], turfa [2,17], quitosano [18-21], lenhina [8,22], algas [23,24], fibras de coco [25-27], casca de arroz [11,28,29], casca de limão [5,30], como adsorventes alternativos no controlo da poluição de águas em processos de correção e descontaminação [1].

O Grupo de Química de Superfícies e Materiais do Centro de Química de Évora da Universidade de Évora tem desenvolvido trabalhos de investigação na utilização de diversos carvões ativados e negros de fumo para aplicações de adsorção em soluções aquosas, entre outros estão os carvões ativados preparados a partir de cortiça [31], de casca de amêndoa [32], caroço de azeitona [14] e endocarpo de café [33].

A análise e avaliação da aplicabilidade dos diversos modelos em estudo é importante pois permitirá determinar qual ou quais, os modelos com melhores ajustes aos dados experimentais. Esta determinação permite saber se o modelo em estudo é válido e com resultados positivos para a sua utilização no tratamento de dados experimentais em adsorção de fenóis, amitriptilina e fluoxetina em carvões ativados e negros de fumo. A otimização de dados é importante de modo a utilizar um modelo em que os valores são os mais ajustados aos valores experimentais de forma a obter informações características relativas a por exemplo mecanismos de adsorção e afinidades com o adsorvente.

## **2. Modelos de Isotérmicas de Adsorção**

## 2. Modelos de Isotérmicas de Adsorção

### 2.1 Modelo de Langmuir

O modelo isotérmico de Langmuir, foi originalmente desenvolvido para descrever a adsorção de moléculas gasosas em superfícies sólidas e foi modificado para aplicação de uma isotérmica de adsorção em superfícies sólidas [34]. Este modelo tem sido tradicionalmente utilizado para quantificar e verificar o desempenho de diferentes adsorventes. Na sua formulação, este modelo assume uma adsorção de monocamada, isto significa que a camada adsorvida é de apenas uma molécula em espessura. Segundo o modelo, a adsorção apenas pode ocorrer num número finito e fixo de sítios localizados, que são idênticos e equivalentes sem existência de interação lateral e sem impedimento estérico entre as moléculas adsorvidas mesmo em locais adjacentes [1]. A concentrações iniciais baixas o modelo pode transformar-se na Lei de Henry [35].

Na sua derivação, o modelo isotérmico de Langmuir refere-se a uma adsorção homogénea, em que cada molécula possui uma entalpia ( $\Delta H$ ) ou energia de adsorção ( $E_a$ ) constantes, onde todos os locais possuem igual afinidade pelo adsorvato, sem transmigração do adsorvato no plano de superfície [1]. É caracterizado graficamente por um patamar, ou seja, tem um ponto de equilíbrio de saturação onde uma molécula ocupa um local e onde não pode existir mais adsorção. A expressão matemática da teoria de Langmuir, na sua forma não linear é apresentada pela expressão (1) [1].

$$q_e = \frac{Q_o b C_e}{1 + b C_e} \quad (1)$$

A sua forma gráfica é traçada através da representação de  $C_e$  versus  $q_e$ , mostrada na figura 1.

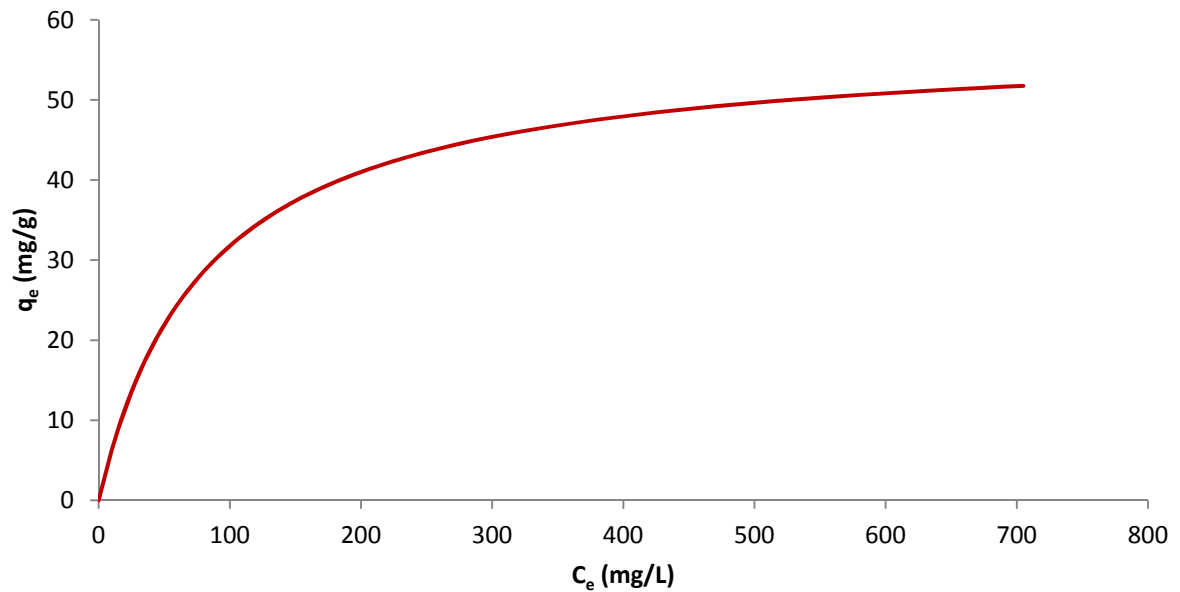


Figura 1 – Exemplo de representação gráfica para uma isotérmica de Langmuir.

É possível representar uma constante adimensional, conhecida por fator de separação ( $R_L$ ) da seguinte forma,

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_o} \quad (2)$$

Onde  $K_L$  (L/mg) se refere à constante de Langmuir ( $b$ ) e  $C_o$  (mg/L) é a concentração inicial de adsorvato. Neste contexto, valores mais baixos de  $R_L$  refletem uma adsorção mais favorável. Segundo alguns autores pode indicar-se a natureza do processo de adsorção com base no valor de  $R_L$  como [1]:

- .  $R_L > 1$  (não favorável)
- .  $R_L = 1$  (Linear)
- .  $0 < R_L < 1$  (favorável)
- .  $R_L = 0$  (irreversível)

Efetivamente,  $R_L$  não pode ser superior à unidade ou exatamente igual a zero. Sendo que desta forma, outros autores limitam-se a referir que os valores de  $R_L$  entre 0 e 1 indicam a aplicabilidade da equação de Langmuir [26].

As equações linearizadas mais comuns são as equações de Lineweaver-Burk (3), Langmuir (4), Eadie-Hofstee (5) e Scatchard (6) [13].

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{bQ_0} \frac{1}{C_e} + \frac{1}{Q_0} \quad (3)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_0} C_e + \frac{1}{Q_0 b} \quad (4)$$

$$q_e = -\frac{1}{b} \frac{q_e}{C_e} + Q_0 \quad (5)$$

$$\frac{q_e}{C_e} = -bq_e + bQ_0 \quad (6)$$

## 2.2 Modelo de Freundlich

O modelo isotérmico de Freundlich é o modelo conhecido mais antigo que descreve a adsorção reversível e não-ideal não estando restrita à monocamada. Este modelo empírico pode ser aplicado à adsorção de multicamada, com uma distribuição não uniforme do calor de adsorção (variação do valor de entalpia ( $\Delta H$ )) e afinidades na superfície heterogénea.

Freundlich desenvolveu a expressão para a sua aplicação na adsorção em carvão animal. A utilização do modelo permitiu demonstrar que o rácio de adsorvato numa determinada massa de adsorvente não era constante a diferentes concentrações de solução.

Nesta perspetiva, a quantidade adsorvida é a soma da adsorção em todos os locais (tendo todos os locais diferentes energias de ligação), onde os locais de ligação mais fortes são ocupados primeiro até à energia de adsorção decrescer exponencialmente após o término do processo de adsorção [1].

A sua expressão matemática é representada pela equação (7),

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (7)$$

Atualmente, o modelo de Freundlich é largamente utilizado em sistemas heterogêneos, em especial para compostos orgânicos ou espécies muito interativas em carvões ativados e peneiros moleculares. O fator  $1/n$  varia tipicamente entre 0 e 1 e é uma medida da intensidade de adsorção ou heterogeneidade da superfície, sendo mais homogênea quando tende para zero. Quando se obtém o fator  $1/n < 1$ , a isotérmica é côncava em relação ao eixo de  $C_e$  e, nos casos em que se obtém  $1/n > 1$  a isotérmica é convexa o que pode ser uma indicação de uma adsorção cooperativa.

A isotérmica de Freundlich tem sido recentemente criticada pelo facto de ser limitada no que respeita a uma base fundamental termodinâmica, não se aproximando da lei de Henry em baixos valores de concentração de solução [1].

Esta isotérmica tem no entanto uma norma prática [36], denominada *Standard Practice for Determination of Adsorptive Capacity of Activated Carbon by Aqueous Phase Isotherm Technique – ASTM D 3860 – 98*, aceite para a determinação da capacidade adsortiva para a remoção de poluentes em meio aquoso através do uso de carvões ativados.

A equação não-linear de Freundlich (7) pode ser linearizada obtendo-se a seguinte expressão [1],

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (8)$$

A sua forma gráfica é traçada através da representação de  $\ln C_e$  versus  $\ln q_e$ .

A figura 2 apresenta uma representação gráfica de uma isotérmica de Freundlich.



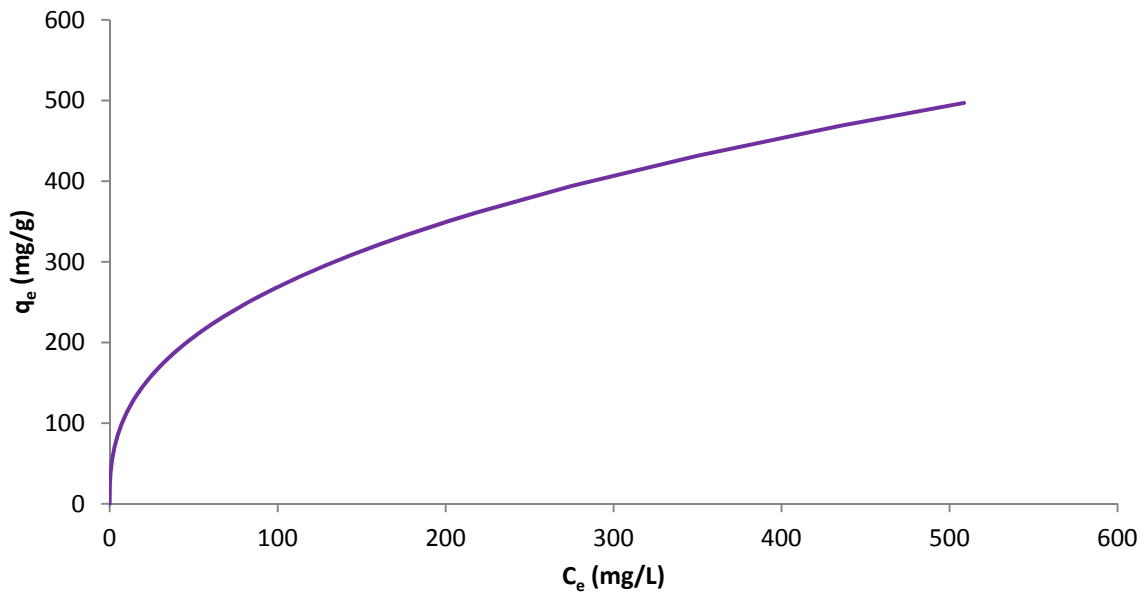


Figura 2 – Exemplo de representação gráfica para uma isotérmica de Freundlich.

### 2.3 Modelos de Base Langmuir-Freundlich

É possível encontrar outras equações isotérmicas modificadas que são baseadas na equação da isotérmica de Langmuir (1). Uma característica comum a estas equações modificadas prende-se com o facto de se obterem melhores resultados em superfícies heterogéneas.

#### 2.3.1 Modelo de Sips

Sips estendeu o uso da equação de Langmuir a uma superfície heterogénea energética sólida. Baseado no pressuposto de uma distribuição quasi-Gaussiana de energia, Sips derivou uma isotérmica contendo um fator de heterogeneidade de superfície,  $\beta_s$ . A equação de Sips (9) é apresentada na seguinte forma [34],

$$q_e = \frac{K_s C_e^{\beta_s}}{1 + a_s C_e^{\beta_s}} \quad (9)$$

No seguimento da equação de Sips, muitas outras isotérmicas foram desenvolvidas contendo o fator de heterogeneidade de superfície,  $\beta_s$  [34].

O termo  $1/n$  no modelo de Freundlich (7) indica a intensidade de adsorção ou heterogeneidade da superfície, sendo desta forma comparável ao significado físico do fator de heterogeneidade,  $\beta_s$ , usado na equação de Sips (9) e em outras equações modificadas de Langmuir [34].

Vários autores, [15,22,30,37-40], demonstram a utilização do modelo de Sips com bons resultados obtendo boa correlação ( $r^2$ ) entre os dados experimentais e os valores do modelo. A análise da utilização deste modelo foi utilizada anteriormente em diversas publicações [23,24,41,42], onde é referido que a concentrações baixas de soluto, este modelo aproxima-se da equação de Freundlich (7), não obedecendo desta forma à Lei de Henry, e a concentrações mais elevadas de soluto aproxima-se da equação de Langmuir assumindo uma adsorção de monocamada. Os dados resultantes da aplicação deste modelo numa vasta gama de pH, também se mostram positivos conforme descrito em [23,43], bem como para a variação de temperatura [42,44]. Os autores *Theydan et al.* [44], explicam que com o aumento da temperatura a atividade de superfície e a energia cinética também aumentam, o que provoca que as forças de interação entre adsorvente e soluto sejam mais fortes do que as forças entre soluto e solvente.

Existem outras isotérmicas contendo o mesmo fator,  $\beta_s$  com outras denominações, tais como o modelo de Redlich-Petersen,  $g$ , modelo de Hill,  $n_H$ , modelo de Toth,  $t$ , modelo de Koble-Corrigan,  $n$ , modelo de Khan,  $a_K$ , modelo de Radke-Prausnitz,  $\beta_R$ , modelo de Mathews-Weber,  $n_{MW}$ , e o modelo de Fritz-Schlunder,  $m_{FS}$ .

As equações são semelhantes e têm a mesma base matemática. Analisando as expressões, é possível aferir que têm por base a equação de Langmuir (1) e Freundlich (7) [34].

### 2.3.2 Modelo de Redlich-Petersen

Este modelo usa uma equação híbrida entre a equação de Langmuir e Freundlich onde são incorporados três parâmetros na equação empírica, equação (10).

$$q_e = \frac{K_R C_e}{1 + a_R C_e^g} \quad (10)$$

O modelo tem uma dependência linear na concentração no numerador e uma função exponencial no denominador para representar o equilíbrio de adsorção numa vasta gama de concentrações e pode ser aplicada em sistemas homogêneos e heterogêneos [1]. Nos

limites, aproxima-se da isotérmica de Freundlich para concentrações altas e à isotérmica de Langmuir a concentrações baixas [45]. Nesta expressão obtém-se a capacidade máxima da monocamada ( $Q_o$ ) efetuando a divisão  $K_R/a_R$  [43]. O parâmetro  $g$ , quando igual à unidade torna-se na equação de Langmuir e quando igual a zero torna-se na Lei de Henry facto explicado em várias publicações [7,8,16,45,46,47]. Este modelo tem sido aplicado com sucesso em carvões ativados [3,4,9,25,48], resinas [49] e outros adsorventes, [5,8,10,37], obtendo-se boas correlações ( $r^2$ ) entre os dados experimentais e os dados do modelo.

### 2.3.3 Modelo de Hill

A equação de Hill (11) foi postulada para a descrição da ligação de diferentes espécies a substratos homogéneos.

$$q_e = \frac{q_{sH} C_e^{n_H}}{K_D + C_e^{n_H}} \quad (11)$$

O modelo assume que a adsorção é um fenómeno cooperativo, onde a ligação de um ligando num local da macromolécula pode influenciar a ligação noutros locais na mesma macromolécula [1].

### 2.3.4 Modelo de Toth

O modelo de Toth (12) é outra equação desenvolvida para melhorar a equação de Langmuir.

$$q_e = \frac{K_t C_e}{(a_T + C_e)^{1/t}} \quad (12)$$

A correlação pressupõe uma distribuição de energia assimétrica quasi-Gaussiana [1]. Na expressão, quando o parâmetro  $t$  iguala a unidade está implícita uma superfície homogénea [22]. É útil na descrição de adsorção em sistemas heterogéneos satisfazendo nos limites de concentração alta e baixa, como por exemplo em sistemas heterogéneos de fenóis em carvões ativados [17,50,51]. Existem no entanto casos onde este modelo não se provou viável, como mostram Sadhukhan et al. [52] onde os resultados obtidos pelo método não

linear dos mínimos quadrados para o cloro-meta-xilenol em carvões ativados não foram considerados.

### 2.3.5 Modelo de Koble-Corrigan

O modelo de Koble-Corrigan (13) é outro exemplo do uso de três parâmetros para representação dos dados de adsorção de equilíbrio e combina os modelos de Langmuir e Freundlich [1].

$$q_e = \frac{AC_e^n}{1 + BC_e^n} \quad (13)$$

O modelo de Koble-Corrigan foi utilizado na análise de adsorção de corantes em pó de casca de caju, bem como na adsorção de corantes e ácido diclorofenoxiacético (2,4-D) em carvão ativado [37,39,53]. Verificaram-se boas correlações ( $r^2$ ) dos dados experimentais ao modelo e uma boa aplicação em várias temperaturas.

### 2.3.6 Modelo de Khan

Khan apresenta um modelo generalizado (14) sugerido para soluções puras [1].

$$q_e = \frac{q_s b_K C_e}{(1 + b_K C_e)^{a_K}} \quad (14)$$

*Vijayaraghavan et al.* [23] estudaram a adsorção de íões Ni(II) na alga *Sargassum wightii* com a aplicação do modelo de Khan, onde se obtiveram dados viáveis com uma melhor correlação de dados ( $r^2$ ) para pH 4,5.

Esta é uma equação baseada na equação de Langmuir e Freundlich, semelhante às equações de Sips e Redlich-Petersen. Nesta equação se o parâmetro  $a_K$  for igual a 1, a equação reduz-se à isotérmica de Langmuir, no entanto se o valor de  $b_K C_e$ , for bastante superior à unidade a equação simplifica-se a uma isotérmica de Freundlich.

### 2.3.7 Modelo de Radke-Prausnitz

A equação de Radke-Prausnitz (15) tem várias propriedades importantes que a permitem utilizar com sucesso em muitos sistemas de adsorção [1].

$$q_e = \frac{a_{RP} r_R C_e^{\beta_R}}{a_{RP} + r_R C_e^{\beta_R - 1}} \quad (15)$$

Radke e Prausnitz sugeriram uma correlação empírica para descrever o equilíbrio para a adsorção de solutos orgânicos de soluções aquosas em carvão ativado granular [54]. A concentrações baixas o modelo reduz-se a uma isotérmica linear. A concentrações mais elevadas transforma-se na isotérmica de Freundlich e quando  $\beta_R = 0$ , transforma-se na equação de Langmuir [1].

Vários autores [50,51,54,55], descrevem a utilização do modelo na análise de dados experimentais na adsorção de fenóis em carvões ativados. Os dados obtidos revelam a validade da aplicação deste método. Este modelo foi também aplicado na análise da adsorção de corantes em casca de limão [30], corantes [39] e iões Cu(II) [40] em carvão ativado. Por outro lado, o modelo não se mostrou viável na bioadsorção de iões Ni(II) na alga *Sargassum wightii* [23].

### 2.3.8 Modelo de Mathews-Weber

A Equação de Mathews-Weber (16) tem sido aplicada para o ajuste de dados experimentais de adsorção de solução aquosa de p-bromofenol, dodecilbenzeno sulfonato, p-tolueno ou fenol em carvões ativados granulares [54].

$$q_e = \frac{K_{MW} C_e}{1 + b_{MW} C_e^{n_{MW}}} \quad (16)$$

*Mollah et al.* [54] aplicaram este modelo também na adsorção de fenóis em carvão ativado granular com uma validação da equação.

### 2.3.9 Modelo de Fritz–Schluender

O modelo de Fritz-Schluender (17) foi desenvolvido para representar a adsorção de vários adsorvatos [55], designadamente no estudo da adsorção de fenóis em carvões ativados [51,54] e na adsorção de iões Cu(II) em Bentonite, onde os dados apresentam a validade da aplicação do modelo.

Por outro lado, [30,40] mostram que o modelo não é apropriado na representação da adsorção de iões Cu(II) em carvão ativado e na adsorção de azul metileno em casca de limão, respetivamente.

$$q_e = \frac{q_{m_{FS}} K_{FS} C_e}{1 + q_{m_{FS}} C_e^{m_{FS}}} \quad (17)$$

### 2.4 Modelo de Dubinin–Radushkevich

O modelo de Dubinin–Radushkevich é um modelo empírico inicialmente concebido para a adsorção de vapores subcríticos em sólidos microporosos seguindo um mecanismo de preenchimento de poros [1]. Dubinin e Radushkevich referem que a curva característica de adsorção está ligada à estrutura porosa do adsorvente [56].

A sua expressão matemática na forma não-linear está representada pela equação (18),

$$q_e = (q_s) \exp(-K_{ad} \varepsilon^2) \quad (18)$$

É geralmente aplicado para exprimir o mecanismo de adsorção com uma distribuição de energia gaussiana numa superfície heterogénea. O modelo foi utilizado com sucesso em elevadas concentrações de adsorvato e de igual modo em concentrações intermédias, no entanto tem propriedades assintóticas insatisfatórias e não reflete a Lei de Henry a pressões baixas.

A sua aplicação é usada na distinção entre adsorção física e química de iões metálicos através da energia livre média de adsorção ( $E$ ) por molécula de adsorvato (para remover a molécula do seu local no espaço de adsorção até ao infinito) pode ser calculado através da expressão (19),

$$E = \left[ \frac{1}{\sqrt{2B_{DR}}} \right] \quad (19)$$

onde  $B_{DR}$  (o mesmo que  $K_{ad}$ ) é a constante isotérmica de Dubinin–Radushkevich. O parâmetro  $\varepsilon$  por sua vez pode ser relacionado utilizando a expressão (20),

$$\varepsilon = RT \ln \left[ 1 + \frac{1}{C_e} \right] \quad (20)$$

em que  $R$ ,  $T$  e  $C_e$  representam a constante dos gases perfeitos (8,314 J/mol K), a temperatura absoluta (K) e a concentração de equilíbrio do adsorvato (mg/L) respetivamente [1].

A energia livre média de adsorção ( $E$ ) é dada pela transferência de uma mole de iões para a superfície do sólido do infinito da solução [57]. Os valores entre 1-8 kJ indicam adsorção física enquanto os valores entre 8-16 kJ indicam uma adsorção química [58].

Vários artigos descrevem a aplicação do modelo de Dubinin–Radushkevich na adsorção de corantes em carvões ativados [26,39,48,56,58-60], em bentonite [57], casca de caju [37] ou na adsorção de metais [17,22,23,42,61]. *P.S. Kumar et al.* [37] e *A.T.M. Din et al.* [59] que estudaram a adsorção de corantes em carvões ativados, os resultados mostraram que a utilização deste modelo não se provou viável pela sua baixa correlação de dados. *Hadia et al.* [56], no estudo de adsorção de corantes em carvões ativados (comercial e preparado experimentalmente) aplicaram este modelo, o qual se revelou ineficaz a baixas concentrações.

Uma das características singulares do modelo isotérmico de Dubinin–Radushkevich reside no facto de que este é dependente da temperatura. Desta forma quando os dados de adsorção de diferentes temperaturas são colocados graficamente como a função do logaritmo natural da quantidade adsorvida versus o quadrado da energia potencial, todos os dados válidos estarão na mesma curva, esta chamada de curva característica [1], representada na figura 3.

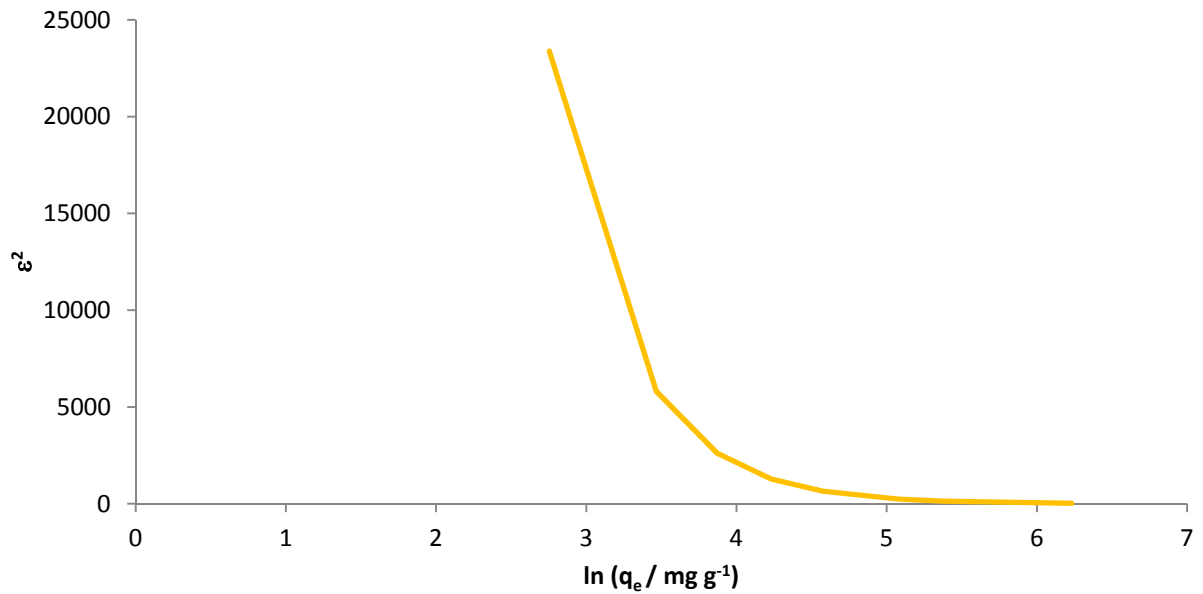


Figura 3 – Exemplo de representação gráfica da curva característica de Dubinin–Radushkevich.

A equação não-linear de Dubinin–Radushkevich pode ser linearizada obtendo-se a expressão matemática seguinte (21) [1],

$$\ln(q_e) = \ln(q_s) - K_{ad}\varepsilon^2 \quad (21)$$

A representação gráfica de  $C_e$  versus  $q_e$  apresenta a forma expressa na figura 4,

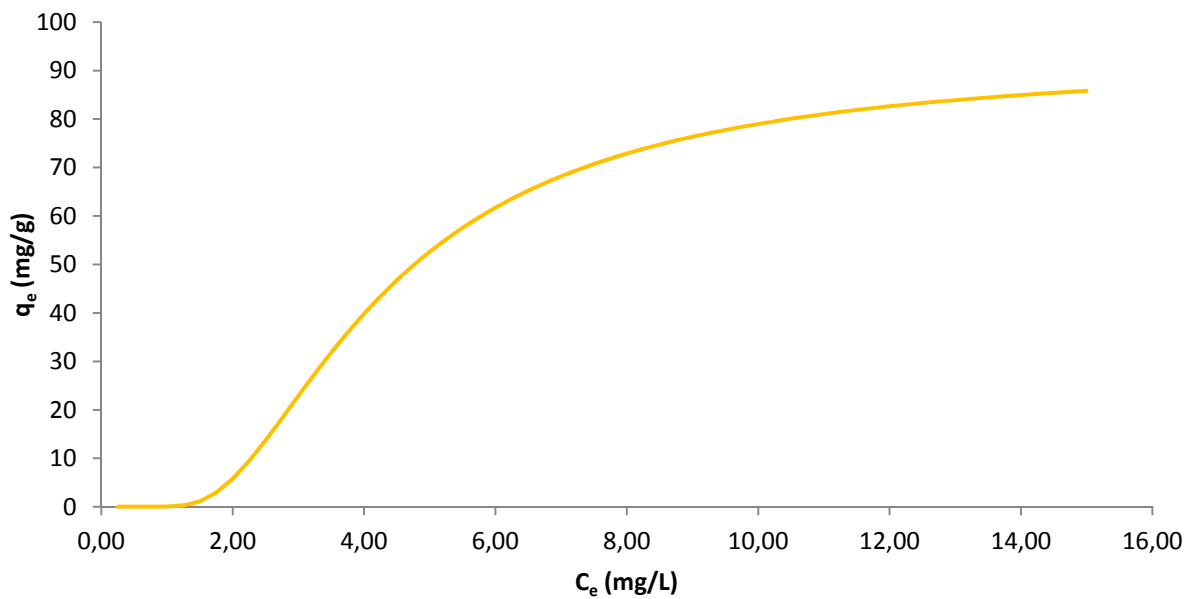


Figura 4 – Representação gráfica de uma isotérmica de adsorção para a qual o modelo de Dubinin–Radushkevich tem aplicação.



## 2.5 Modelo de Tempkin

O modelo isotérmico de Tempkin é um dos modelos que mais cedo descreveu a adsorção do hidrogénio em elétrodos de platina em soluções ácidas. O modelo possui um fator que considera as interações adsorvente-adsorvato. Ignorando os valores de concentrações extremamente baixos e elevados, assume que o calor de adsorção (em função da temperatura) de todas as moléculas na camada, decresce linearmente em vez de logaritmicamente com a cobertura da superfície [1].

Como está implícito na equação, a sua derivação é caracterizada por uma distribuição uniforme das energias de ligação (até ao máximo de energia de ligação). Esta equação consegue prever satisfatoriamente o equilíbrio em fase gasosa (quando a organização é uma estrutura compacta cerrada com orientação idêntica), no entanto não representa tão bem complexos sistemas de adsorção incluindo isotérmicas em fase líquida [1].

A equação não-linear de Tempkin (22) é representada pela seguinte expressão matemática [1],

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T C_e \quad (22)$$

onde  $1/b_T$  indica o potencial de adsorção do adsorvente [58].

Linearizando a equação obtém-se a equação (23),

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T + \left(\frac{RT}{b_T}\right) \ln C_e \quad (23)$$

A representação gráfica da isotérmica de Tempkin faz-se através de  $q_e$  versus  $\ln C_e$ , mostrada na figura 5.

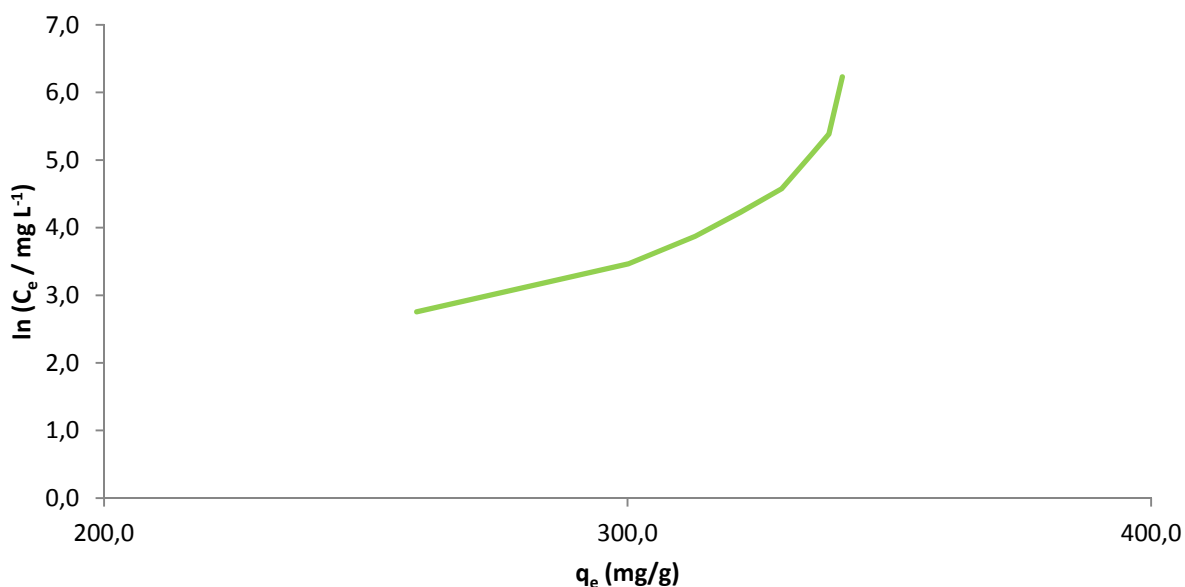


Figura 5 – Exemplo de representação gráfica para uma isotérmica de Tempkin.

Este modelo tem sido usado, com uma boa validação de resultados, em vários estudos de adsorção de corantes [3,39,48,56,58-60], em carvões ativados, bem como utilizado na adsorção de iões metálicos em diversos adsorventes [17,21,23,42]. Outros estudos de adsorção em fase líquida realizados com a aplicação e teste de resultados do modelo de Tempkin foram realizados com sucesso na adsorção de corantes em casca de caju e carvão ativado e na adsorção de fenóis e 2-nitroanilina em carvão ativado [29,37,50,52,59,62-64]. Existem no entanto estudos efetuados por vários autores onde foram testados diversos adsorvatos (corantes, iões metálicos, fenóis, amoníaco) e adsorventes (carvões ativados, bioadsorvente *Sargassum wightii*, lenhina, cimento revestido de óxido, clinoptilolite) com a aplicação do modelo de Tempkin, e como demonstrado em [22,23,26,27,61,73], a correlação de dados não se mostrou viável e o modelo não foi considerado válido para a análise dos dados.

A ilustração dos diferentes modelos de isotérmicas está representada na figura 6.

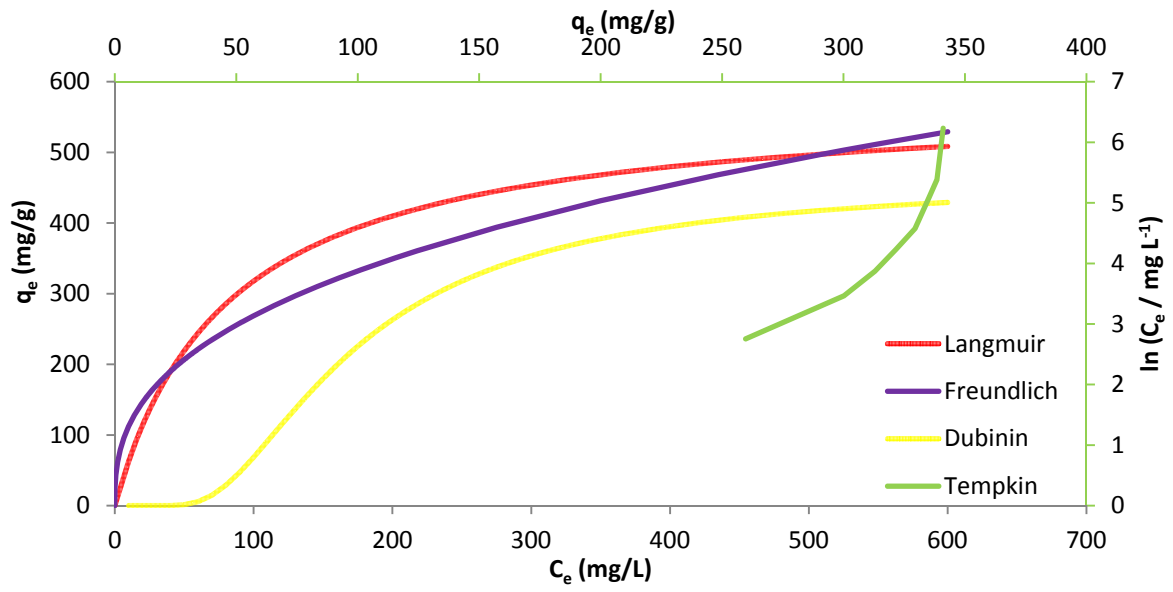


Figura 6 – Exemplo de representação gráfica para isotérmicas de Langmuir, Freundlich, Dubinin–Radushkevich e Tempkin.

### **3. Funções de Erro**

### 3. Funções de Erro

#### 3.1 Coeficiente de Determinação ( $r^2$ )

O coeficiente de determinação representa a variabilidade na variável dependente (a variação da média). É aplicado na análise da correlação dos dados teóricos e experimentais nas isotérmicas e em modelos cinéticos. O valor varia entre 0 e 1. A equação encontra-se representada na expressão (24) [1] onde  $q_{e,meas}$  é a concentração de adsorvato medido em equilíbrio (mg/g) e  $q_{e,calc}$  é a concentração de adsorvato calculado em equilíbrio (mg/g).

$$r^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (q_{e,meas} - \overline{q_{e,calc}})^2}{\sum_{i=1}^N (q_{e,meas} - \overline{q_{e,calc}})^2 + \sum_{i=1}^N (q_{e,meas} - q_{e,calc})^2} \quad (24)$$

#### 3.2 Soma dos Erros Quadrados (SSE ou ERRSQ)

Este método é representado pela equação (25),

$$SSE = \sum_{i=1}^N (q_{e,meas} - q_{e,calc})_i^2 \quad (25)$$

Esta função de erro tem sido largamente utilizada [1,7,8,15-20,25,28,29,47,49,54,56,59,61,63-72,74,75]. O valor obtido através desta função, permite descrever o quão válido é o ajuste. Em particular, esta função mede a variação dos valores modulados.

### 3.3 Média do Erro Relativo (ARE)

Este modelo indica a tendência de subestimar ou sobrestimar os dados experimentais. Tenta minimizar a distribuição de erro fracionário através de toda a gama de concentração [1].

A função de erro ARE é utilizada por diversos autores em diversos estudos publicados [1,7,8,17,19,20,28,29,41,47,54,56,61,64,67,69,72,73,76-78], e representa-se pela expressão (26) onde  $N$  representa o número de amostras.

$$ARE = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left[ \frac{q_{e,meas} - q_{e,calc}}{q_{e,meas}} \right] i \quad (26)$$

### 3.4 Desvio Padrão Percentual de Marquardt (MPSD)

Esta função de erro tem sido utilizada por investigadores em estudos isotérmicos [1,7,8,17,19,20,28,29,47,50,52,56,61,63,64,67,69,77,78]. Dependendo do número de graus de liberdade do sistema, esta função é similar em alguns aspetos a uma distribuição do erro médio geométrico modificado. Representa-se pela expressão (27) onde  $N$  representa o número de amostras e  $p$  representa o número de parâmetros [1],

$$MPSD = 100 \sqrt{\frac{1}{N-p} \sum_{i=1}^N \left( \frac{q_{e,meas} - q_{e,calc}}{q_{e,meas}} \right)^2} i \quad (27)$$

### 3.5 Função de Erro Fracionada Híbrida (HYBRID)

Esta função de erro denominada função de erro fracionada híbrida (28), utilizada por investigadores [1,8,17,19,20,28,29,46,47,50,56,61,63,64,67,69,73], foi desenvolvida de modo a melhorar a correlação do método SSE a baixos valores de concentração. Nesta função, cada valor de SSE foi dividido pelo valor da concentração experimental na fase sólido-líquido. Foi ainda adicionado um divisor como termo do número de graus de liberdade para o sistema (ex. o número de dados experimentais menos o número de parâmetros na equação da isotérmica) [63].

$$HYBRID = \frac{100}{N - p} \sum_{i=1}^N \left[ \frac{(q_{e,meas} - q_{e,calc})^2}{q_{e,meas}} \right] i \quad (28)$$

### 3.6 Soma dos Erros Absolutos (SAE)

A aproximação é semelhante à função SSE [1].

A função foi utilizada em diversos artigos [1,7,8,17,19,20,28,29,47,56,61,64,67,69,73,77] e representa-se pela expressão (29),

$$SAE = \sum_{i=1}^N |q_{e,meas} - q_{e,calc}| i \quad (29)$$

### 3.7 Chi-quadrado ( $\chi^2$ )

Esta é uma ferramenta estatística para a verificação do melhor ajuste num sistema de adsorção [1]. É obtido através da soma dos quadrados da diferença dos dados experimentais e dos dados teóricos [63]. Foi utilizada em diversos artigos [8,23,28,35,42,52,56,59,60,63,65,75,79,80,81] para verificação dos dados. Valores baixos de  $\chi^2$  indicam similaridades entre valores enquanto um número alto representa variação nos dados experimentais [1]. A expressão (30) representa esta função de erro.

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \frac{(q_{e,meas} - q_{e,calc})^2}{q_{e,meas}} \quad (30)$$

### 3.8 Raíz Quadrada da Média do Erro (RMSE)

Esta é uma função de erro (31) que tem em conta o número de observações experimentais na isotérmica ( $N$ ). Valores mais baixos de RMSE indicam um melhor ajuste dos dados [56]. Vários autores utilizaram esta função para determinações de ajuste [23,42,49,56,60,74].

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (q_{e,meas} - q_{e,calc})^2}{N - 2}} \quad (31)$$

### 3.9 Média Percentual dos Erros (APE)

Utilizado por vários investigadores em artigos publicados [13,24,35,53,82-84] e permite verificar a percentagem de erro relativamente aos dados experimentais. Valores mais próximos de zero darão indicação de um ajuste mais favorável [53]. A expressão de APE (32) representa-se por,

$$APE (\%) = \frac{\sum_{i=1}^N |(q_{e,meas} - q_{e,calc}) / q_{e,meas}|}{N} \times 100 \quad (32)$$



## **4. Estudos Termodinâmicos**

#### 4. Estudos Termodinâmicos

Em sistemas de adsorção existem propriedades termodinâmicas que podem ser medidas diretamente, tais como a temperatura ou a constante de equilíbrio e também propriedades que não podem ser medidas diretamente, como é o caso da entropia,  $S$ , e da energia de Gibbs,  $G$ . De modo a calcular as propriedades termodinâmicas que não podem ser diretamente medidas, pode ser utilizada a relação termodinâmica da energia de Gibbs.

A energia de Gibbs e a entropia são usados para a verificação da natureza de adsorção química ou da natureza do processo de adsorção.

A análise de parâmetros termodinâmicos é útil para verificar se o processo ocorre espontaneamente. A expressão da relação da energia de Gibbs com a entalpia e a entropia é dada por,

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (33)$$

A variação da energia de Gibbs pode ser calculada usando a constante de Langmuir,  $K_L$ , parâmetro que está relacionado com a energia de adsorção [67].

Para o cálculo da energia de Gibbs, parâmetros de outros modelos podem também ser utilizados, tais como  $K_R$  (Redlich-Petersen) (11) [49] e  $A_T$  (Tempkin) (23) [21].

$$\Delta G = -RT \ln K_L$$

Para o cálculo de  $\Delta G$  é igualmente possível utilizar valores calculados de  $K_L$  onde,

$$K_L = \frac{C_{Ae}}{C_e} \quad (34)$$

Em que,  $C_{Ae}$  (mg/L) é a quantidade adsorvida no sólido no equilíbrio e  $C_e$  (mg/L) é a concentração no equilíbrio [88,89].

Os parâmetros termodinâmicos  $\Delta H$  e  $\Delta S$  podem ser calculados através do traçado do gráfico de  $\Delta G$  versus a temperatura,  $T$ , [67] ou  $\ln K_L$  versus  $1/T$  [26]. Valores negativos de  $\Delta G$  indicam que o processo de adsorção é espontâneo. Valores de  $\Delta H$  negativos indicam que o processo é exotérmico e valores positivos indicam que o processo é endotérmico. Valores negativos de  $\Delta S$ , indicam uma menor aleatoriedade durante o processo de adsorção [85].

## **5. Utilização à Escala Global dos Modelos de Isotérmicas de Adsorção**

## 5. Utilização à Escala Global dos Modelos de Isotérmicas de Adsorção

O desenvolvimento de trabalho científico utilizando modelos de isotérmicas de adsorção tem estado em permanente evolução. Uma busca genérica de informação científica disponível na internet sobre os modelos de isotérmicas de adsorção abordados nesta dissertação permitiu elaborar uma representação gráfica genérica de artigos publicados utilizando para o efeito os portais de pesquisa de informação científica Scirus (<http://www.scirus.com>) e Scopus (<http://www.scopus.com>). A figura 7 apresenta graficamente toda a informação obtida.

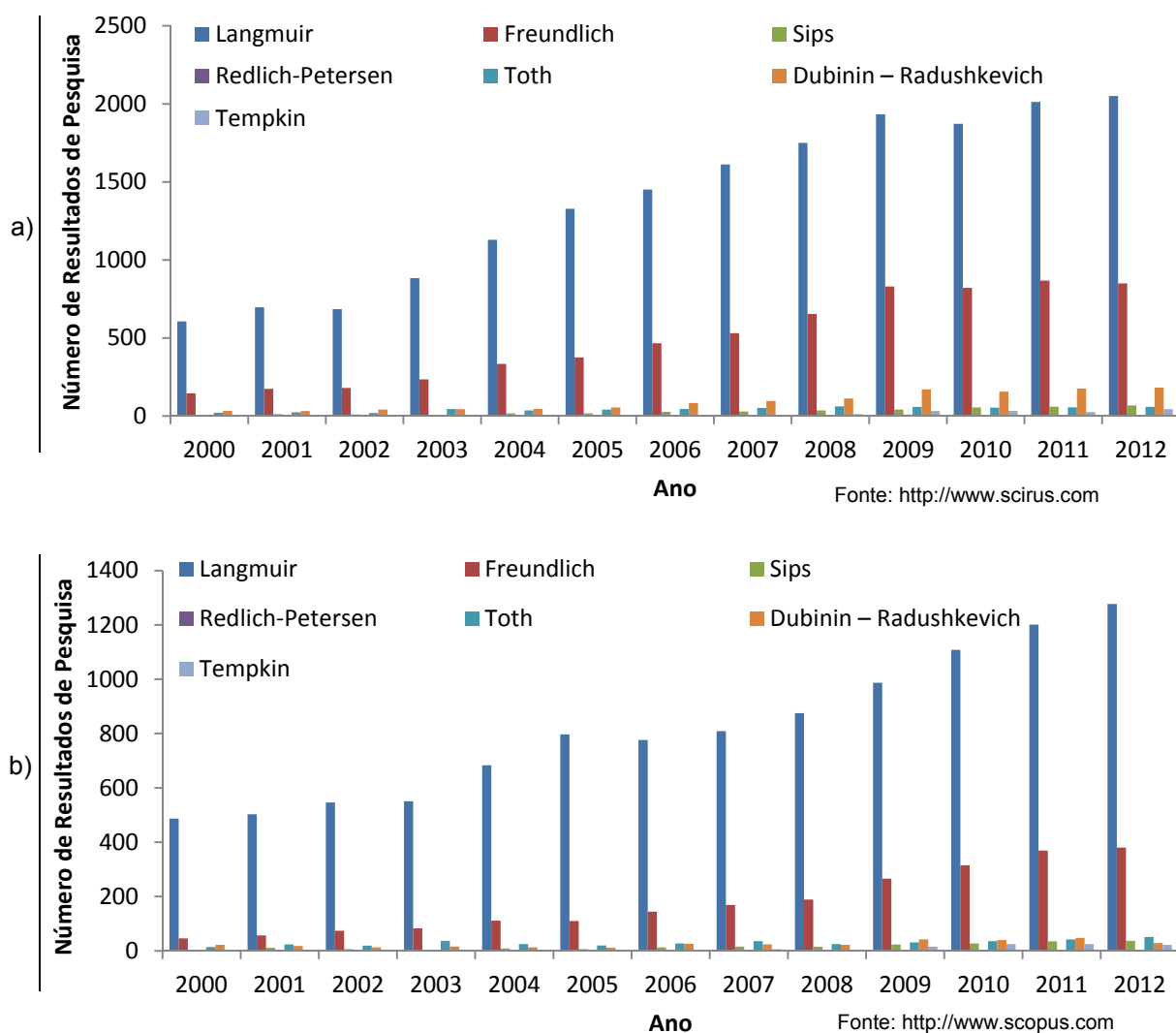


Figura 7 – Gráficos qualitativos alusivos à referência nos portais de pesquisa de informação científica das equações de Langmuir, Freundlich, Sips, Redlich-Petersen, Toth, Dubinin-Radushkevich e Tempkin pelas fontes de informação a) <http://www.scirus.com> e b) <http://www.scopus.com>.

Analisando a informação gráfica é possível determinar claramente que os modelos largamente mais utilizados na execução de trabalho científico em adsorção em fase líquida são o modelo de Langmuir logo seguido do modelo de Freundlich. Denota-se com clareza um crescimento de utilização destes dois modelos em trabalhos de investigação científica no período de 2000 a 2012. São desta forma os modelos que geram o maior consenso na comunidade científica e como tal, os modelos mais utilizados.

Com o desenvolvimento da internet também a informação científica se difundiu com maior facilidade pelo globo terrestre. O desenvolvimento de trabalho científico utilizando os modelos de isotérmicas de adsorção é hoje feito à escala mundial. Está representado na figura 8 um mapa da localização geográfica da bibliografia de apoio na elaboração deste trabalho.

Através de uma abordagem analítica do mapa é possível identificar zonas do planeta onde existirá uma maior afinidade na pesquisa científica de adsorção em fase líquida, ou pelo menos que apresentem maior expressão junto da comunidade científica. As áreas com maiores contribuições na pesquisa bibliográfica foram, a Europa, que está significativamente representada no mapa, bem como a China e Índia, alguns países do médio oriente e a costa leste dos Estados Unidos da América. Existiram também artigos provenientes de outras partes do globo terrestre, no entanto com muito menor expressão total, casos da Oceânia, África e América do Sul.

O mapa é indicativo de que os países em forte expansão económica na última década têm apostado também na investigação e no trabalho científico.



Figura 8 – Mapa indicativo e qualitativo da origem da bibliografia consultada.

## **6. Resultados e Discussão**

## **6. Resultados e Discussão**

### **6.1. Representação Gráfica**

Analisou-se a aplicabilidade das equações dos diferentes modelos de isotérmicas a dados experimentais obtidos em estudos de adsorção em fase líquida de fenóis, amitriptilina e fluoxetina em carvões ativados e negros de fumo realizadas pelo Grupo de Química de Superfícies e Materiais do Centro de Química da Universidade de Évora.

Na figura 9 são mostrados diversos conjuntos de dados experimentais, assinalados pelo marcador, e para cada caso também o ajuste efetuado através da aplicação das equações não lineares dos modelos isotérmicos de Langmuir, Freundlich, Sips, Redlich-Petersen, Toth, Dubinin-Radushkevich e Tempkin. A aplicação dos modelos está ilustrada em cada caso por uma linha sólida colorida estando os resultados completos mostrados no Anexo A – tabela 7.

Os resultados experimentais usados na figura 9 são diversos e têm a constituição e proveniência mostrada na tabela 1.

De referir que do conjunto alargado de resultados já obtidos pelo Grupo de Química de Superfícies e Materiais foram selecionados aqueles que ilustram diversas formas para a isotérmica de adsorção de modo a que as conclusões deste trabalho de mestrado possam ser o mais úteis possível aos investigadores a trabalhar neste assunto.

Tabela 1 – Identificação da proveniência de dados aplicados na obtenção dos gráficos da figura 9.

Gráfico da Fig. 9	Adsorvente	Adsorativo	pH	Referência Bibliográfica
(I)	Carvão Ativado K748	Fenol	7.5	1
(II)	Carvão Ativado C738	Fenol	7.5	1
(III)	Carvão Activado Comercial ACC	p-nitrofenol	3.0	Não Publicado
(IV)	Carvão Ativado CF864	Amitriptilina	7.0	2
(V)	Carvão Ativado P745	Amitriptilina	7.0	2
(VI)	Carvão Ativado Comercial Maxsorb	Fluoxetina	1.2	3
(VII)	Carvão Ativado F953ox	Fluoxetina	1.2	3
(VIII)	Negro de Fumo Comercial N375	Fenol	3.0	4
(IX)	Negro de Fumo Comercial N375	Fenol	7.0	4
(X)	Negro de Fumo Comercial N375	Fenol	10.0	4
(XI)	Negro de Fumo Comercial Oxidado N375ox	Fenol	3.0	4
(XII)	Negro de Fumo Comercial Oxidado N375ox	Fenol	7.0	4
(XIII)	Negro de Fumo Comercial N339	Fenol	3.0	4
(XIV)	Negro de Fumo Comercial N339	Fenol	7.0	4
(XV)	Negro de Fumo Comercial N339	Fenol	10.0	4
(XVI)	Negro de Fumo Comercial Oxidado N339ox	Fenol	3.0	4

<sup>1</sup> J.M.V. Nabais, J.A. Gomes, Suhas, P.J.M. Carrott, C. Laginhas, S. Roman, *Phenol removal onto novel activated carbons made from lignocellulosic precursors: Influence of surface properties*, Journal of Hazardous Materials, 167(1-3), 2009, 904-910

<sup>2</sup> J.M.V. Nabais, B. Ledesma and C. Laginhas, *Removal of Amitriptyline from Aqueous Media Using Activated Carbons*, Adsorption Science & Technology, 30(3), 2012, 255

<sup>3</sup> J.M.V. Nabais, A. Mouquinho, C. Galacho, P.J.M. Carrott, M.M.L. Ribeiro Carrott, *In vitro adsorption study of fluoxetine in activated carbons and activated carbon fibres*, Fuel Processing Technology, 89(5), 2008, 549-555

<sup>4</sup> P.J.M. Carrott, M.M.L. Ribeiro Carrott, T.S.C. Vale, L. Marques, J.M.V. Nabais, P.A.M. Mourão, Suhas, *Characterisation of surface ionisation and adsorption of phenol and 4-nitrophenol on non-porous carbon blacks*, Adsorption Science & Technology, 26, 2008, 827-841



Foram calculadas várias funções de erro para cada conjunto de dados de modo a determinar qual a equação que melhor ajuste fornece aos resultados experimentais.

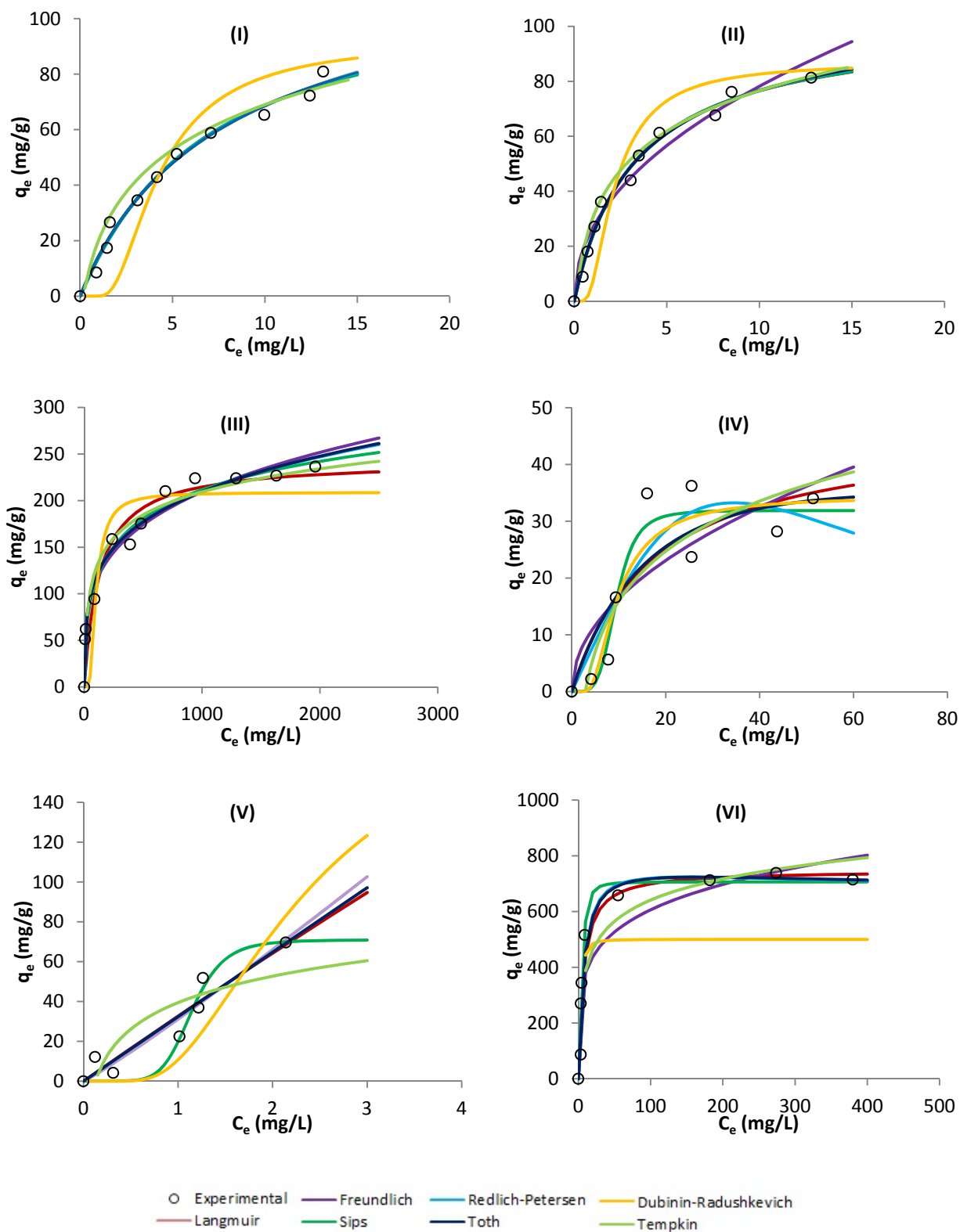


Figura 9 – Representação gráfica de valores experimentais e ajustes obtidos por regressão não linear dos modelos estudados às isotérmicas para a adsorção de fenóis, amitriptilina e fluoxetina em carvões ativados e negros de fumo (I a XVI). (continua)

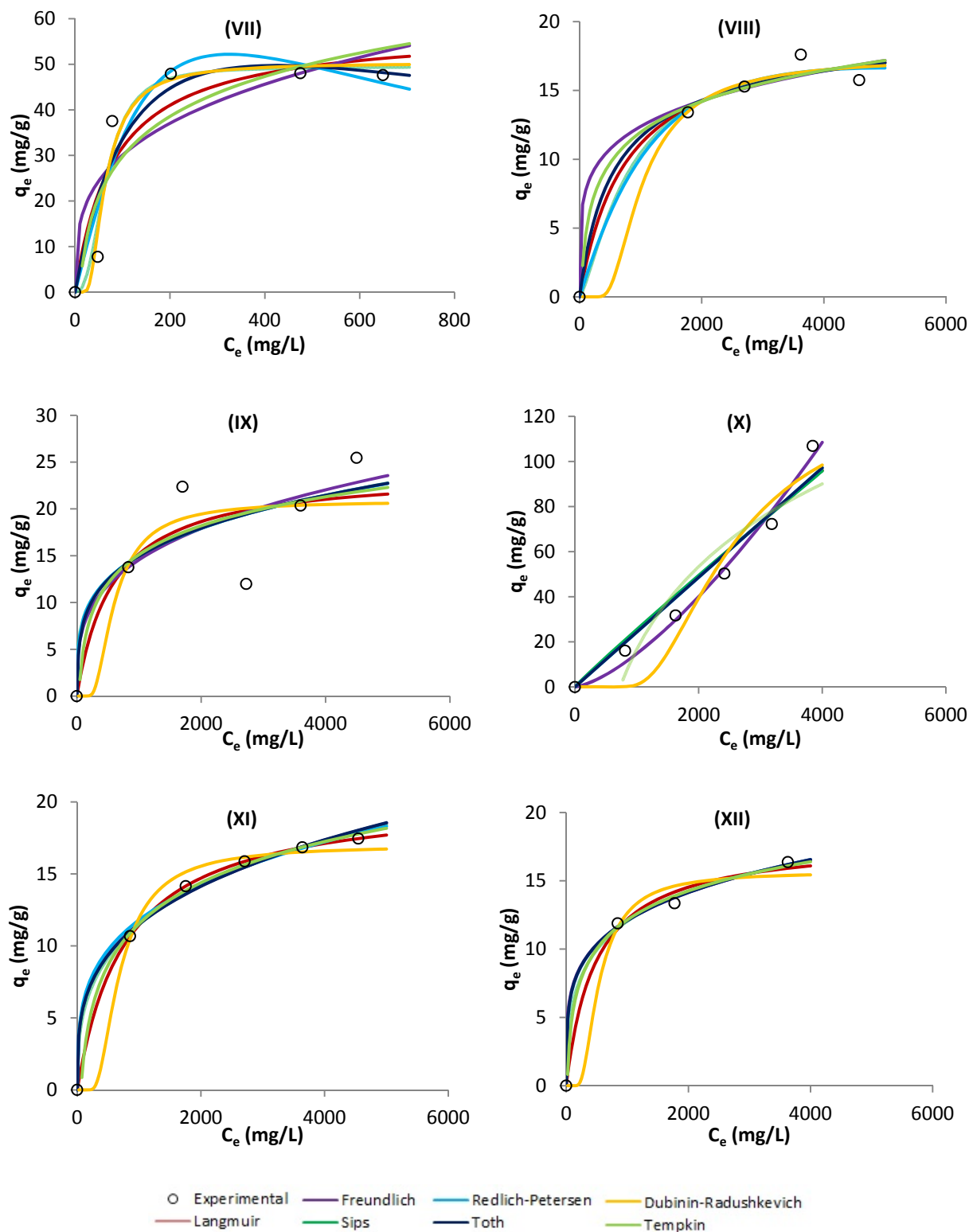


Figura 9 – Representação gráfica de valores experimentais e ajustes obtidos por regressão não linear dos modelos estudados às isotérmicas para a adsorção de fenóis, amitriptilina e fluoxetina em carvões ativados e negros de fumo (I a XVI). (continua)

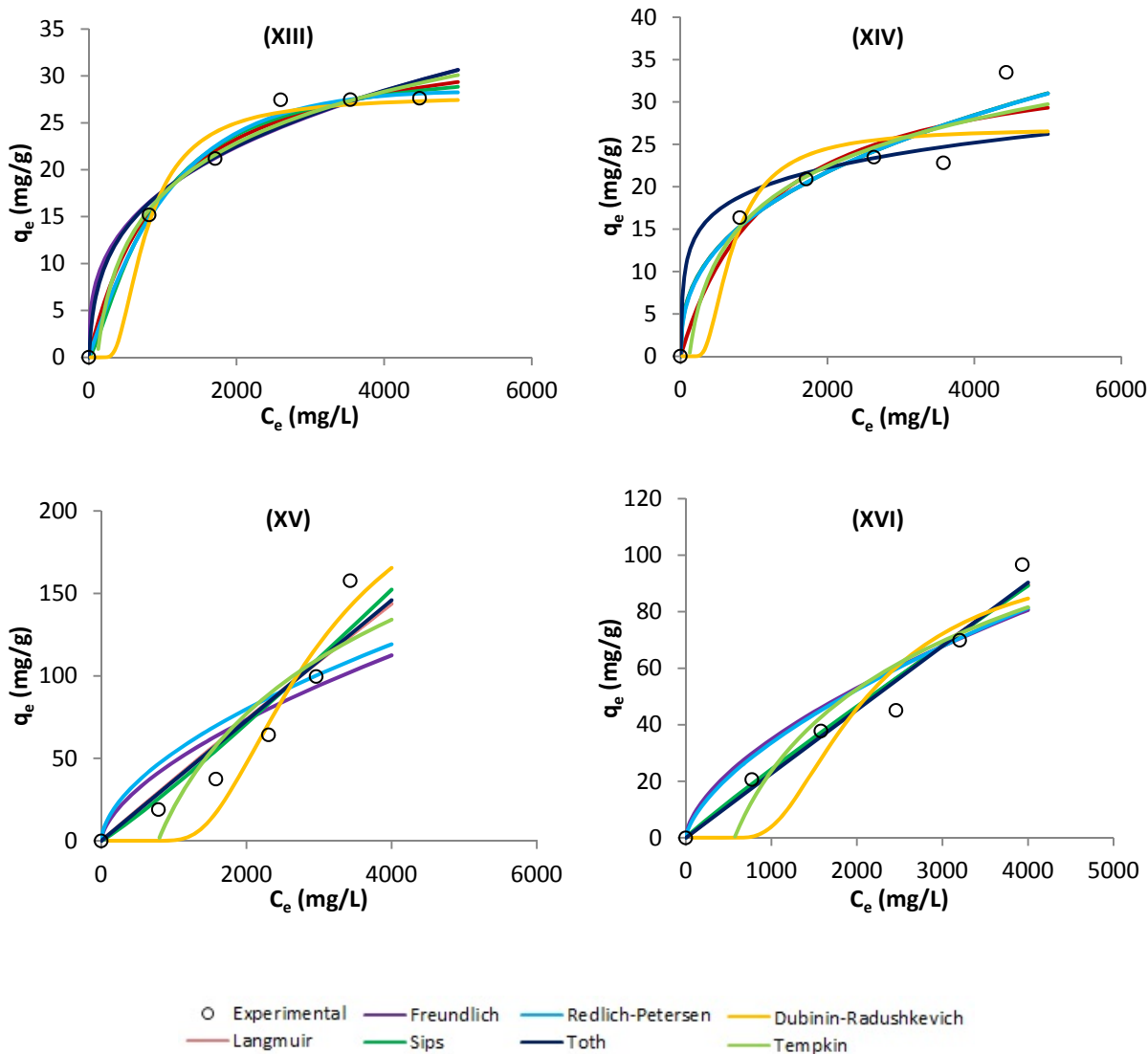


Figura 9 – Representação gráfica de valores experimentais e ajustes obtidos por regressão não linear dos modelos estudados às isotérmicas para a adsorção de fenóis, amitriptilina e fluoxetina em carvões ativados e negros de fumo (I a XVI).

Na representação gráfica dos dados dos modelos existem linhas coincidentes apesar de resultarem de diferentes equações, e conseqüentemente não são visíveis pois encontram-se sobrepostas, como por exemplo no gráfico (I) em que temos as linhas referentes aos valores da equação de Langmuir, Freundlich, Sips, Redlich-Petersen e Toth sobrepostas, sendo que esta sobreposição demonstra que não existem diferenças qualitativas no ajuste.

### 6.1.1. Ordenada na Origem

Para atingir a melhor correlação entre os dados teóricos e dados experimentais, devem ser estudadas questões que possam influir positivamente na aplicação dos modelos em estudo. Desta forma foi estudada qual a variação no ajuste das equações com a introdução da ordenada na origem nos dados experimentais. No interesse da validação da aplicação das equações dos modelos estudados aos dados experimentais, o estudo da introdução da ordenada na origem é uma questão pertinente uma vez que esta introdução de valores poderá trazer um melhor ajuste das equações dos modelos aos dados experimentais.

A tabela 2 descreve os valores do coeficiente de determinação ( $r^2$ ) obtidos através do tratamento de dados para cada equação representada graficamente na figura 9. Os valores presentes nesta tabela permitem analisar as diferenças de valores calculados para o coeficiente de determinação quando se considera a ordenada na origem e também quando não se considera a ordenada na origem.

A introdução da origem nos dados experimentais, tendo  $C_e$  e  $q_e$  o valor de zero, revelou-se benéfico na utilização das equações. Ao introduzir-se a origem foi possível obter valores superiores do coeficiente de determinação ( $r^2$ ). Existem no entanto duas exceções. Estas apresentam-se na tabela 2 no gráfico XIII na equação de Langmuir e no gráfico XV na equação de Redlich-Petersen onde o valor de  $r^2$  é superior se não se considerar a origem. A introdução da origem nos dados permitiu igualmente a obtenção de uma melhor representação gráfica dos valores obtidos dos modelos estudados.

Os valores obtidos através da introdução da origem, dispostos na tabela 2, revelaram em alguns casos uma melhoria significativa da correlação de dados, obtendo-se valores de  $r^2$  bastante superiores como foi o exemplo na equação de Langmuir – gráfico (IV) da tabela 2 onde se obtém um valor de 0,935 contrapondo com o valor de 0,681 não considerando a origem. Situações análogas podem ser constatadas em Langmuir – (VIII), (IX) e (XI) da figura 9. Na equação de Freundlich – (VIII) e (IX). No modelo de Sips – (VIII), (IX), (XI) e (XIV). Nos valores de Redlich-Petersen – (VIII), (IX), (XI), (XIV) e (XVI) e no modelo de Toth – (VIII), (IX), (XI) e (XIII).

Verifica-se que para as representações gráficas (VIII), (IX) e (XI) da figura 9 enunciadas na tabela 2 houve uma subida substancial do valor de  $r^2$  para todos os modelos. Estas representações apresentam todas elas formas semelhantes e são representadas graficamente por quatro pontos, gráfico (VIII) e cinco pontos, gráficos (IX) e (XI).

Para as equações dos modelos de isotérmica de Dubinin-Radushkevich e de Tempkin não é possível a introdução da origem nos dados, e desta forma também não é possível efetuar as determinações dos valores uma vez que a resolução das equações tende para  $\infty$  para o modelo de Dubinin-Radushkevich e  $-\infty$  para o modelo de Tempkin.

Tabela 2 – Comparação de valores obtidos de  $r^2$  para dados com origem e sem origem incorporada para as diferentes equações dos modelos de isotérmicas representadas nos gráficos (I a XVI) da figura 9.

		(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)	(VI)	(VII)	(VIII)
<b>Langmuir (<math>r^2</math>)</b>	-	9,8255E-01	9,8358E-01	9,1005E-01	6,8183E-01	8,9025E-01	9,0920E-01	7,2645E-01	6,4138E-01
	Origem	<b>9,8723E-01</b>	<b>9,8802E-01</b>	<b>9,4140E-01</b>	<b>9,3506E-01</b>	<b>9,1430E-01</b>	<b>9,4100E-01</b>	<b>8,6225E-01</b>	<b>9,8418E-01</b>
<b>Freundlich (<math>r^2</math>)</b>	-	9,6884E-01	9,5106E-01	9,6303E-01	5,9645E-01	8,9303E-01	7,7978E-01	5,8548E-01	5,6960E-01
	Origem	<b>9,7720E-01</b>	<b>9,6431E-01</b>	<b>9,7591E-01</b>	<b>7,0509E-01</b>	<b>9,1774E-01</b>	<b>8,5690E-01</b>	<b>7,9126E-01</b>	<b>9,8101E-01</b>
<b>Sips (<math>r^2</math>)</b>	-	9,8265E-01	9,8358E-01	9,7426E-01	8,8094E-01	9,2711E-01	9,4651E-01	9,0781E-01	6,6593E-01
	Origem	<b>9,8731E-01</b>	<b>9,8802E-01</b>	<b>9,8323E-01</b>	<b>9,1300E-01</b>	<b>9,4394E-01</b>	<b>9,6524E-01</b>	<b>9,5358E-01</b>	<b>9,8526E-01</b>
<b>Redlich-Petersen (<math>r^2</math>)</b>	-	9,8256E-01	9,8373E-01	9,6830E-01	7,5408E-01	8,9029E-01	9,1425E-01	8,2456E-01	7,2237E-01
	Origem	<b>9,8724E-01</b>	<b>9,8813E-01</b>	<b>9,7946E-01</b>	<b>8,2028E-01</b>	<b>9,1563E-01</b>	<b>9,4428E-01</b>	<b>9,1165E-01</b>	<b>9,8775E-01</b>
<b>Toth (<math>r^2</math>)</b>	-	9,8265E-01	9,8379E-01	9,6743E-01	7,1941E-01	8,9028E-01	9,1296E-01	8,0423E-01	7,3781E-01
	Origem	<b>9,8730E-01</b>	<b>9,8818E-01</b>	<b>9,7878E-01</b>	<b>7,8068E-01</b>	<b>9,1563E-01</b>	<b>9,4344E-01</b>	<b>8,9437E-01</b>	<b>9,8311E-01</b>

		(IX)	(X)	(XI)	(XII)	(XIII)	(XIV)	(XV)	(XVI)
<b>Langmuir (<math>r^2</math>)</b>	-	2,4755E-01	9,2207E-01	6,8981E-01	8,9903E-01	<b>9,9769E-01</b>	6,9266E-01	8,2204E-01	9,4012E-01
	Origem	<b>7,6784E-01</b>	<b>9,4824E-01</b>	<b>9,8935E-01</b>	<b>9,9317E-01</b>	9,8853E-01	<b>9,2100E-01</b>	<b>8,7228E-01</b>	<b>9,6457E-01</b>
<b>Freundlich (<math>r^2</math>)</b>	-	2,7771E-01	9,8247E-01	7,2342E-01	9,7449E-01	8,8463E-01	7,6945E-01	6,2542E-01	8,1284E-01
	Origem	<b>7,7715E-01</b>	<b>9,8836E-01</b>	<b>9,4973E-01</b>	<b>9,9827E-01</b>	<b>9,7621E-01</b>	<b>9,4074E-01</b>	<b>7,3117E-01</b>	<b>8,8925E-01</b>
<b>Sips (<math>r^2</math>)</b>	-	2,8087E-01	9,1736E-01	7,2342E-01	9,5733E-01	9,5461E-01	7,6945E-01	8,6466E-01	9,3888E-01
	Origem	<b>7,7935E-01</b>	<b>9,4511E-01</b>	<b>9,4901E-01</b>	<b>9,9711E-01</b>	<b>9,9065E-01</b>	<b>9,4074E-01</b>	<b>9,0287E-01</b>	<b>9,6383E-01</b>
<b>Redlich-Petersen (<math>r^2</math>)</b>	-	2,8452E-01	9,3050E-01	7,2342E-01	9,7363E-01	9,6341E-01	7,6945E-01	<b>8,3258E-01</b>	7,0601E-01
	Origem	<b>7,7925E-01</b>	<b>9,5383E-01</b>	<b>9,4911E-01</b>	<b>9,9822E-01</b>	<b>9,9246E-01</b>	<b>9,4050E-01</b>	7,2283E-01	<b>9,0097E-01</b>
<b>Toth (<math>r^2</math>)</b>	-	2,8482E-01	9,3047E-01	7,2342E-01	9,7145E-01	8,8463E-01	7,6945E-01	8,3241E-01	9,4606E-01
	Origem	<b>7,7917E-01</b>	<b>9,5382E-01</b>	<b>9,4971E-01</b>	<b>9,9825E-01</b>	<b>9,7727E-01</b>	<b>8,8398E-01</b>	<b>8,7972E-01</b>	<b>9,6808E-01</b>

### 6.1.2. Modelo de Isotérmica

Foram utilizadas e analisadas várias funções de erro para cada modelo de isotérmica em estudo. Com esta análise é possível efetuar a escolha da equação baseada no maior valor de  $r^2$  e na minimização do erro. Estando determinado qual o maior valor de  $r^2$  e determinados os valores das funções de erro é assim possível escolher a equação que melhor se adequa aos dados. Na presença de equações que apresentem valores de  $r^2$  semelhantes, o fator que determinará a escolha será a equação que apresentar os menores valores das funções de erro.

Para exemplificação, tome-se o caso dos dados das equações para a tabela 3 - gráfico (I). O maior valor de  $r^2$  encontra-se presente na equação de Sips, no entanto poderemos verificar que os valores de  $r^2$  para as equações de Langmuir, Redlich-Petersen e Toth são bastante próximos. Analisando os valores das funções de erro, verifica-se que existem várias funções de erro em que a equação de Langmuir apresenta valores mínimos, contrariamente aos valores da equação de Sips. Na presente situação poderá ser considerada a hipótese de que para esta isotérmica a equação de Langmuir poderá ser a mais adequada uma vez que tem valor elevado de  $r^2$  e várias funções de erro com valores mínimos. Na tabela 3 é igualmente possível verificar que a equação de Tempkin também possui valores mínimos de funções de erro, no entanto, comparativamente, o valor de  $r^2$  da equação de Langmuir é superior ao valor de  $r^2$  da equação de Tempkin.

Pode descrever-se o processo de seleção do modelo de isotérmica de acordo com os seguintes pontos:

- i) Cálculo do valor de  $r^2$  para as equações dos modelos selecionados;
- ii) Cálculo do valor das funções de erro selecionadas para cada modelo de isotérmica;
- iii) Escolha de dois (ou três) valores mais elevados de  $r^2$  calculados para cada modelo;
- iv) Identificação dos valores mais baixos das funções de erro calculadas para cada modelo;
- v) Seleção do modelo cuja equação tem um maior número de funções de erro de menor valor.

Tabela 3 – Valores dos parâmetros e funções de erro obtidos através de cálculo das equações dos diferentes modelos.

Gráfico da Fig. 9	Langmuir	Freundlich	Sips	Redlich-Petersen	Toth	Dubinin-Radushkevich	Tempkin
	$Q_o$	$K_f$	$K_s$	$K_r$	$K_t$	$q_s$	$b_t$
	$b$	$n$	$\beta_s$	$g$	$a_t$	$K_{ad}$	$A_t$
			$a_s$	$a_r$	$t$		
(I)	$r^2$		<b>9,8731E-01</b>				
	<b>SSE</b>						
	<b>ARE</b>						<b>8,1508E+00</b>
	<b>MPSD</b>						<b>1,1796E+01</b>
	<b>HYBRID</b>						<b>1,0188E+01</b>
	<b>SAE</b>						
	$\chi^2$						<b>2,6254E+00</b>
	<b>RMSE</b>						
	<b>APE</b>						<b>8,1508E+00</b>

Unidades:

$a_r$  (L/mg)    $a_s$  (L/mg)    $a_t$  (L/mg)    $b$  (dm<sup>3</sup>/mg)    $b_t$  -    $g$  -    $n$  -    $q_s$  (mg/g)    $t$  -  
 $A_t$  (L/g)    $K_{ad}$  (mol<sup>2</sup>/kJ<sup>2</sup>)    $K_f$  (mg/g) (dm<sup>3</sup>/g)<sup>n</sup>    $K_r$  (L/g)    $K_s$  (L/g)    $K_t$  (mg/g)    $Q_o$  (mg/g)    $\beta_s$  -

No Anexo A – tabela 7 são apresentados os valores obtidos nos cálculos dos modelos das diferentes isotérmicas. Para estes valores efetuou-se uma análise de acordo com o procedimento descrito anteriormente em que se determinou quais as três equações que melhor se adequam no enquadramento dos diferentes tipos de isotérmicas presentes.

A tabela 7 do Anexo A apresenta os valores calculados para os gráficos de (I) a (XVI) da figura 9, nos quais foi possível verificar quais as funções de erro que apresentam valores mínimos. Os valores da tabela 7 para os gráficos (III), (V), (VI), (X), (XIII), (XIV) e (XV) da figura 9 mostram que as funções de erro apresentam valores mínimos e são desta forma concordantes com a equação que apresenta o valor de  $r^2$  mais elevado. Existem no entanto outras situações em que tal não acontece e a equação com o maior valor de  $r^2$  não apresenta as funções de erro com valores mínimos. Estes são os casos descritos na tabela 7 - gráficos (I), (II), (IV), (VII), (VIII), (IX), (XI), (XII) e (XVI).

A tabela 4 apresenta o resumo da análise efetuada à tabela 7 do Anexo A, onde se expõe uma ordenação, para cada gráfico da figura 9, dos modelos que apresentaram valores com melhor ajuste aos dados experimentais.

Tabela 4 – Sequência, em sentido decrescente, de equações determinadas como sendo mais adequadas a cada isotérmica para os gráficos da figura 9.

Gráfico	Equações	Gráfico	Equações
(I)	Langmuir > Sips > Tempkin	(IX)	Sips > Freundlich > Redlich-Petersen
(II)	Toth > Tempkin > Langmuir	(X)	Freundlich > Redlich-Petersen > Toth
(III)	Sips > Toth > Redlich-Petersen	(XI)	Langmuir > Freundlich > Toth
(IV)	Langmuir > Sips > Dubinin-Radushkevich	(XII)	Freundlich > Redlich-Petersen > Toth
(V)	Sips > Freundlich > Redlich-Petersen	(XIII)	Redlich-Petersen > Sips > Langmuir
(VI)	Sips > Redlich-Petersen > Toth	(XIV)	Freundlich > Sips > Redlich-Petersen
(VII)	Sips > Dubinin-Radushkevich > Redlich-Petersen	(XV)	Sips > Dubinin-Radushkevich > Toth
(VIII)	Toth > Redlich-Petersen > Sips	(XVI)	Toth > Langmuir > Sips

A análise da tabela 4 demonstra que o modelo de Sips é o modelo com maior presença e que melhor se ajusta aos resultados nas diferentes isotérmicas. Segue-se o modelo de Freundlich, Toth e Langmuir.

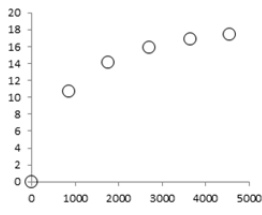
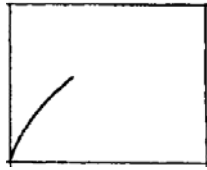
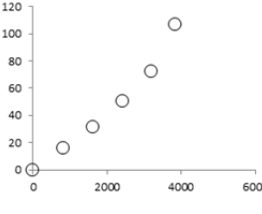

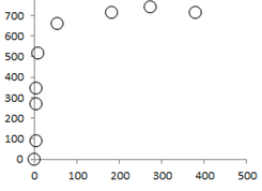
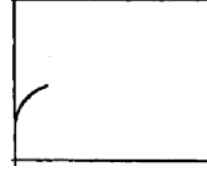
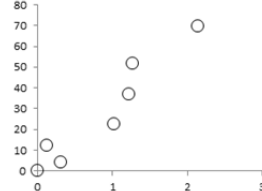

Estes modelos têm uma base comum, pois a equação de Sips e Toth têm por base a equação de Langmuir. A circunstância de estes modelos serem os que mais frequentemente têm melhor ajuste com valores de  $r^2$  elevados e de funções de erro minimizadas valida a sua utilização na adsorção de fenóis, amitriptilina e fluoxetina em carvões ativados e negros de fumo. A existência de mais do que um modelo aplicável com ajuste satisfatório permitirá a utilização dos modelos na obtenção de dados resultantes da aplicação das equações.

Analisando a representação gráfica das isotérmicas é possível agrupar as formas das representações gráficas em quatro diferentes formas de isotérmicas, demonstradas na tabela 5. Através da forma representada de uma isotérmica pretende-se que seja possível determinar à partida qual ou quais o(s) modelo(s) com melhor ajuste para essa forma. Esta informação será pertinente na escolha do(s) modelo(s) a utilizar em isotérmicas que apresentem formas de determinado tipo. Após efetuado o agrupamento, apresentado na tabela 4, e analisado cada gráfico da tabela 7 não foi possível verificar nenhuma tendência de qualquer forma para a utilização de um só modelo em específico.

A análise à tabela 5 e às formas agrupadas de (a) a (d) permitiu verificar que estas quatro formas correspondem aproximadamente às formas da classificação de Giles [126] denominadas S, L, H e C. Deste modo podemos aproximar o grupo (a) à curva L de Giles, o grupo (b) à curva S de Giles, o grupo (c) à curva H de Giles e o grupo (d) à curva C de Giles.



Tabela 5 – Agrupamentos de gráficos por forma da isotérmica e classificação de Giles.

Grupo	Gráfico	Forma	Classificação de Giles
(a)	(VII), (VIII) (XI), (XII), (XIII)		<b>L</b> 
(b)	(X), (XV)		<b>S</b> 
(c)	(III), (VI)		<b>H</b> 
(iv)	(I), (II), (IV), (V), (IX), (XIV), (XVI)		<b>C</b> 

A análise dos resultados demarca que existem equações para as quais os valores do coeficiente de determinação,  $r^2$  não são valores elevados. De referir que para os mesmos dados aplicados a modelos diferentes se obtiveram valores bastante díspares de  $r^2$ . Exemplos disso são os valores de  $r^2$  calculados abaixo de 0,95, tais como os valores presentes na tabela 7 - gráficos (IV), (V), (IX), (XIV) e (XV) onde se obtiveram valores de 0,935; 0,944; 0,779; 0,941 e 0,903 respetivamente. A maior dispersão de dados para o traçado dos gráficos tem influência na menor assertividade dos resultados obtidos.

Para o traçado dos gráficos destas isotérmicas foram utilizados quatro pontos para gráfico (XII), cinco pontos para o gráfico (VIII), seis pontos para os gráficos (VII), (IX), (X), (XI), (XIII), (XIV), (XV) e (XVI), sete pontos para o gráfico (V), nove pontos para o gráfico (IV) e (VI) e onze pontos para o gráfico (I), (II) e (III).

Para a obtenção de um traçado de gráfico e para a sua análise, quanto maior o número de pontos disponíveis, melhor deverá ser o seu traçado e maior a capacidade de análise do mesmo. Observando-se os valores obtidos da aplicação das equações dos diferentes modelos e o traçado dos gráficos é possível comentar que seis pontos seria o número mínimo desejável de pontos nos traçados dos gráficos para a aplicação dos modelos em estudo para as isotérmicas dos conjuntos de resultados em análise.

O modelo de Langmuir continua a ser um dos modelos mais utilizados na análise de adsorções sólido-líquido apresentando resultados positivos na sua aplicação à adsorção de fenóis em carvões ativados [13,50,51,61,74,83,86,87]. É importante a investigação nesta área uma vez que os fenóis são poluentes tóxicos encontrados em diversos efluentes industriais, principalmente os provenientes da indústria de petróleo. Estas substâncias acarretam vários riscos à saúde humana. Para o Grupo de Química de Superfícies e Materiais do Centro de Química de Évora é importante delinear um método de análise de dados experimentais utilizando este modelo. Considerando especificamente a aplicação do modelo de Langmuir na adsorção de fenóis, amitriptilina e fluoxetina em carvões ativados e negros de fumo, são enunciados cinco conselhos úteis para a obtenção de uma otimização tanto de processo como de resultados. 1. Utilização de no mínimo seis pontos de dados experimentais; 2. Utilização do ponto na origem de valores zero; 3. Aplicação da equação de Langmuir na sua forma não-linear; 4. Cálculo do coeficiente de determinação ( $r^2$ ); 5. Cálculo da média percentual dos erros (APE).

Os cinco pontos considerados anteriormente para a utilização da equação de Langmuir foram interpretados através da elaboração deste trabalho sendo a sua fundamentação apoiada nas seguintes determinações. 1. Após a análise aos gráficos da figura 9 e conforme descrito anteriormente, interpretou-se que 6 pontos seria o número desejável de pontos para o traçado gráfico; 2. A introdução da origem nos dados experimentais provou trazer uma mais-valia na aplicação das equações permitindo obter valores de correlação superiores; 3. A forma não-linear da equação foi aplicada neste trabalho e como referido por vários autores [5,7,35] a utilização desta forma conduz à obtenção de melhores resultados; 4. O coeficiente de determinação,  $r^2$ , a função de erro largamente mais utilizada permite determinar com facilidade o grau de qualidade do ajuste; 5. A utilização da média percentual de erros (APE), de cálculo fácil, permite observar facilmente qual a percentagem de erro dos dados teóricos relativamente aos dados experimentais.

### 6.1.2.1. A Capacidade de Adsorção

A capacidade de adsorção é definida como sendo a capacidade que um sólido tem de adsorver moléculas de soluto na sua superfície. A determinação da capacidade de adsorção do sólido é importante e permite caracterizá-lo e compará-lo com outros sólidos adsorventes. Esta caracterização permitirá determinar a escolha do adsorvente para efetuar a adsorção de um determinado soluto. A determinação da capacidade de adsorção foi efetuada para as amostras estudadas presentes na tabela 7 do Anexo A e encontram-se resumidas na tabela 6.

A capacidade de adsorção é definida para cada equação utilizando os seus parâmetros calculados pela aplicação aos dados experimentais dos diferentes modelos na sua forma não-linear. Foi igualmente estimado o valor da capacidade de adsorção para cada gráfico da figura 9 através da análise gráfica identificando o início aproximado do patamar de adsorção máxima.

Tabela 6 – Valores da capacidade de adsorção obtidos através de cálculo das diferentes equações e estimados através dos gráficos da figura 9.

Gráfico da Fig. 9	Estimado	Langmuir	Sips	Redlich-Petersen	Toth	Dubinin – Radushkevich
		Q <sub>o</sub> (mg/g)	K <sub>s</sub> /a <sub>s</sub> (mg/g)	K <sub>r</sub> /a <sub>r</sub> (mg/g)	K <sub>t</sub> (mg/g)	q <sub>s</sub> (mg/g)
(I)	8,00E+01	1,1998E+02	1,1422E+02	1,1194E+02	7,8858E+01	9,2035E+01
(II)	7,50E+01	1,0151E+02	1,0182E+02	9,2472E+01	8,1368E+01	8,6611E+01
(III)	2,40E+02	2,4289E+02	4,0023E+02	4,4311E+01	4,0749E+01	2,0862E+02
(IV)	3,50E+01	4,7028E+01	3,1872E+01	4,5342E+03	3,1039E+02	3,4365E+01
(V)	6,00E+01	1,8637E+03	7,0875E+01	-	3,2560E+01	2,0500E+02
(VI)	6,50E+02	7,4683E+02	7,0648E+02	9,8627E+02	9,9754E+02	5,0000E+02
(VII)	4,50E+01	5,7749E+01	4,9443E+01	2,9590E+03	2,9770E+03	5,0238E+01
(VIII)	1,50E+01	1,9607E+01	1,8420E+01	2,7763E+02	9,4267E+00	1,7338E+01
(IX)	2,00E+01	2,4117E+01	-	2,6011E+00	2,5905E+00	2,0817E+01
(X)	-	2,1989E+03	-	-	2,4456E-02	1,3357E+02
(XI)	1,50E+01	2,0469E+01	6,0381E+01	1,8617E+00	1,4890E+00	1,6960E+01
(XII)	-	1,8027E+01	2,8627E+01	2,6239E+00	2,5724E+00	1,5641E+01
(XIII)	2,50E+01	3,5533E+01	3,1690E+01	3,9191E+02	1,9092E+00	2,7917E+01
(XIV)	2,00E+01	3,6479E+01	-	1,2083E+00	5,9480E+00	2,6915E+01
(XV)	-	3,0594E+03	-	9,9933E-01	3,8956E-02	2,5183E+02
(XVI)	-	1,4939E+03	5,3734E+04	5,2278E-01	2,4001E-02	1,0399E+02

Através da equação de cada modelo é possível obter a capacidade de adsorção do sólido, estando este valor relacionado com um parâmetro específico em cada caso. Na equação de Langmuir (1),  $Q_o$ ; na equação de Sips (9) é necessário efetuar o cálculo de  $K_s/a_s$ ; na equação de Redlich-Petersen (10), temos  $K_r/a_r$ , para a equação de Toth (12),  $K_t$  e ainda na equação de Dubinin-Radushkevich (18), temos  $q_s$ . Analisando a tabela 6 e tomando como referência os valores estimados da capacidade de adsorção através dos gráficos da figura 9, poderá ser efetuada uma comparação com os valores obtidos para as diferentes equações.

Verifica-se que os valores calculados para a capacidade de adsorção de Dubinin – Radushkevich e de Sips são os valores que na generalidade se aproximam mais dos valores estimados da capacidade de adsorção como disposto na tabela 6 – gráficos (IV), (V), (VI), (VIII), (IX), (XI), (XIII) e (XIV).

Na tabela 6 e observando os valores da capacidade de adsorção de Langmuir, verifica-se que estes se encontram relativamente próximos dos valores estimados, mas com valor ligeiramente superior.

Os valores obtidos através da equação de Redlich-Petersen apresentam-se em quase todos os gráficos da tabela 6 como sendo valores bastante superiores comparativamente aos valores estimados, exemplo disso, os gráficos (IV), (VII), (VIII) e (XIII). Apresenta no entanto também valores da capacidade de adsorção bastante abaixo, como nos casos de (IX), (XI) e (XIV), dos valores estimados.

A capacidade de adsorção para a equação de Toth apresenta valores muito semelhantes dos estimados para os gráficos (I) e (II) da tabela 6, no entanto para os remanescentes gráficos os valores estão mais desviados dos valores estimados quer por excesso, quer por defeito.

Pode determinar-se desta forma que três equações apresentam valores teóricos aceitáveis com relativa concordância aos dados experimentais, sendo elas as equações de Sips, Dubinin-Radushkevich e Langmuir.

Para os dados da tabela 6 - gráfico (IX), (X), (XIV) e (XV) não foi possível determinar o valor da capacidade de adsorção para o modelo de Sips e para os valores da tabela 6 - gráfico (V) e (X) para o modelo de Redlich-Petersen. Esta ocorrência prende-se com o facto de os parâmetros das equações,  $a_s$  e  $a_r$ , terem valor igual a zero, impossibilitando desta forma a sua determinação.

Não foi considerada nesta tabela a equação de Freundlich uma vez que a equação não apresenta forma de determinar em definitivo o valor da capacidade de adsorção.

## 6.2 Exemplo Prático

Tomando por caso prático as três equações determinadas como sendo as mais adequadas de utilizar, presentes na tabela 4 para o gráfico (I) (Langmuir > Sips > Tempkin) é possível determinar um conjunto de dados informativos através da utilização das mesmas.

Pelos valores da tabela 7 - gráfico (I) determina-se se a adsorção é favorável, desfavorável ou linear utilizando a equação do fator de separação de Langmuir (2), e obtendo para tal o valor de  $R_L$ .

$$R_L = \frac{1}{1 + 1,3418E-01 \times 1000}$$

$$R_L = 7,3975E-03$$

O valor obtido para  $R_L$  enquadra-se em  $0 < R_L < 1$ , poderemos desta forma afirmar que a adsorção é favorável.

Da equação de Langmuir (1), e através do parâmetro  $Q_0$  podemos obter o valor da capacidade máxima de adsorção de  $1,1998E+02$  mg/g.

A equação de Sips (9) apresenta o parâmetro  $\beta_s$ , indicador da heterogeneidade da adsorção. Através deste valor é possível determinar a heterogeneidade ou homogeneidade da superfície e se é um processo de adsorção química ou física.

A constante de Sips,  $\beta_s$ , descrita na tabela 7 – gráfico (I), é de  $\beta_s = 1,0419$ , sendo que para  $\beta_s > 1$ , a superfície é indicada como heterogénea ocorrendo uma adsorção física e cooperativa.

Através da equação de Tempkin (22) obtemos o valor do seu parâmetro da energia máxima de ligação ( $A_t$ ) a partir do qual poderemos calcular os valores de  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  e  $\Delta S$ . Utiliza-se no cálculo de  $\Delta G$  a equação da energia de Gibbs (33).

$$\Delta G = -8,314 \times 298,15 \times \ln 1,4934$$

$$\Delta G = -9,9414E+02 \text{ J/mol}$$

O valor negativo de  $\Delta G = -9,9414E+02 \text{ J/mol}$ , indica a viabilidade e a espontaneidade do processo.

Para o cálculo de  $\Delta H$  e  $\Delta S$  seria possível utilizar as equações da energia de Gibbs (33), onde através das equações se obteria a seguinte expressão,

$$\ln A_t = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}$$

De modo a determinar os valores de  $\Delta H$  e  $\Delta S$  seria necessário efetuar a representação gráfica de  $\ln A_t$  versus  $1/T$ , no entanto, esta isotérmica foi somente realizada a 298,15K, não permitindo desta forma a representação gráfica e consequente cálculo dos valores.

Através da equação de Tempkin (22) é igualmente possível determinar o calor da adsorção através do termo  $RT/b_T$ . Calculando este termo obtemos o valor de 1,6599E+03 J/mol. Este valor é sugerido como indicando uma adsorção física (valores entre 1-8 kJ - adsorção física e valores entre 8-16 kJ - adsorção química) [58], estando de acordo com o resultado obtido através do fator de heterogeneidade da equação de Sips,  $\beta_s$ .

## **7. Conclusão**

## 7. Conclusão

O âmbito deste trabalho incidiu no tratamento de resultados de isotérmicas de adsorção em fase líquida, obtidas pelo Grupo de Química de Superfícies e Materiais do Centro de Química de Évora da Universidade de Évora, onde os sistemas presentes são compostos pela adsorção de fenóis, amitriptilina e fluoxetina em carvões ativados e negros de fumo. Foram utilizados os modelos de Langmuir, Freundlich, Sips, Redlich-Petersen, Toth, Dubinin-Radushkevich e Tempkin no tratamento dos resultados das isotérmicas e foi avaliada a aplicabilidade dos modelos através das funções de erro, coeficiente de determinação ( $r^2$ ), soma dos erros quadrados (SSE), média do erro relativo (ARE), desvio padrão percentual de Marquardt (MPSD), função de erro fracionada híbrida (HYBRID), soma dos erros absolutos (SAE), chi-quadrado ( $\chi^2$ ), raiz quadrada da média do erro (RMSE) e média percentual dos erros (APE). Os resultados foram discutidos ao longo da dissertação e, em cada secção, foi possível alcançar um conjunto diverso de conclusões. Das conclusões já apresentadas ao longo do trabalho, destacam-se os seguintes aspetos.

- i) Existem hoje diversos modelos para o estudo de isotérmicas de adsorção em fase líquida, no entanto os modelos de Langmuir e Freundlich continuam a ser os modelos largamente mais utilizados pela comunidade científica;
- ii) A introdução da ordenada na origem nos dados experimentais eleva o grau de qualidade dos ajustes efetuados para os diferentes modelos em estudo;
- iii) A utilização das funções de erro, soma dos erros quadrados (SSE), média do erro relativo (ARE), desvio padrão percentual de Marquardt (MPSD), função de erro fracionada híbrida (HYBRID), soma dos erros absolutos (SAE), chi-quadrado ( $\chi^2$ ), raiz quadrada da média do erro (RMSE) e a média percentual dos erros (APE), permitem complementar o coeficiente de determinação ( $r^2$ ) na escolha do modelo com melhor ajuste;
- iv) O modelo de isotérmica de Sips foi o modelo que melhor ajuste trouxe ao conjunto de resultados de adsorção de fenóis, amitriptilina e fluoxetina em carvões ativados e negros de fumo. Seguiram-se o modelo de Langmuir, Freundlich e Toth;
- v) As isotérmicas de adsorção em fase aquosa foram agrupadas em quatro grupos diferentes, consoante a forma da isotérmica. Estes grupos corresponderam às quatro principais categorias da classificação de Giles, designadamente, *S*, *L*, *H* e *C*. De entre as determinações para os modelos em estudo, não foi identificado nenhum modelo específico que tenha o melhor ajuste para cada uma das formas agrupadas;



vi) Os modelos de Sips e de Dubinin-Radushkevich foram os modelos que apresentaram os valores mais próximos da capacidade de adsorção estimada através dos gráficos. Seguiu-se o modelo de Langmuir.

O futuro promissor conjecturado para a aplicação da adsorção e reutilização de adsorventes à escala industrial ainda não foi totalmente alcançado. O conservadorismo tecnológico por parte das indústrias que já investiram nas tecnologias de tratamento convencionais, resulta na relutância da indústria em adotar e desenvolver outras tecnologias de adsorção. A comunidade científica continua focada nos modelos mais conhecidos de Langmuir e Freundlich, falhando aprofundar intrinsecamente outros modelos. Este trabalho mostrou que outros modelos podem ser utilizados no tratamento de resultados de isotérmicas de adsorção em fase líquida, tais como os modelos de Sips ou Toth. Também os estudos termodinâmicos podem ser aprofundados e trabalhados em isotérmicas de fase líquida relativamente a cada sistema estudado de modo a recolher a maior informação possível de cada sistema, informação essa que não é possível medir de outra forma.

## **8. Bibliografia**

## 8. Bibliografia

- [1] K.Y. Foo, B.H. Hameed, *Insights into the modeling of adsorption isotherm systems*, Chemical Engineering Journal, 156 (1), 2010, 2-10;
- [2] Y. Ho. *Isotherms for the sorption of lead onto peat: comparison of linear and non-linear methods*, Polish Journal of Environmental Studies, 15(1), 2006, 81-86;
- [3] S. Parimal, M. Prasad, U Bhaskar, *Prediction of Equilibrium Sorption Isotherm: Comparison of Linear and Nonlinear Methods*, Industrial & Engineering Chemistry Research, 49(6), 2010, 2882-2888;
- [4] K.V. Kumar, *Comparative analysis of linear and non-linear method of estimating the sorption isotherm parameters for malachite green onto activated carbon*, Journal of Hazardous Materials, 136(2), 2006, 197-202;
- [5] K.V. Kumar, *Optimum sorption isotherm by linear and non-linear methods for malachite green onto lemon peel*, Dyes and Pigments, 74(3), 2007, 595-597;
- [6] K.V. Kumar, S. Sivanesan, *Prediction of optimum sorption isotherm: Comparison of linear and non-linear method*, Journal of Hazardous Materials, 126(1-3), 2005, 198-201;
- [7] K.V. Kumar, K. Porkodi, F. Rocha, *Comparison of various error functions in predicting the optimum isotherm by linear and non-linear regression analysis for the sorption of basic red 9 by activated carbon*, Journal of Hazardous Materials, 150(1), 2008, 158-165;
- [8] M.B. Mirjana, A. A. Takači, M. B. Šćiban, D. Z. Rakić, *Isotherms for the adsorption of Cu (II) onto lignin: Comparison of linear and non-linear methods*, Hemijska Industrija, 66(4), 2012, 497-503;
- [9] K.V. Kumar, S. Sivanesan, *Isotherm parameters for basic dyes onto activated carbon: Comparison of linear and non-linear method*, Journal of Hazardous Materials, 129(1-3), 2006, 147-150;
- [10] K.V. Kumar, S. Sivanesan, *Isotherms for Malachite Green onto rubber wood (Hevea brasiliensis) sawdust: Comparison of linear and non-linear methods*, Dyes and Pigments, 72(1), 2007, 124-129;
- [11] K.V. Kumar, S. Sivanesan, *Sorption isotherm for safranin onto rice husk: Comparison of linear and non-linear methods*, Dyes and Pigments, 72(1), 2007, 130-133;
- [12] D. Mohan, K. P. Singh, S. Sinha, D. Gosh, *Removal of pyridine from aqueous solution using low cost activated carbons derived from agricultural waste materials*, Carbon, 42(12-13), 2004, 2409-2421;
- [13] O. Hamdaoui, E. Naffrechoux, *Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon: Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters*, Journal of Hazardous Materials, 147(1-2), 2007, 381-394;
- [14] S. Román, J.M.V. Nabais, B. Ledesma, J.F. González, C. Laginhas, M.M. Titirici, *Production of low-cost adsorbents with tunable surface chemistry by conjunction of hydrothermal carbonization and activation processes*, Microporous and Mesoporous Materials, 165, 2013, 127-133;

- [15] L.S. Chan, W.H. Cheung, S.J. Allen, G. McKay, *Separation of acid-dyes mixture by bamboo derived active carbon*, Separation and Purification Technology, 67(2), 2009, 166-172;
- [16] A.W.M. Ip, J.P. Barford, G. McKay, *Production and comparison of high surface area bamboo derived active carbons*, Bioresource Technology, 99(18), 2008, 8909-8916;
- [17] Y.S. Ho, J. F. Porter, G. McKay, *Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: copper, nickel and lead single component systems*, Water, Air, and Soil Pollution, 141(1-4), 2002, 1-33;
- [18] A. Shafaei, F.Z. Ashtiani, T. Kaghazchi, *Equilibrium studies of the sorption of Hg(II) ions onto chitosan*, Chemical Engineering Journal, 133(1-3), 2007, 311-316;
- [19] J.C.Y. Ng, W.H. Cheung, G. McKay, *Equilibrium studies for the sorption of lead from effluents using chitosan*, Chemosphere, 52(6), 2003, 1021-1030;
- [20] J.C.Y. Ng, W. H. Cheung, G. McKay, *Equilibrium studies of the sorption of Cu (II) ions onto chitosan*, Journal of Colloid and Interface Science, 255(1), 2002, 64-74;
- [21] C. Gérente, Y. Andrès, G. McKay, P. Le Cloirec, *Removal of arsenic(V) onto chitosan: From sorption mechanism explanation to dynamic water treatment process*, Chemical Engineering Journal, 158(3), 2010, 593-598;
- [22] M. Brdar, M. Šćiban, A. Takači, T. Došenović, *Comparison of two and three parameters adsorption isotherm for Cr(VI) onto Kraft lignin*, Chemical Engineering Journal, 183, 2012, 108-111;
- [23] K. Vijayaraghavan, T.V.N. Padmesh, K. Palanivelu, M. Velan, *Biosorption of nickel(II) ions onto Sargassum wightii: Application of two-parameter and three-parameter isotherm models*, Journal of Hazardous Materials, 133(1-3), 2006, 304-308;
- [24] K. Vijayaraghavan, K. Palanivelu, M. Velan, *Treatment of nickel containing electroplating effluents with Sargassum wightii biomass*, Process Biochemistry, 41(4), 2006, 853-859;
- [25] D.R. Zuim, D. Carpiné, G.A.R. Distler, A. de P. Scheer, L. Igarashi-Mafra, M.R. Mafra, *Adsorption of two coffee aromas from synthetic aqueous solution onto granular activated carbon derived from coconut husks*, Journal of Food Engineering, 104(2), 2011, 284-292;
- [26] I.A.W. Tan, A.L. Ahmad, B.H. Hameed, *Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies*, Journal of Hazardous Materials, Volume 154(1-3), 2008, 337-346;
- [27] B.H. Hameed, I.A.W. Tan, A.L. Ahmad, *Adsorption isotherm, kinetic modeling and mechanism of 2,4,6-trichlorophenol on coconut husk-based activated carbon*, Chemical Engineering Journal, Volume 144(2), 2008, 235-244;
- [28] S. Chowdhury, P. Saha, *Adsorption Kinetic Modeling of Safranin onto Rice Husk Biomatrix Using Pseudo-first- and Pseudo-second-order Kinetic Models: Comparison of Linear and Non-linear Methods*, Clean Soil Air Water, 39, 2011, 274-282;
- [29] V.S. Mane, I.D. Mall, V. C. Srivastava, *Kinetic and equilibrium isotherm studies for the adsorptive removal of Brilliant Green dye from aqueous solution by rice husk ash*, Journal of Environmental Management, 84(4), 2007, 390-400;

- [30] K.V. Kumar, K. Porkodi, *Relation between some two-and three-parameter isotherm models for the sorption of methylene blue onto lemon peel*, Journal of hazardous materials, 138(3), 2006, 633-635;
- [31] P.A.M. Mourão, P.J.M. Carrott, M.M.L. Ribeiro Carrott, *Application of different equations to adsorption isotherms of phenolic compounds on activated carbons prepared from cork*, Carbon, 44(12), 2006, 2422-2429;
- [32] J.M.V. Nabais, C.E.C. Laginhas, P.J.M. Carrott, M.M.L. Ribeiro Carrott, *Production of activated carbons from almond shell*, Fuel Processing Technology, 92(2), 2011, 234-240;
- [33] J.M.V. Nabais, P. Carrott, M.M.L. Ribeiro Carrott, V. Luz, A.L. Ortiz, *Influence of preparation conditions in the textural and chemical properties of activated carbons from a novel biomass precursor: The coffee endocarp*, Bioresource Technology, 99(15), 2008, 7224-7231;
- [34] S. Sohn, D. Kim, *Modification of Langmuir isotherm in solution systems—definition and utilization of concentration dependent factor*, Chemosphere, 58(1), 2005, 115-123;
- [35] B. Subramanyam, A. Das, *Linearized and non-linearized isotherm models comparative study on adsorption of aqueous phenol solution in soil*, Int. J. Environ. Sci. Tech, 6(4), 2009, 633-640;
- [36] B. Erdem, A. Özcan, A. S. Özcan, *Adsorption and solid phase extraction of 8-hydroxyquinoline from aqueous solutions by using natural bentonite*, Applied Surface Science, 256(17), 2010, 5422-5427;
- [37] P.S. Kumar, S. Ramalingam, C. Senthamarai, M. Niranjanaa, P. Vijayalakshmi, S. Sivanesan, *Adsorption of dye from aqueous solution by cashew nut shell: Studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions*, Desalination, 261(1-2), 2010, 52-60;
- [38] F.A. Pavan, E.C. Lima, S.L.P. Dias, A.C. Mazzocato, *Methylene blue biosorption from aqueous solutions by yellow passion fruit waste*, Journal of Hazardous Materials, 150(3), 2008, 703-712;
- [39] A.M.M. Vargas, A.L. Cazetta, A.C. Martins, J.C.G. Moraes, E.E. Garcia, G.F. Gauze, W.F. Costa, V.C. Almeida, *Kinetic and equilibrium studies: Adsorption of food dyes Acid Yellow 6, Acid Yellow 23, and Acid Red 18 on activated carbon from flamboyant pods*, Chemical Engineering Journal, 181-182, 2012, 243-250;
- [40] J.C. Moreno-Piraján, L. Giraldo, *Activated carbon obtained by pyrolysis of potato peel for the removal of heavy metal copper (II) from aqueous solutions*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 90(1), 2011, 42-47;
- [41] C. Cojocar, M. Diaconu, I. Cretescu, J. Savić, V. Vasić, *Biosorption of copper(II) ions from aqua solutions using dried yeast biomass*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 335(1-3), 2009, 181-188;
- [42] J.E.B. Cayllahua, M.L.Torem, *Biosorption of aluminum ions onto Rhodococcus opacus from wastewaters*, Chemical Engineering Journal, 161(1-2), 2010, 1-8;
- [43] M. Chabani, A. Amrane, A. Bensmaili, *Equilibrium sorption isotherms for nitrate on resin Amberlite IRA 400*, Journal of Hazardous Materials, 165(1-3), 2009, 27-33;

- [44] S.K. Theydan, M.J. Ahmed, *Adsorption of methylene blue onto biomass-based activated carbon by FeCl<sub>3</sub> activation: Equilibrium, kinetics, and thermodynamic studies*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 97, 2012, 116-122;
- [45] Y. Al-Degs, M.A.M. Khraisheh, S.J. Allen, M.N. Ahmad, G.M. Walker, *Competitive adsorption of reactive dyes from solution: Equilibrium isotherm studies in single and multisolite systems*, Chemical Engineering Journal, 128(2-3), 2007, 163-167;
- [46] J.U.K. Oubagaranadin, N. Sathyamurthy, Z.V.P. Murthy, *Evaluation of Fuller's earth for the adsorption of mercury from aqueous solutions: A comparative study with activated carbon*, Journal of Hazardous Materials, 142(1-2), 2007, 165-174;
- [47] K.V. Kumar, K. Porkodi, *Mass transfer, kinetics and equilibrium studies for the biosorption of methylene blue using Paspalum notatum*, Journal of Hazardous Materials, 146(1-2), 2007, 214-226;
- [48] K.K.H. Choy, G. McKay, J.F. Porter, *Sorption of acid dyes from effluents using activated carbon*, Resources, Conservation and Recycling, 27(1-2), 1999, 57-71;
- [49] M.S. Bilgili, *Adsorption of 4-chlorophenol from aqueous solutions by xad-4 resin: Isotherm, kinetic, and thermodynamic analysis*, Journal of Hazardous Materials, Volume 137(1), 2006, 157-164;
- [50] V.C. Srivastava, M.M. Swamy, I.D. Mall, B. Prasad, I.M. Mishra, *Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 272(1-2), 2006, 89-104;
- [51] A. Kumar, S. Kumar, S. Kumar, D.V. Gupta, *Adsorption of phenol and 4-nitrophenol on granular activated carbon in basal salt medium: Equilibrium and kinetics*, Journal of Hazardous Materials, 147(1-2), 2007, 155-166;
- [52] S. Sadhukhan, S. Singha, U. Sarkar, *Adsorption of para chloro meta xylenol (PCMX) in composite adsorbent beds: Parameter estimation using nonlinear least square technique*, Chemical Engineering Journal, 152(2-3), 2009, 361-366;
- [53] Z. Aksu, E. Kabasakal, *Batch adsorption of 2,4-dichlorophenoxy-acetic acid (2,4-D) from aqueous solution by granular activated carbon*, Separation and Purification Technology, 35(3), 2004, 223-240;
- [54] A.H. Mollah, C.W. Robinson, *Pentachlorophenol adsorption and desorption characteristics of granular activated carbon—I. Isotherms*, Water Research, 30(12), 1996, 2901-2906;
- [55] A. Kumar, S. Kumar, S. Kumar, *Adsorption of resorcinol and catechol on granular activated carbon: Equilibrium and kinetics*, Carbon, 41(15), 2003, 3015-3025;
- [56] M. Hadi, M.R. Samarghandi, G. McKay, *Equilibrium two-parameter isotherms of acid dyes sorption by activated carbons: Study of residual errors*, Chemical Engineering Journal, 160(2), 2010, 408-416;
- [57] S.S. Tahir, N. Rauf, *Removal of a cationic dye from aqueous solutions by adsorption onto bentonite clay*, Chemosphere, 63(11), 2006, 1842-1848;
- [58] M. Auta, B.H. Hameed, *Preparation of waste tea activated carbon using potassium acetate as an activating agent for adsorption of Acid Blue 25 dye*, Chemical Engineering Journal, 171(2), 2011, 502-509;

- [59] A.T.M. Din, B.H. Hameed, *Adsorption of methyl violet dye on acid modified activated carbon: isotherms and thermodynamics*, Journal of Applied Sciences in Environmental Sanitation, 5(2), 2010, 161-170;
- [60] M.R. Samarghandi, M. Hadi, S. Moayedi, F.B. Askari, *Two-parameter isotherms of methyl orange sorption by pinecone derived activated carbon*, Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering, 6(4), 2009, 285-294;
- [61] S. Kundu, A.K. Gupta, *Arsenic adsorption onto iron oxide-coated cement (IOCC): Regression analysis of equilibrium data with several isotherm models and their optimization*, Chemical Engineering Journal, 122(1-2), 2006, 93-106;
- [62] K. Li, Z. Zheng, X. Huang, G. Zhao, J. Feng, J. Zhang, *Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of 2-nitroaniline onto activated carbon prepared from cotton stalk fibre*, Journal of Hazardous Materials, 166(1), 2009, 213-220;
- [63] M.C. Ncibi, *Applicability of some statistical tools to predict optimum adsorption isotherm after linear and non-linear regression analysis*, Journal of Hazardous Materials, 153(1-2), 2008, 207-212;
- [64] F. Gimbert, N. Morin-Crini, F. Renault, P. Badot, G. Crini, *Adsorption isotherm models for dye removal by cationized starch-based material in a single component system: Error analysis*, Journal of Hazardous Materials, 157(1), 2008, 34-46;
- [65] A. Alihosseini, V. Taghikhani, A.A. Safekordi, D. Bastani, *Equilibrium sorption of crude oil by expanded perlite using different adsorption isotherms at 298.15 K*, Int. J. Environ. Sci. Tech., 7(3), 2010, 591-598;
- [66] M.A. Abdullah, L. Chiang, M. Nadeem, *Comparative evaluation of adsorption kinetics and isotherms of a natural product removal by Amberlite polymeric adsorbents*, Chemical Engineering Journal, 146(3), 2009, 370-376;
- [67] K.V. Kumar, K. Porkodi, F. Rocha, *Isotherms and thermodynamics by linear and non-linear regression analysis for the sorption of methylene blue onto activated carbon: Comparison of various error functions*, Journal of Hazardous Materials, 151(2-3), 2008, 794-804;
- [68] B. Subramanyam, A. Das, *Study of the adsorption of phenol by two soils based on kinetic and isotherm modeling analyses*, Desalination, 249(3), 2009, 914-921;
- [69] S.J. Allen, Q. Gan, R. Matthews, P.A. Johnson, *Comparison of optimised isotherm models for basic dye adsorption by kudzu*, Bioresource Technology, 88(2), 2003, 143-152;
- [70] O.S. Chan, W.H. Cheung, G. McKay, *Single and multicomponent acid dye adsorption equilibrium studies on tyre demineralised activated carbon*, Chemical Engineering Journal, 191, 2012, 162-170;
- [71] A. Sheikhhosseini, M. Shirvani, H. Shariatmadari, *Competitive sorption of nickel, cadmium, zinc and copper on palygorskite and sepiolite silicate clay minerals*, Geoderma, 192, 2013, 249-253;
- [72] B. Polatoğlu, A.V. Beşe, M. Kaya, N. Aktaş, *Moisture adsorption isotherms and thermodynamics properties of sucuk (Turkish dry-fermented sausage)*, Food and Bioprocess Processing, 89(4), 2011, 449-456;
- [73] A. Gunay, *Application of nonlinear regression analysis for ammonium exchange by natural (Bigadiç) clinoptilolite*, Journal of Hazardous Materials, 148(3), 2007, Pages 708-713;

- [74] B. Özkaya, *Adsorption and desorption of phenol on activated carbon and a comparison of isotherm models*, Journal of Hazardous Materials, 129(1-3), 2006, 158-163;
- [75] A. Jumasih, T.G. Chuah, J. Gimbon, T.S.Y. Choong, I. Azni, *Adsorption of basic dye onto palm kernel shell activated carbon: sorption equilibrium and kinetics studies*, Desalination, 186(1-3), 2005, 57-64;
- [76] J.S. Piccin, C.S. Gomes, L.A. Feris, M. Gutterres, *Kinetics and isotherms of leather dye adsorption by tannery solid waste*, Chemical Engineering Journal, 183, 2012, 30-38;
- [77] O.M. Akpa, E.I. Unuabonah, *Small-Sample Corrected Akaike Information Criterion: An appropriate statistical tool for ranking of adsorption isotherm models*, Desalination, 272(1-3), 2011, 20-26;
- [78] M.C. Ncibi, S. Altenor, M. Seffen, F. Brouers, S. Gaspard, *Modelling single compound adsorption onto porous and non-porous sorbents using a deformed Weibull exponential isotherm*, Chemical Engineering Journal, 145(2), 2008, 196-202;
- [79] M. Toor, B. Jin, *Adsorption characteristics, isotherm, kinetics, and diffusion of modified natural bentonite for removing diazo dye*, Chemical Engineering Journal, 187, 2012, 79-88;
- [80] W. Liu, W. Li, B. Xing, J. Chen, S. Tao, *Sorption isotherms of brominated diphenyl ethers on natural soils with different organic carbon fractions*, Environmental Pollution, 159(10), 2011, 2355-2358;
- [81] Y. Ho, R. Malarvizhi, N. Sulochana, *Equilibrium isotherm studies of Methylene blue adsorption onto activated carbon prepared from Delonix regia pods*, Equilibrium, 3, 2009, 111-116;
- [82] K. Al-Sou'od, *Adsorption Isotherm Studies of Chromium (VI) from Aqueous Solutions Using Jordanian Pottery Materials*, APCBEE Procedia, 1, 2012, 116-125;
- [83] A.R. Khan, T.A. Al-Bahri, A. Al-Haddad, *Adsorption of phenol based organic pollutants on activated carbon from multi-component dilute aqueous solutions*, Water Research, 31(8), 1997, 2102-2112;
- [84] M. Sathishkumar, K. Vijayaraghavan, A.R. Binupriya, A.M. Stephan, J.G. Choi, S.E. Yun, *Porogen effect on characteristics of banana pith carbon and the sorption of dichlorophenols*, Journal of Colloid and Interface Science, 320(1), 2008, 22-29;
- [85] M.J. Ahmed, S.K. Theydan, *Equilibrium isotherms, kinetics and thermodynamics studies of phenolic compounds adsorption on palm-tree fruit stones*, Ecotoxicology and Environmental Safety, 84, 2012, 39-45;
- [86] Q. Liu, T. Zheng, P. Wang, J. Jiang, N. Li, *Adsorption isotherm, kinetic and mechanism studies of some substituted phenols on activated carbon fibers*, Chemical Engineering Journal, 157(2-3), 2010, 348-356;
- [87] Y. Han, X. Quan, S. Chen, H. Zhao, C. Cui, Y. Zhao, *Electrochemically enhanced adsorption of phenol on activated carbon fibers in basic aqueous solution*, Journal of Colloid and Interface Science, 299(2), 2006, 766-771;
- [88] B.H. Hameed, A.A. Ahmad, N. Aziz, *Isotherms, kinetics and thermodynamics of acid dye adsorption on activated palm ash*, Chemical Engineering Journal, 133(1-3), 2007, 195-203;



- [89] Z. Aksu, D. Akpinar, *Competitive biosorption of phenol and chromium(VI) from binary mixtures onto dried anaerobic activated sludge*, Biochemical Engineering Journal, 7(3), 2001, 183-193;
- [90] International Chemical Engineering Conference: CHEMPOR, 9, Coimbra, 2005 – “CHEMPOR 2005 - 9th International Chemical Engineering Conference, Departamento de Engenharia Química da Universidade de Coimbra”. [S.l. : s. n.], 2005, ISBN 972-8055-13-7;
- [91] J. Rahchamani, H.Z. Mousavi, M. Behzad, *Adsorption of methyl violet from aqueous solution by polyacrylamide as an adsorbent: Isotherm and kinetic studies*, Desalination, 267(2-3), 2011, 256-260;
- [92] E. Bulut, M. Özacar, İ.A. Şengil, *Adsorption of malachite green onto bentonite: Equilibrium and kinetic studies and process design*, Microporous and Mesoporous Materials, 115(3), 2008, 234-246;
- [93] R Naseem, S.S Tahir, *Removal of Pb(II) from aqueous/acidic solutions by using bentonite as an adsorbent*, Water Research, 35(16), 2001, 3982-3986;
- [94] A. Ghaemi, M. Torab-Mostaedi, M. Ghannadi-Maragheh, *Characterizations of strontium(II) and barium(II) adsorption from aqueous solutions using dolomite powder*, Journal of Hazardous Materials, 190(1-3), 2011, 916-921;
- [95] P.J.M. Carrott, M.M.L. Ribeiro Carrott, J.M.V. Nabais, J.P.P. Ramalho, *Influence of surface ionization on the adsorption of aqueous zinc species by activated carbons*, Carbon, 35(3), 1997, 403-410;
- [96] M. Sheintuch, M. Rebhun, *Adsorption isotherms for multisolute systems with known and unknown composition*, Water Research, 22(4), 1988, 421-430;
- [97] J.H. Pofgieler, *Adsorption of methylene blue on activated carbon: an experiment illustrating both the Langmuir and Freundlich isotherms*, Journal of Chemical Education, 68(4), 1991, 349-350;
- [98] Y. Liu, L. Shen, *From Langmuir kinetics to first-and second-order rate equations for adsorption*, Langmuir, 24(20), 2008, 11625-11630;
- [99] N.A. Oladoja, C.O. Aboluwoye, Y.B. Oladimeji, *Kinetics and isotherm studies on methylene blue adsorption onto ground palm kernel coat*, Turkish J Eng Env Sci, 32, 2008, 303-312;
- [100] P.J.M. Carrott, M.M.L. Ribeiro Carrott, J.M.V. Nabais, *Influence of surface ionization on the adsorption of aqueous mercury chlorocomplexes by activated carbons*, Carbon, 36(1-2), 1998, 11-17;
- [101] B. Cheng, Y. Le, W. Cai, J. Yu, *Synthesis of hierarchical Ni(OH)<sub>2</sub> and NiO nanosheets and their adsorption kinetics and isotherms to Congo red in water*, Journal of Hazardous Materials, 185(2-3), 2011, 889-897;
- [102] E.N. El Qada, S.J. Allen, G.M. Walker, *Adsorption of Methylene Blue onto activated carbon produced from steam activated bituminous coal: A study of equilibrium adsorption isotherm*, Chemical Engineering Journal, 124(1-3), 2006, 103-110;
- [103] B. Subramanyam, A. Das, *Study of the adsorption of phenol by two soils based on kinetic and isotherm modeling analyses*, Desalination, 249(3), 2009, 914-921;

- [104] F. Ghorbani, H. Younesi, S.M. Ghasempouri, A.A. Zinatizadeh, M. Amini, A. Daneshi, *Application of response surface methodology for optimization of cadmium biosorption in an aqueous solution by Saccharomyces cerevisiae*, Chemical Engineering Journal, 145(2), 2008, 267-275;
- [105] S. Suresh, V.C. Srivastava, I.M. Mishra, *Adsorptive removal of phenol from binary aqueous solution with aniline and 4-nitrophenol by granular activated carbon*, Chemical Engineering Journal, 171(3), 2011, 997-1003;
- [106] M.J. Ahmed, S.K. Theydan, *Physical and chemical characteristics of activated carbon prepared by pyrolysis of chemically treated date stones and its ability to adsorb organics*, Powder Technology, 229, 2012, 237-245;
- [107] M.J. Ahmed, S.K. Dhedan, *Equilibrium isotherms and kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons*, Fluid Phase Equilibria, 317, 2012, 9-14;
- [108] X. Wang, X. Liang, Y. Wang, X. Wang, M. Liu, D. Yin, S. Xia, J. Zhao, Y. Zhang, *Adsorption of Copper (II) onto activated carbons from sewage sludge by microwave-induced phosphoric acid and zinc chloride activation*, Desalination, 278(1-3), 2011, 231-237;
- [109] G.M. Walker, L.R. Weatherley, *Adsorption of dyes from aqueous solution — the effect of adsorbent pore size distribution and dye aggregation*, Chemical Engineering Journal, 83(3), 2001, 201-206;
- [110] B. Tao, A.J. Fletcher, *Metaldehyde removal from aqueous solution by adsorption and ion exchange mechanisms onto activated carbon and polymeric sorbents*, Journal of Hazardous Materials, 244–245, 2013, 240-250;
- [111] M.U. Dural, L. Cavas, S.K. Papageorgiou, F.K. Katsaros, *Methylene blue adsorption on activated carbon prepared from Posidonia oceanica (L.) dead leaves: Kinetics and equilibrium studies*, Chemical Engineering Journal, 168(1), 2011, 77-85;
- [112] M. Radhika, K. Palanivelu, *Adsorptive removal of chlorophenols from aqueous solution by low cost adsorbent—Kinetics and isotherm analysis*, Journal of Hazardous Materials, 138(1), 2006, 116-124;
- [113] X. Hu, Y. Li, Y. Wang, X. Li, H. Li, X. Liu, P. Zhang, *Adsorption kinetics, thermodynamics and isotherm of thiocalix[4]arene-loaded resin to heavy metal ions*, Desalination, 259(1-3), 2010, 76-83;
- [114] J. Chern, Y. Chien, *Adsorption of nitrophenol onto activated carbon: isotherms and breakthrough curves*, Water Research, 36(3), 2002, 647-655;
- [115] T. Calvete, E.C. Lima, N.F. Cardoso, J.C.P. Vaghetti, S.L.P. Dias, F.A. Pavan, *Application of carbon adsorbents prepared from Brazilian-pine fruit shell for the removal of reactive orange 16 from aqueous solution: Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies*, Journal of Environmental Management, 91(8), 2010, 1695-1706;
- [116] Q. Yu, R. Zhang, S. Deng, J. Huang, G. Yu, *Sorption of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoate on activated carbons and resin: Kinetic and isotherm study*, Water Research, 43(4), 2009, 1150-1158;
- [117] L.S. Matott, K. Bandilla, A.J. Rabideau, *Incorporating nonlinear isotherms into robust multilayer sorptive barrier design*, Advances in Water Resources, 32(11), 2009, 1641-1651;

- [118] N. Wibowo, L. Setyadhi, D. Wibowo, J. Setiawan, S. Ismadji, *Adsorption of benzene and toluene from aqueous solutions onto activated carbon and its acid and heat treated forms: Influence of surface chemistry on adsorption*, Journal of Hazardous Materials, Volume 146(1-2), 2007, 237-242;
- [119] N.F. Cardoso, R.B. Pinto, E.C. Lima, T. Calvete, C.V. Amavisca, B. Royer, M.L. Cunha, T.H.M. Fernandes, I.S. Pinto, *Removal of remazol black B textile dye from aqueous solution by adsorption*, Desalination, 269(1-3), 2011, 92-103;
- [120] M.A. Malusis, J.E. Maneval, E.J. Barben, C.D. Shackelford, E.R. Daniels, *Influence of adsorption on phenol transport through soil-bentonite vertical barriers amended with activated carbon*, Journal of Contaminant Hydrology, 116(1-4), 2010, 58-72;
- [121] L. Ai, C. Zhang, F. Liao, Y. Wang, M. Li, L. Meng, J. Jiang, *Removal of methylene blue from aqueous solution with magnetite loaded multi-wall carbon nanotube: Kinetic, isotherm and mechanism analysis*, Journal of Hazardous Materials, 198, 2011, 282-290;
- [122] R. Malarvizhi, N. Sulochana, *Sorption isotherm and kinetic studies of methylene blue uptake onto activated carbon prepared from wood apple shell*, Journal of Environmental protection science, 2(2), 2008, 40-46;
- [123] D. Mohan, K.P. Singh, V.K. Singh, *Trivalent chromium removal from wastewater using low cost activated carbon derived from agricultural waste material and activated carbon fabric cloth*, Journal of Hazardous Materials, 135(1-3), 2006, 280-295;
- [124] S. Altenor, B. Carene, E. Emmanuel, J. Lambert, J. Ehrhardt, S. Gaspard, *Adsorption studies of methylene blue and phenol onto vetiver roots activated carbon prepared by chemical activation*, Journal of Hazardous Materials, 165(1-3), 2009, 1029-1039;
- [125] F. Zeinali, A.A. Ghoreyshi, G.D. Najafpour, *Adsorption of Dichloromethane from aqueous phase using granular activated carbon: isotherm and breakthrough curve measurement*, Middle-East J. Sci. Res, 5, 2010, 191-198.
- [126] C.H. Giles, T.H. Macewan, S.N. Nakhwa, D. Smit, *Studies in Adsorption. Part XI. A System of Classification of Solution Adsorption Isotherms, and its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Areas of Solids*, J. Chem. Soc., 1960, 3973-3993

## Anexos

### Anexo A. – Valores de parâmetros de modelos de isotérmicas e funções de erro

Tabela 7 – Valores de parâmetros calculados pelas diferentes equações de isotérmicas e valores das funções de erro. (continua)

Gráfico da Fig. 9	Langmuir	Freundlich	Sips	Redlich-Petersen	Toth	Dubinin-Radushkevich	Tempkin
$Q_0$	$K_L$	$K_f$	$K_s$	$K_r$	$K_t$	$q_s$	$b_t$
$b$	$n$	$n$	$\beta_s$	$g$	$a_t$	$K_{ad}$	$A_t$
			$a_s$	$a_r$	$t$		
$r^2$			<b>9,8731E-01</b>				
<b>SSE</b>	<b>7,1980E+01</b>	1,6253E+02	9,0481E+01	9,0952E+01	9,0504E+01	1,4826E+03	9,8321E+01
<b>ARE</b>	9,5572E+00	1,6379E+01	9,5536E+00	1,0258E+01	1,0468E+01	3,8223E+01	<b>8,1508E+00</b>
<b>MPSD</b>	1,9107E+01	3,4235E+01	1,9018E+01	2,0950E+01	2,1409E+01	6,0712E+01	<b>1,1796E+01</b>
<b>HYBRID</b>	1,1947E+01	2,0474E+01	1,3648E+01	1,4654E+01	1,4955E+01	4,7779E+01	<b>1,0188E+01</b>
<b>SAE</b>	<b>2,0498E+01</b>	3,5175E+01	2,4317E+01	2,5043E+01	2,5363E+01	1,0174E+02	2,5419E+01
<b>X2</b>	3,6529E+00	9,9126E+00	3,5743E+00	3,9778E+00	4,0735E+00	5,6614E+01	<b>2,6254E+00</b>
<b>RMSE</b>	<b>8,9975E+00</b>	2,0316E+01	1,1310E+01	1,1369E+01	1,1313E+01	1,8532E+02	1,2290E+01
<b>APE</b>	9,5572E+00	1,6379E+01	9,5536E+00	1,0258E+01	1,0468E+01	3,8223E+01	<b>8,1508E+00</b>
$Q_0$	$K_L$	$K_f$	$K_s$	$K_r$	$K_t$	$q_s$	$b_t$
$b$	$n$	$n$	$\beta_s$	$g$	$a_t$	$K_{ad}$	$A_t$
			$a_s$	$a_r$	$t$		
$r^2$			<b>9,8802E-01</b>				
<b>SSE</b>	<b>9,0281E+01</b>	2,6905E+02	9,0274E+01	8,9469E+01	8,9104E+01	1,4182E+03	<b>6,7517E+01</b>
<b>ARE</b>	8,7862E+00	1,8948E+01	8,8411E+00	9,1594E+00	9,1936E+00	3,8688E+01	<b>4,0382E+00</b>
<b>MPSD</b>	1,6458E+01	4,0622E+01	1,7748E+01	1,8664E+01	1,8720E+01	5,6614E+01	<b>6,2479E+00</b>
<b>HYBRID</b>	1,0983E+01	2,3686E+01	1,2630E+01	1,3085E+01	1,3134E+01	4,8360E+01	<b>5,0478E+00</b>
<b>SAE</b>	<b>2,4539E+01</b>	4,4156E+01	2,4573E+01	2,4744E+01	2,4900E+01	1,1012E+02	<b>1,8202E+01</b>
<b>X2</b>	3,2683E+00	1,4594E+01	3,2960E+00	3,4478E+00	3,4485E+00	5,0803E+01	<b>1,3757E+00</b>
<b>RMSE</b>	<b>1,1285E+01</b>	3,3631E+01	1,1284E+01	1,1184E+01	1,1138E+01	1,7727E+02	<b>8,4396E+00</b>
<b>APE</b>	8,7862E+00	1,8948E+01	8,8411E+00	9,1594E+00	9,1936E+00	3,8688E+01	<b>4,0382E+00</b>

Unidades:

$a_r$  (L/mg)    $a_s$  (L/mg)    $a_t$  (L/mg)    $b$  (dm<sup>3</sup>/mg)    $b_t$  -    $g$  -    $n$  -    $q_s$  (mg/g)    $t$  -  
 $A_t$  (L/g)    $K_{ad}$  (mol<sup>2</sup>/K<sup>2</sup>)    $K_f$  (mg/g) (dm<sup>3</sup>/g)<sup>n</sup>    $K_r$  (L/g)    $K_s$  (L/g)    $K_t$  (mg/g)    $Q_0$  (mg/g)    $\beta_s$  -

Tabela 7 – Valores de parâmetros calculados pelas diferentes equações de isotérmicas e valores das funções de erro. (continua)

Gráfico da Fig. 9	Langmuir		Freundlich		Sips		Redlich-Petersen		Toth		Dubinin-Radushkevich		Tempkin		
	$Q_0$	$b$	$K_f$	$n$	$K_s$	$\beta_s$	$a_s$	$K_r$	$g$	$a_r$	$K_t$	$q_s$	$K_{sd}$	$bt$	$At$
(III)	$r^2$	9,4140E-01	9,7591E-01	<b>9,8323E-01</b>	9,7946E-01	9,7946E-01	9,7946E-01	9,7946E-01	9,7946E-01	9,7878E-01	9,7878E-01	7,4714E-01	7,4714E-01	7,4714E-01	9,5446E-01
	SSE	4,1996E+03	1,7262E+03	<b>1,2018E+03</b>	1,4722E+03	1,4722E+03	1,4722E+03	1,4722E+03	1,4722E+03	1,5206E+03	1,5206E+03	1,1805E+04	1,1805E+04	1,1805E+04	2,1261E+03
	ARE	1,6436E+01	7,6616E+00	6,7420E+00	6,5933E+00	6,5933E+00	6,5933E+00	6,5933E+00	6,5933E+00	<b>6,3845E+00</b>	6,3845E+00	2,8461E+01	2,8461E+01	2,8461E+01	9,4518E+00
	MPSD	3,2704E+01	9,7682E+00	<b>9,5332E+00</b>	9,9042E+00	9,9042E+00	9,9042E+00	9,9042E+00	9,9042E+00	9,9009E+00	9,9009E+00	4,9347E+01	4,9347E+01	4,9347E+01	1,5412E+01
	HYBRID	2,0089E+01	9,3642E+00	9,2702E+00	9,0658E+00	9,0658E+00	9,0658E+00	9,0658E+00	9,0658E+00	<b>8,7787E+00</b>	8,7787E+00	3,4786E+01	3,4786E+01	3,4786E+01	1,1552E+01
	SAE	1,5640E+02	1,1958E+02	<b>9,8975E+01</b>	1,0504E+02	1,0504E+02	1,0504E+02	1,0504E+02	1,0504E+02	1,0468E+02	1,0468E+02	3,0954E+02	3,0954E+02	3,0954E+02	1,1817E+02
	$\chi^2$	5,8983E+01	1,0843E+01	<b>8,4282E+00</b>	9,8225E+00	9,8225E+00	9,8225E+00	9,8225E+00	9,8225E+00	1,0020E+01	1,0020E+01	1,4453E+02	1,4453E+02	1,4453E+02	1,9144E+01
	RMSE	4,6663E+02	1,9180E+02	<b>1,3353E+02</b>	1,6357E+02	1,6357E+02	1,6357E+02	1,6357E+02	1,6357E+02	1,6896E+02	1,6896E+02	1,3117E+03	1,3117E+03	1,3117E+03	2,3623E+02
	APE	1,6436E+01	7,6616E+00	6,7420E+00	6,5933E+00	6,5933E+00	6,5933E+00	6,5933E+00	6,5933E+00	<b>6,3845E+00</b>	6,3845E+00	2,8461E+01	2,8461E+01	2,8461E+01	9,4518E+00
	$Q_0$	4,7028E+01	5,3215E+00	$K_f$	9,5157E-04	$K_r$	1,7894E+00	$K_t$	3,1039E+02	$q_s$	3,1039E+02	$q_s$	3,4365E+01	$b_t$	2,1124E+02
$b$	5,6827E-02	5,6827E-02	$n$	4,6379E+00	$\beta_s$	2,1697E+00	$g$	3,1251E+01	$a_r$	3,1251E+01	$K_{sd}$	1,2446E-05	$A_t$	3,4964E-01	
(IV)	$r^2$	<b>9,3506E-01</b>	7,0509E-01	9,1300E-01	8,2028E-01	8,2028E-01	8,2028E-01	8,2028E-01	8,2028E-01	7,8068E-01	7,8068E-01	8,2587E-01	8,2587E-01	8,2587E-01	7,0721E-01
	SSE	3,9461E+02	5,0051E+02	<b>1,4766E+02</b>	3,0501E+02	3,0501E+02	3,0501E+02	3,0501E+02	3,0501E+02	3,7222E+02	3,7222E+02	2,1596E+02	2,1596E+02	2,1596E+02	3,6313E+02
	ARE	7,0484E+01	8,1952E+01	<b>2,7363E+01</b>	5,9692E+01	5,9692E+01	5,9692E+01	5,9692E+01	5,9692E+01	6,9337E+01	6,9337E+01	3,1407E+01	3,1407E+01	3,1407E+01	4,4532E+01
	MPSD	1,4236E+02	1,7200E+02	<b>4,5739E+01</b>	1,2382E+02	1,2382E+02	1,2382E+02	1,2382E+02	1,2382E+02	1,5445E+02	1,5445E+02	5,0264E+01	5,0264E+01	5,0264E+01	7,2363E+01
	HYBRID	9,3979E+01	1,0927E+02	4,3780E+01	9,5507E+01	9,5507E+01	9,5507E+01	9,5507E+01	9,5507E+01	1,1094E+02	1,1094E+02	<b>4,1876E+01</b>	4,1876E+01	4,1876E+01	5,9376E+01
	SAE	4,7108E+01	5,3043E+01	<b>2,9869E+01</b>	4,3969E+01	4,3969E+01	4,3969E+01	4,3969E+01	4,3969E+01	4,5034E+01	4,5034E+01	3,4635E+01	3,4635E+01	3,4635E+01	4,5715E+01
	$\chi^2$	4,2616E+01	5,7058E+01	7,9813E+00	3,0083E+01	3,0083E+01	3,0083E+01	3,0083E+01	3,0083E+01	4,1690E+01	4,1690E+01	<b>1,2292E+01</b>	1,2292E+01	1,2292E+01	2,1003E+01
	RMSE	6,5768E+01	8,3418E+01	<b>2,4610E+01</b>	5,0835E+01	5,0835E+01	5,0835E+01	5,0835E+01	5,0835E+01	6,2036E+01	6,2036E+01	3,5993E+01	3,5993E+01	3,5993E+01	6,0522E+01
	APE	7,0484E+01	8,1952E+01	<b>2,7363E+01</b>	5,9692E+01	5,9692E+01	5,9692E+01	5,9692E+01	5,9692E+01	6,9337E+01	6,9337E+01	3,1407E+01	3,1407E+01	3,1407E+01	4,4532E+01

Unidades:

$a_r$  (L/mg)  $a_s$  (L/mg)  $a_t$  (L/mg)  $b$  (dm<sup>3</sup>/mg)  $b_t$  -  $g$  -  $n$  -  $q_s$  (mg/g)  $t$  -  
 $A_t$  (L/g)  $K_{sd}$  (mg<sup>2</sup>/kJ<sup>2</sup>)  $K_f$  (mg/g) (dm<sup>3</sup>/g)<sup>n</sup>  $K_r$  (L/g)  $K_s$  (L/g)  $K_t$  (L/g)  $Q_0$  (mg/g)  $\beta_s$  -

Tabela 7 – Valores de parâmetros calculados pelas diferentes equações de isotérmicas e valores das funções de erro. (continua)

Gráfico da Fig. 9	Langmuir	Freundlich	Sips	Redlich-Petersen	Toth	Dubinin-Radushkevich	Tempkin
$Q_0$	$1,8637E+03$	$K_f$	$2,7421E+01$	$K_r$	$K_t$	$q_s$	$b_t$
$b$	$1,7845E-02$	$n$	$6,8873E+00$	$g$	$a_t$	$K_{ad}$	$A_t$
$r^2$	$9,1430E-01$	$9,1774E-01$	$9,4394E-01$	$9,1563E-01$	$9,1563E-01$	$5,5433E-01$	$6,8066E-01$
<b>SSE</b>	$3,4395E+02$	$3,3014E+02$	<b><math>2,2496E+02</math></b>	$3,3861E+02$	$3,3861E+02$	$1,3755E+03$	$9,8559E+02$
<b>ARE</b>	$4,8595E+01$	$4,2405E+01$	<b><math>3,8293E+01</math></b>	$4,7425E+01$	$4,7427E+01$	$5,9704E+01$	$9,1482E+01$
<b>MPSD</b>	$8,5118E+01$	<b><math>7,0505E+01</math></b>	$8,2267E+01$	$9,5652E+01$	$9,5656E+01$	$8,1978E+01$	$1,6939E+02$
<b>HYBRID</b>	$7,2893E+01$	<b><math>6,3608E+01</math></b>	$7,6586E+01$	$9,4850E+01$	$9,4853E+01$	$8,9556E+01$	$1,3722E+02$
<b>SAE</b>	$3,9579E+01$	$3,7679E+01$	<b><math>2,8403E+01</math></b>	$3,8413E+01$	$3,8412E+01$	$8,1723E+01$	$7,3195E+01$
<b>X2</b>	$2,2169E+01$	$1,8337E+01$	<b><math>1,7790E+01</math></b>	$2,1415E+01$	$2,1416E+01$	$4,3483E+01$	$7,3569E+01$
<b>RMSE</b>	$8,5987E+01$	$8,2534E+01$	<b><math>5,6240E+01</math></b>	$8,4653E+01$	$8,4653E+01$	$3,4387E+02$	$2,4640E+02$
<b>APE</b>	$4,8595E+01$	$4,2405E+01$	<b><math>3,8293E+01</math></b>	$4,7425E+01$	$4,7427E+01$	$5,9704E+01$	$9,1482E+01$
$Q_0$	$7,4683E+02$	$K_f$	$1,9114E+01$	$K_r$	$K_t$	$q_s$	$b_t$
$b$	$1,4747E-01$	$n$	$2,1680E+00$	$g$	$a_t$	$K_{ad}$	$A_t$
$r^2$	$9,4100E-01$	$8,5690E-01$	<b><math>9,6524E-01</math></b>	$9,4428E-01$	$9,4344E-01$	$5,2019E-01$	$8,3883E-01$
<b>SSE</b>	$3,8246E+04$	$9,2761E+04$	<b><math>2,2529E+04</math></b>	$3,6119E+04$	$3,6664E+04$	$2,0211E+05$	$6,7887E+04$
<b>ARE</b>	$2,8935E+01$	$4,1813E+01$	<b><math>2,2881E+01</math></b>	$2,8682E+01$	$2,8756E+01$	$3,8631E+01$	$3,4734E+01$
<b>MPSD</b>	$7,7416E+01$	$1,0432E+02$	<b><math>5,8621E+01</math></b>	$8,1569E+01$	$8,2385E+01$	$6,3829E+01$	$8,7538E+01$
<b>HYBRID</b>	$3,8581E+01$	$5,5751E+01$	<b><math>3,6610E+01</math></b>	$4,5892E+01$	$4,6009E+01$	$5,1509E+01$	$4,6313E+01$
<b>SAE</b>	$3,6121E+02$	$6,5540E+02$	<b><math>3,3515E+02</math></b>	$3,8180E+02$	$3,7653E+02$	$1,1383E+03$	$5,4503E+02$
<b>X2</b>	$3,3211E+02$	$6,3349E+02$	<b><math>1,7000E+02</math></b>	$3,0850E+02$	$3,1441E+02$	$4,5119E+02$	$4,5119E+02$
<b>RMSE</b>	$6,3743E+03$	$1,5460E+04$	<b><math>3,7548E+03</math></b>	$6,0198E+03$	$6,1106E+03$	$3,3684E+04$	$1,1314E+04$
<b>APE</b>	$2,8935E+01$	$4,1813E+01$	<b><math>2,2881E+01</math></b>	$2,8682E+01$	$2,8756E+01$	$3,8631E+01$	$3,4734E+01$

Unidades:

$a_r$  (L/mg)  $a_s$  (L/mg)  $a_t$  (L/mg)  $b$  (dm<sup>3</sup>/mg)  $b_t$  -  $n$  -  $q_s$  (mg/g)  $t$  -  
 $A_t$  (L/g)  $K_{ad}$  (mol<sup>2</sup>/kJ<sup>2</sup>)  $K_f$  (mg/g) (dm<sup>3</sup>/g)<sup>n</sup>  $K_r$  (L/g)  $K_t$  (L/g)  $K_{ad}$  (mg/g)  $\beta_s$  -

Tabela 7 – Valores de parâmetros calculados pelas diferentes equações de isotérmicas e valores das funções de erro. (continua)

Gráfico da Fig. 9	Langmuir	Freundlich	Sips	Redlich-Petersen	Toth	Dubinin-Radushkevich	Tempkin
$Q_o$	5,7749E+01	$K_f$ 7,5458E+00	$K_s$ 1,0377E-03	$K_r$ 4,2089E-01	$K_t$ 2,9770E+03	$q_s$ 5,0238E+01	$b_t$ 2,0352E+02
$b$	1,2245E-02	$n$ 1,2245E-02	$\beta_s$ 2,5802E+00	$g$ 1,6150E+00	$a_t$ 2,3753E+02	$K_{ad}$ 4,6041E-04	$A_t$ 1,0484E-01
		$a_s$ 2,0987E-05	$a_r$ 1,4224E-04	$t$ 6,4037E-01			
$r^2$	8,6225E-01	7,9126E-01	<b>9,5358E-01</b>	9,1165E-01	8,9437E-01	9,2697E-01	6,6954E-01
<b>SSE</b>	3,2998E+02	5,0002E+02	<b>1,1121E+02</b>	2,1163E+02	2,5303E+02	8,8093E+01	3,9862E+02
<b>ARE</b>	4,4800E+01	5,3886E+01	2,5046E+01	3,5087E+01	4,0374E+01	<b>2,0721E+01</b>	4,5362E+01
<b>MPSD</b>	1,0253E+02	1,2343E+02	7,1349E+01	1,0194E+02	1,2064E+02	<b>4,4786E+01</b>	9,6762E+01
<b>HYBRID</b>	7,4667E+01	8,9810E+01	6,2616E+01	8,7719E+01	1,0093E+02	<b>3,4534E+01</b>	7,5604E+01
<b>SAE</b>	3,4442E+01	4,1769E+01	1,8297E+01	2,4524E+01	2,6559E+01	<b>1,7569E+01</b>	4,0002E+01
<b>X2</b>	2,7323E+01	3,9869E+01	8,9827E+00	1,8006E+01	2,4256E+01	<b>5,7791E+00</b>	2,6382E+01
<b>RMSE</b>	1,0999E+02	1,6667E+02	3,7069E+01	7,0543E+01	8,4344E+01	<b>2,9364E+01</b>	1,3287E+02
<b>APE</b>	4,4800E+01	5,3886E+01	2,5046E+01	3,5087E+01	4,0374E+01	<b>2,0721E+01</b>	4,5362E+01
$Q_o$	1,9607E+01	$K_f$ 3,0347E+00	$K_s$ 2,1692E-03	$K_r$ 1,4161E-02	$K_t$ 9,4267E+00	$q_s$ 1,7338E+01	$b_t$ 7,6664E+02
$b$	1,3145E-03	$n$ 1,3145E-03	$\beta_s$ 1,3494E+00	$g$ 1,2990E+00	$a_t$ 4,3226E+02	$K_{ad}$ 1,2943E-01	$A_t$ 4,0531E-02
		$a_s$ 1,1776E-04	$a_r$ 5,1007E-05	$t$ 1,0850E+00			
$r^2$	9,8418E-01	9,8101E-01	9,8526E-01	<b>9,8775E-01</b>	9,8311E-01	7,0556E-01	5,9010E-01
<b>SSE</b>	3,1846E+00	3,8220E+00	2,9666E+00	<b>2,4654E+00</b>	3,3999E+00	2,6146E+00	3,6400E+00
<b>ARE</b>	4,2971E+00	5,0702E+00	4,1456E+00	3,9452E+00	4,5630E+00	<b>3,8811E+00</b>	4,8218E+00
<b>MPSD</b>	7,5594E+00	8,3588E+00	1,0285E+01	9,3328E+00	1,1095E+01	<b>6,8020E+00</b>	8,1288E+00
<b>HYBRID</b>	8,5942E+00	1,0140E+01	1,6582E+01	1,5781E+01	1,8252E+01	<b>7,7621E+00</b>	9,6436E+00
<b>SAE</b>	2,7982E+00	3,2610E+00	2,7105E+00	2,5782E+00	2,9497E+00	<b>2,5603E+00</b>	3,1164E+00
<b>X2</b>	1,9033E-01	2,3034E-01	1,7680E-01	<b>1,4626E-01</b>	2,0394E-01	1,5530E-01	2,1871E-01
<b>RMSE</b>	1,5923E+00	1,9110E+00	1,4833E+00	<b>1,2327E+00</b>	1,7000E+00	1,3073E+00	1,8200E+00
<b>APE</b>	4,2971E+00	5,0702E+00	4,1456E+00	3,9452E+00	4,5630E+00	<b>3,8811E+00</b>	4,8218E+00

Unidades:

$a_r$  (L/mg)  $a_s$  (L/mg)  $a_t$  (L/mg)  $b$  (dm<sup>3</sup>/mg)  $b_t$  -  $g$  -  $n$  -  $q_s$  (mg/g)  $t$  -  
 $A_t$  (L/g)  $K_{ad}$  (mol<sup>2</sup>/kJ<sup>2</sup>)  $K_r$  (mg/g) (dm<sup>3</sup>/g)<sup>n</sup>  $K_t$  (L/g)  $K_s$  (L/g)  $K_{ad}$  (mg/g)  $\beta_s$  -



Tabela 7 – Valores de parâmetros calculados pelas diferentes equações de isotérmicas e valores das funções de erro. (continua)

Gráfico da Fig. 9	Langmuir	Freundlich	Sips	Redlich-Petersen	Toth	Dubinin-Radushkevich	Tempkin
$Q_0$	$K_L$	$K_f$	$K_s$	$K_r$	$K_t$	$q_s$	$b_t$
$b$	$n$	$\beta_s$	$\beta_s$	$g$	$a_t$	$K_{ad}$	$A_t$
$r^2$			$a_s$	$a_r$	$t$		
<b>SSE</b>			<b>7,7935E-01</b>	<b>7,7925E-01</b>	<b>7,7917E-01</b>	<b>2,2813E-01</b>	<b>2,7333E-01</b>
<b>ARE</b>			<b>9,3990E+01</b>	<b>9,4036E+01</b>	<b>9,4067E+01</b>	<b>1,0145E+02</b>	<b>9,5506E+01</b>
<b>MPSD</b>			<b>2,0899E+01</b>	<b>2,0935E+01</b>	<b>2,0893E+01</b>	<b>2,0828E+01</b>	<b>2,1099E+01</b>
<b>HYBRID</b>			<b>4,7868E+01</b>	<b>4,7863E+01</b>	<b>4,7910E+01</b>	<b>4,1428E+01</b>	<b>3,9623E+01</b>
<b>SAE</b>			<b>5,2249E+01</b>	<b>5,2337E+01</b>	<b>5,2234E+01</b>	<b>3,4714E+01</b>	<b>3,5165E+01</b>
$\chi^2$			<b>1,6987E+01</b>	<b>1,7015E+01</b>	<b>1,6981E+01</b>	<b>1,6740E+01</b>	<b>1,7119E+01</b>
<b>RMSE</b>			<b>6,2927E+00</b>	<b>6,2932E+00</b>	<b>6,3014E+00</b>	<b>6,9267E+00</b>	<b>6,4321E+00</b>
<b>APE</b>			<b>3,1330E+01</b>	<b>3,1345E+01</b>	<b>3,1356E+01</b>	<b>3,3816E+01</b>	<b>3,1835E+01</b>
			<b>2,0899E+01</b>	<b>2,0935E+01</b>	<b>2,0893E+01</b>	<b>2,0828E+01</b>	<b>2,1099E+01</b>
$Q_0$	$K_L$	$K_f$	$K_s$	$K_r$	$K_t$	$q_s$	$b_t$
$b$	$n$	$\beta_s$	$\beta_s$	$g$	$a_t$	$K_{ad}$	$A_t$
			$a_s$	$a_r$	$t$		
$r^2$			<b>9,4511E-01</b>	<b>9,5383E-01</b>	<b>9,5382E-01</b>	<b>8,7196E-01</b>	<b>8,4482E-01</b>
<b>SSE</b>			<b>4,1925E+02</b>	<b>3,5261E+02</b>	<b>3,5275E+02</b>	<b>6,4959E+02</b>	<b>7,8725E+02</b>
<b>ARE</b>			<b>1,9217E+01</b>	<b>1,6682E+01</b>	<b>1,6720E+01</b>	<b>3,4456E+01</b>	<b>3,0125E+01</b>
<b>MPSD</b>			<b>3,3407E+01</b>	<b>2,8276E+01</b>	<b>2,8343E+01</b>	<b>6,2042E+01</b>	<b>4,6390E+01</b>
<b>HYBRID</b>			<b>4,8042E+01</b>	<b>4,1705E+01</b>	<b>4,1801E+01</b>	<b>5,7426E+01</b>	<b>5,0208E+01</b>
<b>SAE</b>			<b>4,2073E+01</b>	<b>3,8380E+01</b>	<b>3,8433E+01</b>	<b>5,5306E+01</b>	<b>5,8921E+01</b>
$\chi^2$			<b>7,8484E+00</b>	<b>6,1967E+00</b>	<b>6,2153E+00</b>	<b>2,3170E+01</b>	<b>1,7678E+01</b>
<b>RMSE</b>			<b>1,3975E+02</b>	<b>1,1754E+02</b>	<b>1,1758E+02</b>	<b>2,1653E+02</b>	<b>2,6242E+02</b>
<b>APE</b>			<b>1,9217E+01</b>	<b>1,6682E+01</b>	<b>1,6720E+01</b>	<b>3,4456E+01</b>	<b>3,0125E+01</b>

Unidades:

$a_r$  (L/mg)  $a_s$  (L/mg)  $a_t$  (L/mg)  $b$  (dm<sup>3</sup>/mg)  $b_t$  -  $g$  -  $n$  -  $q_s$  (mg/g)  $t$  -  
 $A_t$  (L/g)  $K_{ad}$  (mol<sup>2</sup>/kJ<sup>2</sup>)  $K_f$  (mg/g) (dm<sup>3</sup>/g)<sup>n</sup>  $K_r$  (L/g)  $K_s$  (L/g)  $K_t$  (mg/g)  $\beta_s$  -

Tabela 7 – Valores de parâmetros calculados pelas diferentes equações de isotérmicas e valores das funções de erro. (continua)

Gráfico da Fig. 9	Langmuir	Freundlich	Sips	Redlich-Petersen	Toth	Dubinin-Radushkevich	Tempkin
(XI)	$Q_o$	$K_f$	$K_s$	$K_r$	$K_t$	$q_s$	$b_t$
	$b$	$n$	$\beta_s$	$g$	$a_t$	$K_{ad}$	$A_t$
	$r^2$	$9,8935E-01$	$9,4973E-01$	$9,4911E-01$	$9,4971E-01$	$6,3135E-01$	$7,1483E-01$
	SSE	$1,2928E+01$	$1,1527E+01$	$1,1693E+01$	$1,1668E+01$	$1,5365E+01$	$1,1885E+01$
	ARE	$8,8793E+00$	$9,1365E+00$	$9,0232E+00$	$9,5669E+00$	$9,0719E+00$	$8,6138E+00$
	MPSD	$1,2849E+01$	$1,2472E+01$	$1,5282E+01$	$1,5422E+01$	$1,5276E+01$	$1,3431E+01$
	HYBRID	$1,4799E+01$	$1,5227E+01$	$2,2558E+01$	$2,3917E+01$	$2,2680E+01$	$1,4356E+01$
	SAE	$7,1170E+00$	$7,0765E+00$	$7,0498E+00$	$7,3232E+00$	$7,0401E+00$	$7,0010E+00$
	X2	$7,9283E-01$	$7,2800E-01$	$7,3371E-01$	$7,3668E-01$	$7,2845E-01$	$9,0068E-01$
	RMSE	$4,3094E+00$	$3,8425E+00$	$3,8975E+00$	$3,8994E+00$	$3,8435E+00$	$5,1217E+00$
	APE	$8,8793E+00$	$9,1365E+00$	$9,0232E+00$	$9,5669E+00$	$9,0719E+00$	$8,6138E+00$
	$Q_o$	$K_f$	$K_s$	$K_r$	$K_t$	$q_s$	$b_t$
$b$	$n$	$\beta_s$	$g$	$a_t$	$K_{ad}$	$A_t$	
(XII)	$r^2$	$9,9317E-01$	$9,9827E-01$	$9,9822E-01$	$9,9825E-01$	$7,4729E-01$	$9,5747E-01$
	SSE	$1,0568E+00$	$2,6699E-01$	$4,4661E-01$	$2,7600E-01$	$2,6450E+00$	$4,4517E-01$
	ARE	$4,1212E+00$	$2,0948E+00$	$2,7821E+00$	$2,1093E+00$	$2,1106E+00$	$2,6740E+00$
	MPSD	$7,6027E+00$	$3,9011E+00$	-	-	-	$1,1464E+01$
	HYBRID	$1,2364E+01$	$6,2843E+00$	-	-	-	$1,7895E+01$
	SAE	$1,6847E+00$	$8,4270E-01$	$1,1120E+00$	$8,4698E-01$	$8,4900E-01$	$2,5351E+00$
	X2	$7,7812E-02$	$2,0083E-02$	$3,3967E-02$	$2,0797E-02$	$2,0396E-02$	$1,8551E-01$
	RMSE	$1,0568E+00$	$2,6699E-01$	$4,4661E-01$	$2,7600E-01$	$2,7114E-01$	$2,6450E+00$
	APE	$4,1212E+00$	$2,0948E+00$	$2,7821E+00$	$2,1093E+00$	$2,1106E+00$	$5,9650E+00$
	$a_t$ (L/mg)	$a_s$ (L/mg)	$b$ (dm <sup>3</sup> /mg)	$g$	$n$	$q_s$ (mg/g)	$t$
	$A_t$ (L/g)	$K_{ad}$ (mol <sup>2</sup> /k <sup>2</sup> )	$K_f$ (mg/g) (dm <sup>3</sup> /g) <sup>n</sup>	$K_t$ (L/g)	$K_o$ (mg/g)	$\beta_s$	

Unidades:

$a_t$  (L/mg)  $a_s$  (L/mg)  $b$  (dm<sup>3</sup>/mg)  $g$  -  $n$  -  $q_s$  (mg/g)  $t$  -  
 $A_t$  (L/g)  $K_{ad}$  (mol<sup>2</sup>/k<sup>2</sup>)  $K_f$  (mg/g) (dm<sup>3</sup>/g)<sup>n</sup>  $K_t$  (L/g)  $K_o$  (mg/g)  $\beta_s$  -

Tabela 7 – Valores de parâmetros calculados pelas diferentes equações de isotérmicas e valores das funções de erro. (continua)

Gráfico da Fig. 9	Langmuir	Freundlich	Sips	Redlich-Petersen	Toth	Dubinin-Radushkevich	Tempkin
(XIII)	$Q_0$	$K_f$	$K_s$	$K_r$	$K_t$	$q_s$	$b_t$
	$b$	$n$	$\beta_s$	$g$	$a_t$	$K_{ad}$	$A_t$
	$r^2$		$a_s$		$t$		
	SSE			<b>9,9246E-01</b>		9,1381E-01	9,2183E-01
	ARE			<b>4,4771E+00</b>		1,0546E+01	9,5653E+00
	MPSD			<b>3,1794E+00</b>		5,2055E+00	4,2489E+00
	HYBRID			6,2385E+00		8,7263E+00	6,7920E+00
	SAE			7,9484E+00		8,6758E+00	7,0815E+00
	$\chi^2$			<b>3,7241E+00</b>		5,7007E+00	5,2451E+00
	RMSE			<b>1,8446E-01</b>		4,8617E-01	3,5981E-01
	APE			<b>1,4924E+00</b>		3,5152E+00	3,1884E+00
				<b>3,1794E+00</b>		5,2055E+00	4,2489E+00
	(XIV)	$Q_0$	$K_f$	$K_s$	$K_r$	$K_t$	$q_s$
$b$		$n$	$\beta_s$	$g$	$a_t$	$K_{ad}$	$A_t$
$r^2$			$a_s$		$t$		
SSE				<b>9,4074E-01</b>		8,8398E-01	7,2841E-01
ARE				<b>3,6403E+01</b>		7,1264E+01	4,2883E+01
MPSD				<b>8,4618E+00</b>		1,0149E+01	9,1846E+00
HYBRID				1,6822E+01		1,7913E+01	1,4351E+01
SAE				2,1188E+01		2,1614E+01	1,5308E+01
$\chi^2$				<b>1,0459E+01</b>		1,3019E+01	1,1544E+01
RMSE				<b>1,4058E+00</b>		2,3809E+00	1,5917E+00
APE				<b>1,2134E+01</b>		2,4760E+01	1,4294E+01
				<b>8,4618E+00</b>		1,0149E+01	9,1846E+00

Unidades:

$a_r$  (L/mg)  $a_s$  (L/mg)  $a_t$  (L/mg)  $b$  (dm<sup>3</sup>/mg)  $b_t$  -  $g$  -  $q_s$  (mg/g)  $t$  -  
 $A_t$  (L/g)  $K_{ad}$  (mol<sup>2</sup>/k<sup>2</sup>)  $K_f$  (mg/g) (dm<sup>3</sup>/g)<sup>n</sup>  $K_r$  (L/g)  $K_t$  (L/g)  $K_s$  (L/g)  $n$  -  $Q_0$  (mg/g)  $\beta_s$  -

Tabela 7 – Valores de parâmetros calculados pelas diferentes equações de isotérmicas e valores das funções de erro.

Gráfico da Fig. 9	Langmuir	Freundlich	Sips	Redlich-Petersen	Toth	Dubinin-Radushkevich	Tempkin
$Q_0$	$K_L$	$K_f$	$K_s$	$K_r$	$K_t$	$q_s$	$b_t$
$b$	$n$	$\beta_s$	$\beta_s$	$g$	$a_t$	$K_{ad}$	$A_t$
$r^2$			$a_s$	$a_r$	$t$		
<b>SSE</b>			<b>9,0287E-01</b>	7,2283E-01	8,7972E-01	8,8722E-01	7,7224E-01
<b>ARE</b>			1,6403E+03	4,6807E+03	2,0312E+03	<b>1,3668E+03</b>	2,7604E+03
<b>MPSD</b>			<b>2,7645E+01</b>	5,9705E+01	3,3107E+01	3,8478E+01	4,4324E+01
<b>HYBRID</b>			<b>4,8054E+01</b>	1,2437E+02	5,9269E+01	6,6996E+01	6,9115E+01
<b>SAE</b>			6,9113E+01	1,4926E+02	8,2768E+01	<b>6,4130E+01</b>	7,3874E+01
$\chi^2$			8,1571E+01	1,3165E+02	9,0851E+01	<b>7,9176E+01</b>	1,0918E+02
<b>RMSE</b>			<b>2,2092E+01</b>	5,4676E+02	2,9508E+01	3,5345E+01	4,7319E+01
<b>APE</b>			5,4676E+02	1,5602E+03	6,7706E+02	<b>4,5562E+02</b>	9,2014E+02
			<b>2,7645E+01</b>	5,9705E+01	3,3107E+01	3,8478E+01	4,4324E+01
$Q_0$	$K_L$	$K_f$	$K_s$	$K_r$	$K_t$	$q_s$	$b_t$
$b$	$n$	$\beta_s$	$\beta_s$	$g$	$a_t$	$K_{ad}$	$A_t$
$r^2$			$a_s$	$a_r$	$t$		
<b>SSE</b>			9,6383E-01	9,0097E-01	<b>9,6808E-01</b>	7,3727E-01	8,3072E-01
<b>ARE</b>			2,1543E+02	5,8992E+02	<b>1,9015E+02</b>	9,2609E+02	5,9667E+02
<b>MPSD</b>			9,3070E+00	2,1513E+01	1,0958E+01	3,5742E+01	2,1209E+01
<b>HYBRID</b>			1,9823E+01	3,9700E+01	2,0764E+01	6,2277E+01	3,2301E+01
<b>SAE</b>			2,3267E+01	5,3783E+01	2,7395E+01	5,9571E+01	3,5349E+01
$\chi^2$			<b>2,4674E+01</b>	4,6680E+01	2,5774E+01	6,3430E+01	4,6937E+01
<b>RMSE</b>			3,8702E+00	1,1839E+01	<b>3,7063E+00</b>	2,9570E+01	1,1941E+01
<b>APE</b>			7,1812E+01	1,9664E+02	<b>6,3382E+01</b>	3,0870E+02	1,9889E+02
			9,3070E+00	2,1513E+01	1,0958E+01	3,5742E+01	2,1209E+01

Unidades:

$a_r$  (L/mg)  $a_s$  (L/mg)  $a_t$  (L/mg)  $b$  (dm<sup>3</sup>/mg)  $b_t$  -  $g$  -  $n$  -  $q_s$  (mg/g)  $t$  -  
 $A_t$  (L/g)  $K_{ad}$  (mol<sup>2</sup>/kJ<sup>2</sup>)  $K_f$  (mg/g) (dm<sup>3</sup>/g)<sup>n</sup>  $K_r$  (L/g)  $K_s$  (L/g)  $K_t$  (mg/g)  $Q_0$  (mg/g)  $\beta_s$  -