

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

VILMAR STEFFEN

**DETERMINAÇÃO DAS ISOTERMAS DE SORÇÃO DE ÍONS USANDO A  
EQUAÇÃO DE POISSON-BOLTZMANN**

MARINGÁ  
2014

VILMAR STEFFEN

**DETERMINAÇÃO DAS ISOTERMAS DE SORÇÃO DE ÍONS USANDO A  
EQUAÇÃO DE POISSON-BOLTZMANN**

Tese de Doutorado Submetida à  
Universidade Estadual de Maringá, como  
parte dos requisitos necessários à  
obtenção do Grau de Doutor em  
Engenharia Química, área de  
Desenvolvimento de Processos.

Orientador: Lúcio Cardozo Filho  
Coorientador: Luiz Roberto Evangelista  
Coorientador: Edson Antonio da Silva

MARINGÁ  
2014

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)  
(Biblioteca Central - UEM, Maringá – PR., Brasil)

S817d Steffen, Vilmar  
Determinação das isotermas de sorção de íons usando a equação de Poisson-Boltzmann / Vilmar Steffen. -- Maringá, 2014.  
133 f. :il., figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Lúcio Cardozo Filho.  
Coorientador: Prof. Dr. Luiz Roberto Evangelista  
Coorientador: Prof. Dr. Edson Antonio da Silva  
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2014.

1. Adsorção - Íons. 2. Biossorção - Íons. 3. Isoterma. 4. Poisson-Boltzmann. I. Cardozo Filho, Lúcio, orient. II. Evangelista, Luiz Roberto, coorient. III. Silva, Edson Antonio, coorient. IV. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. V. Título.

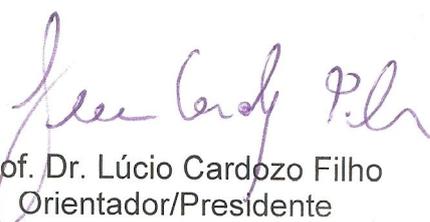
Cdd 21.ed. 660.284235

ECSL-001579

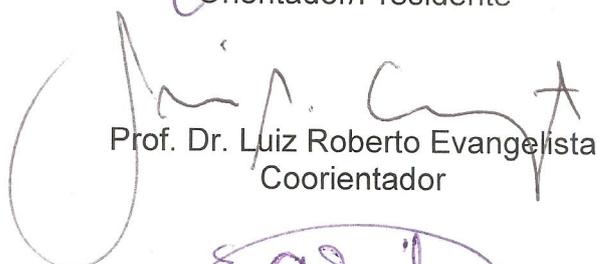
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Esta é a versão final da Tese de Doutorado apresentada por Vilmar Steffen perante a Comissão Julgadora do Curso de Doutorado em Engenharia Química em 24 de fevereiro de 2014.

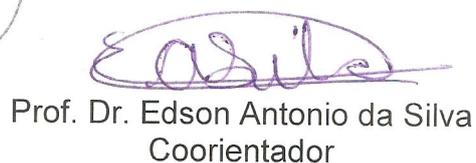
COMISSÃO JULGADORA



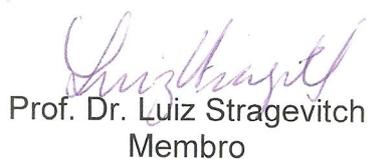
Prof. Dr. Lúcio Cardozo Filho  
Orientador/Presidente



Prof. Dr. Luiz Roberto Evangelista  
Coorientador



Prof. Dr. Edson Antonio da Silva  
Coorientador



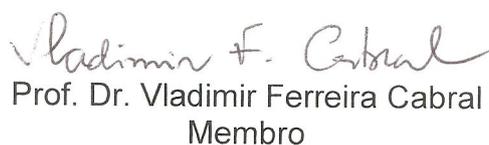
Prof. Dr. Luiz Stragevitch  
Membro



Prof. Dr. Marco Aurélio Cremasco  
Membro



Prof. Dr. Ervin Kaminski Lenzi  
Membro



Prof. Dr. Vladimir Ferreira Cabral  
Membro

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus.

Ao apoio financeiro da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES – Brasil.

À minha família, namorada e amigos, pelo apoio e incentivo.

Ao Prof. Dr. Edson Antonio da Silva, da Unioeste, pela ajuda e orientação.

Ao Prof. Dr. Lúcio Cardozo Filho, pela orientação e apoio.

Ao Prof. Dr. Luiz Roberto Evangelista, do Departamento de Física da UEM, pela orientação e excelentes discussões.

Ao Prof. Dr. Marcos Rogério Mafra, da UFPR, pelos esclarecimentos acerca do modelo de Poisson-Boltzmann. Também à sua esposa Luciana e à sua orientada Érika pela excelente recepção em Curitiba.

Ao Prof. Dr. Reginaldo Guirardello, da Unicamp, pela enorme ajuda com as mudanças de variáveis nas integrais.

“Não há ninguém tão insignificante que  
ao homem esclarecido não ofereça  
alguma coisa para aprender.”

**Johann Wolfgang Von Goethe**

## **DETERMINAÇÃO DAS ISOTERMAS DE SORÇÃO DE ÍONS USANDO A EQUAÇÃO DE POISSON-BOLTZMANN**

**AUTOR: VILMAR STEFFEN**

**ORIENTADOR: LÚCIO CARDOZO FILHO**

**COORDENADOR: LUIZ ROBERTO EVANGELISTA**

**COORDENADOR: EDSON ANTONIO DA SILVA**

Tese de Doutorado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual de Maringá; Av. Colombo, 5790, BL E46 – 09; CEP: 87020-900 – Maringá – PR, Brasil. 133 p.

### **RESUMO**

A adsorção de íons e a troca iônica são utilizadas em muitos processos industriais. O projeto de processos de separação usando estas operações em escala industrial requer informações sobre equilíbrio. Usualmente, para descrever o equilíbrio dos processos de adsorção/troca iônica, são aplicadas isotermas de adsorção e a Lei da Ação das Massas. Outra abordagem, baseada na mecânica estatística, utiliza a teoria de Poisson-Boltzmann para representar o equilíbrio da adsorção de impurezas nas paredes das células de cristal líquido.

Neste trabalho, esta abordagem foi adaptada para representar o equilíbrio do processo de sorção de metais pesados em adsorvente/biossorventes com fundamentação teórica na modelagem do campo elétrico gerado pelas cargas presentes no sistema. As equações fundamentais que governam o modelo são estabelecidas por equações de conservação da quantidade de íons em uma região próxima à interface adsorvente. O perfil dos potenciais elétricos na parede do adsorvente e no seio do fluido e o potencial químico são determinados como função da concentração de equilíbrio na fase fluida. O modelo mecanístico obtido com base nas diferenças de energia do sistema antes e após a adsorção/troca iônica, em sua forma final, apresenta dois parâmetros ajustáveis. A capacidade deste modelo de

representar os dados experimentais de equilíbrio é comparada com a modelagem convencional de isotermas de adsorção.

Apesar da complexidade no cálculo dos parâmetros do modelo, esses parâmetros ajustáveis podem fornecer informações importantes sobre o processo. O modelo baseado na teoria de Poisson-Boltzmann desenvolvido para sistemas monocomponente é expandido para misturas binárias. Foram propostas ainda, baseadas no comportamento deste modelo, isotermas semi-empíricas que apresentam menor complexidade, no entanto, com parâmetros ajustáveis sem o significado físico do modelo baseado na teoria de Poisson-Boltzmann. Na modelagem de misturas binárias também foram testados modelos preditivos e um modelo que considera uma regra de misturas para a “energia de ativação da adsorção”.

Para o cálculo do valor ótimo dos parâmetros dos modelos desenvolveu-se códigos em Linguagem FORTRAN 77 utilizando-se a sub-rotina DUMCGF (rotina que usa o gradiente em seu algoritmo para encontrar o mínimo de uma função) da biblioteca numérica IMSL.

O modelo monocomponente foi testado com dados de bioadsorção dos íons cobre e cromo usando como bioadsorvente a alga *Sargassum* sp. e de troca iônica dos íons ferro e zinco utilizando a zeólita NaY, e o modelo para sistemas binários foi testado com dados de bioadsorção dos íons cobre e cromo usando como bioadsorvente a alga *Sargassum* sp. Foram propostas seis diferentes formulações com diferentes níveis de complexidade para o modelo monocomponente, no entanto, todos os modelos apresentaram desempenhos semelhantes na representação dos dados experimentais, assim foram expandidos a sistemas binários apenas os dois modelos mais simples. O modelo monocomponente representa os dados experimentais testados com qualidade semelhante à modelagem convencional de isotermas de adsorção com o mesmo número de parâmetros ajustáveis, entretanto, o modelo binário apresenta bons resultados apenas com a utilização de regras de mistura.

**Palavras Chave:** Adsorção. Bioadsorção. Isoterma. Poisson-Boltzmann.

## **DETERMINATION OF IONS SORPTION ISOTHERMS USING POISSON-BOLTZMANN EQUATION**

**AUTHOR: VILMAR STEFFEN**

**SUPERVISOR: LÚCIO CARDOZO FILHO**

**CO-SUPERVISOR: LUIZ ROBERTO EVANGELISTA**

**CO-SUPERVISOR: EDSON ANTONIO DA SILVA**

Doctor Thesis; Chemical Engineering Graduate Program; State University of Maringá; Av. Colombo, 5790, BL E46 – 09; Zip Code: 87020-900 – Maringá – PR, Brazil. 133 p.

### **ABSTRACT**

Ion adsorption and ion exchange are used in many industrial processes. The process separation design using these operations on an industrial scale requires information about equilibrium. Usually, to describe the adsorption/ion exchange process equilibrium, adsorption isotherms and law of mass action are applied. Another approach, based on statistical mechanics, uses Poisson-Boltzmann theory to represent the adsorption equilibrium of impurities in the walls of liquid crystal cells.

In this work, this approach was adapted to represent the equilibrium of heavy metals adsorption process by biosorbents/adsorbents with a theoretical foundation for modeling the electric field generated by the charges present in the system. The fundamental equations that govern the model are established by equations of conservation of ions quantity in an area close to the adsorbent interface. The profile of bulk and surface electric potentials and the chemical potential are determined as function of the fluid phase equilibrium concentration. The mechanistic model obtained based on the energy differences of the system before and after the adsorption/ion exchange, in its final form, presents two adjustable parameters. The capacity of this model to represent the experimental equilibrium data is compared with the conventional modeling of adsorption isotherms.

Despite the difficulty about calculating the model parameters, these adjustable parameters can provide important information about the process. The model based on Poisson-Boltzmann theory developed for monocomponent systems is expanded to binary systems. Also has been proposed, based on the behavior of the model, semi-empirical isotherms that present low complexity, however, with adjustable parameters without the physical meaning of the model based on Poisson-Boltzmann theory. In the modeling of multicomponent systems were also tested predictive models and a model that considers mixing rules for "activation energy of adsorption". To calculate the optimal models parameters values was developed codes in FORTRAN 77 language using the DUMCGF subroutine (routine that uses the gradient in its algorithm to find the minimum of a function) of the IMSL Numerical Library.

The monocomponent model was tested with data of copper and chromium ions biosorption using the *Sargassum* sp. algae as biosorbent and ion exchange of iron and zinc ions using NaY zeolite, and the binary model was tested with data of biosorption of copper and chromium ions using the *Sargassum* sp. algae as biosorbent. Were proposed six different formulations with different levels of complexity for the monocomponent model, however, all models presented similar performances in the representation of experimental data, thus were expanded to binary systems only the two simplest models. The monocomponent model represents the experimental data tested with quality similar to the conventional modeling of adsorption isotherms with the same number of adjustable parameters, however, the binary model presented good results only with the use of mixing rules.

**Keywords:** Adsorption. Biosorption. Isotherm. Poisson-Boltzmann.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1 – Seção ilustrativa de um sólido poroso com representação dos diferentes tipos de poros: (a), (b), (c) abertos, sendo (b) gargalo de garrafa; (c) cilíndrico; (d) fechado; (e) rugosidade da superfície (FERREIRA et al., 2007). .....	5
Figura 2.2 – Isotermas de adsorção. ....	13
Figura 2.3 – Curva de ruptura para colunas de sorção.....	15
Ilustração 2.1 – Coluna utilizada em experimentos contínuos de sorção. ....	15
Figura 3.1 – Representação esquemática de uma célula eletrolítica. ....	41
Figura 3.2 – Potencial elétrico em função da posição: célula de cristal líquido. ....	43
Figura 3.3 – Potencial elétrico em função da posição: adsorção de íons.....	46
Figura 4.1 – Isotermas de bioadsorção do íon cobre pela alga <i>Sargassum</i> sp. ....	66
Figura 4.2 – Isotermas de bioadsorção do íon cromo pela alga <i>Sargassum</i> sp. ....	66
Figura 4.3 – Isotermas de troca iônica do íon ferro pela zeólita NaY. ....	67
Figura 4.4 – Isotermas de troca iônica do íon zinco pela zeólita NaY. ....	67
Figura 4.5 – Influência do parâmetro $A_S$ sobre a isoterma de Poisson-Boltzmann... ..	69
Figura 4.6 – Influência do parâmetro N sobre a isoterma de Poisson-Boltzmann....	70
Figura 4.7 – Influência do parâmetro A sobre a isoterma de Poisson-Boltzmann. ...	71
Figura 4.8 – Influência do parâmetro D sobre a isoterma de Poisson-Boltzmann....	72
Figura 4.9 – Isotermas de bioadsorção dos íons cobre e cromo pela alga <i>Sargassum</i> sp. (modelo PB6). ....	75
Figura 4.10 – Isotermas de troca iônica dos íons ferro e zinco pela zeólita NaY (modelo PB6).....	76

Figura 4.11 – Potencial elétrico na superfície adsorvente das isotermas de bioissorção dos íons cobre e cromo alga <i>Sargassum</i> sp. e de troca iônica dos íons ferro e zinco pela zeólita NaY (modelo PB6).....	76
Figura 4.12 – Potencial químico das isotermas de bioissorção dos íons cobre e cromo pela alga <i>Sargassum</i> sp. e de troca iônica dos íons ferro e zinco pela zeólita NaY (modelo PB6).....	77
Figura 4.13 – Isoterma de Poisson-Boltzmann para três conjuntos de valores dos parâmetros $A_s$ , $N_s$ e $L$ .....	78
Figura 4.14 – Perfil de $-(\mu-\psi_s)$ em função de $C_E$ para bioissorção do íon cobre. ....	79
Figura 4.15 – Isotermas de bioissorção do íon cobre pela alga <i>Sargassum</i> sp. (modelos semi-empíricos).....	82
Figura 4.16 – Isotermas de bioissorção do íon cromo pela alga <i>Sargassum</i> sp (modelos semi-empíricos).....	82
Figura 4.17 – Isotermas de troca iônica do íon ferro pela zeólita NaY (modelos semi-empíricos). ....	83
Figura 4.18 – Isotermas de troca iônica do íon zinco pela zeólita NaY (modelos semi-empíricos). ....	83
Figura 4.19 – Relação entre as capacidades de bioissorção binária (cromo e cobre) no equilíbrio e calculada pelos modelos de Langmuir, Sips e Redlich-Peterson, para o íon cromo.....	85
Figura 4.20 – Relação entre as capacidades de bioissorção binária (cromo e cobre) no equilíbrio e calculada pelos modelos de Langmuir, Sips e Redlich-Peterson, para o íon cobre.....	85
Figura 4.21 – Relação entre as capacidades de bioissorção binária (cromo e cobre) no equilíbrio e calculada pelos modelos preditivos, para o íon cromo. ....	87

Figura 4.22 – Relação entre as capacidades de bioissorção binária (cromo e cobre) no equilíbrio e calculada pelos modelos preditivos, para o íon cobre. ....	87
Figura 4.23 – Relação entre as capacidades de bioissorção binária (cromo e cobre) no equilíbrio e calculada pelos modelos PBM4 e PBM6, para o íon cromo. ....	89
Figura 4.24 – Relação entre as capacidades de bioissorção binária(cromo e cobre) no equilíbrio e calculada pelos modelos PBM4 e PBM6, para o íon cobre.. ....	89
Figura 4.25 – Grandeza de mistura de uma solução binária. ....	91
Figura 4.26 – Relação entre as capacidades de bioissorção binária (cromo e cobre) no equilíbrio e calculada pelo modelo PBM4 contendo regra de mistura, para o íon cromo. ....	93
Figura 4.27 – Relação entre as capacidades de bioissorção binária (cromo e cobre) no equilíbrio e calculada pelo modelo PBM4 contendo regra de mistura, para o íon cobre. ....	93
Figura 4.28 – Propriedades de mistura e parciais equivalentes para regra de mistura de Redlich e Kister (1948) com três termos. ....	94
Figura I.1 – Gráfico da função $f_1$ . ....	108
Figura I.2 – Gráfico da função $f_2$ . ....	108
Figura I.3 – Gráfico da função $g_1$ . ....	108
Figura I.4 – Gráfico da função $g_2$ . ....	109
Figura I.5 – Gráfico da função $h_1$ . ....	110
Figura I.6 – Gráfico da função $h_2$ . ....	111
Figura II.1 – Esquema de representação da malha de discretização. ....	114
Figura III.1 – Perfil de potencial elétrico para superfícies diferentes. ....	119
Figura III.2 – Potenciais de adsorção. ....	121
Figura III.3 – Potenciais elétricos nas superfícies e no centro da célula vs $d/2L$ . ....	122

Figura III.4 – Potencial químico vs $d/2L$ .....	122
Figura III.5 – Potenciais elétricos nas superfícies e no centro da célula vs $\Delta$ .....	123
Figura III.6 – Potencial químico vs $\Delta$ . ....	124
Figura III.7 – Potenciais elétricos nas superfícies vs $-U_0$ . ....	125
Figura III.8 – Potencial químico vs $-U_0$ .....	125
Figura B.1 – Função distribuição das velocidades de Maxwell (WIDOM, 2002).....	131
Figura B.2 – Coluna de gás em um campo gravitacional (WIDOM, 2002). ....	133

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 2.1 – Principais diferenças entre a adsorção física e a adsorção química. ....	7
Tabela 4.1 – Parâmetros calculados para dados de biossorção, do íon cobre pela alga <i>Sargassum</i> sp., obtidos por Silva (2001).....	61
Tabela 4.2 – Parâmetros calculados para dados de biossorção, do íon cromo pela alga <i>Sargassum</i> sp., obtidos por Silva (2001).....	62
Tabela 4.3 – Parâmetros calculados para dados de troca iônica, do íon ferro pela zeólita NaY, obtidos por Ostroski (2007). ....	63
Tabela 4.4 – Parâmetros calculados para dados de troca iônica, do íon zinco pela zeólita NaY, obtidos por Ostroski (2007). ....	64
Tabela 4.5 – Parâmetros da isoterma de Poisson-Boltzmann calculados para dados dos íons cobre, cromo, ferro e zinco.....	68
Tabela 4.6 – Descrição dos modelos monocomponentes de isoterma de Poisson-Boltzmann.....	73
Tabela 4.7 – Parâmetros dos modelos monocomponentes de isoterma de Poisson-Boltzmann calculados para dados dos íons cobre, cromo, ferro e zinco. ....	74
Tabela 4.8 – Parâmetros dos modelos PB4 e PB6 calculados para dados dos íons cobre, cromo, ferro e zinco. ....	79
Tabela 4.9 – Parâmetros das isotermas semi-empíricas calculados para dados dos íons cobre, cromo, ferro e zinco.....	81
Tabela 4.10 – Parâmetros calculados para dados de biossorção binária dos íons cromo (1) e cobre (2) pela alga <i>Sargassum</i> sp., obtidos por Silva (2001). ..	84
Tabela 4.11 – Desempenho dos modelos preditivos na representação de dados de biossorção binária dos íons cromo e cobre pela alga <i>Sargassum</i> sp., obtidos por Silva (2001).....	86

Tabela 4.12 – Parâmetros dos modelos PBM4 e PBM6 calculados para dados de bioissorção binária dos íons cromo (1) e cobre (2) pela alga <i>Sargassum</i> sp., obtidos por Silva (2001). .....	88
Tabela 4.13 – Parâmetros da regra de mistura de Redlich e Kister (1948), calculados para os modelos PBM4 e PBM6 aplicados para dados de bioissorção binária dos íons cromo e cobre.....	92

## LISTA DE SÍMBOLOS

$a$	Parâmetro da isoterma de Freundlich ( $dm^3 g^{-1}$ )
$a$	Parâmetro da isoterma de Marczewski-Jaroniec ( $dm^3 meq^{-1}$ )
$a_1$	Parâmetro da isoterma de Fritz-Schluender ( $dm^3 meq^{-1}$ )
$a_2$	Parâmetro da isoterma de Fritz-Schlurnder ( $dm^3 meq^{-1}$ )
$a_R$	Parâmetro da isoterma de Radke-Prausnitz ( $meq g^{-1}$ )
$a_{RP}$	Parâmetro da isoterma de Redlich-Peterson ( $dm^3 meq^{-1}$ )
$a_S$	Parâmetro da isoterma de Sips ( $dm^3 meq^{-1}$ )
$a_{Te}$	Parâmetro da isoterma de Temkin ( $dm^3 meq^{-1}$ )
$A$	Área ( $dm^2$ )
$A$	Energia de ativação da adsorção (adimensional)
$A_{mix}$	Energia de ativação da adsorção da mistura (adimensional)
$A_S$	Área superficial ( $dm^2 g^{-1}$ )
$A_S^T$	Área superficial total ( $dm^2$ )
$b$	Parâmetro da isoterma de Langmuir ( $dm^3 meq^{-1}$ )
$b$	Parâmetro da isoterma de Marczewski-Jaroniec (adimensional)
$b_1$	Parâmetro da isoterma de Fritz-Schleunder (adimensional)
$b_2$	Parâmetro da isoterma de Fritz-Schluender (adimensional)
$b_j$	Parâmetro da isoterma multicomponente de Langmuir (adimensional)
$b_K$	Parâmetro da isoterma de Khan ( $dm^3 meq^{-1}$ )
$b_T$	Parâmetro da isoterma de Tóth ( $dm^3 meq^{-1}$ )
$b_{Te}$	Parâmetro da isoterma de Temkin ( $[RT/b_{Te}] = meq g^{-1}$ )
$B$	Parâmetro na regra de mistura de Redlich-Kister (adimensional)

$C$	Concentração na fase fluida ( $meq\ dm^{-3}$ )
$C$	Parâmetro na regra de mistura de Redlich-Kister (adimensional)
$C_0$	Concentração inicial na fase fluida ( $meq\ dm^{-3}$ )
$C_0$	Concentração da fase fluida na entrada da coluna ( $meq\ dm^{-3}$ )
$C_E$	Concentração de equilíbrio na fase fluida ( $meq\ dm^{-3}$ )
$C_{out}$	Concentração da fase fluida na saída da coluna ( $meq\ dm^{-3}$ )
$d$	Espessura da célula de cristal líquido ( $dm$ )
$D$	Espessura da região interfacial ( $dm$ )
$D$	Parâmetro na regra de mistura de Redlich-Kister (adimensional)
$DMA$	Desvio médio absoluto ( $meq\ dm^{-3}$ )
$DMR$	Desvio médio relativo (adimensional)
$\vec{E}$	Campo elétrico ( $N\ C^{-1}$ )
$E$	Energia ( $J\ mol^{-1}$ )
$E$	Energia de adsorção na isoterma de Dubinin-Radushkevich ( $J\ mol^{-1}$ )
$f$	Parâmetro da isoterma de Frumkin (adimensional)
$F_{obj}$	Função objetivo ( $meq^2\ dm^{-6}$ )
$g$	Aceleração da gravidade ( $m\ s^{-2}$ )
$h$	Altura em um campo gravitacional ( $m$ )
$h$	Passo de discretização no método de diferenças finitas (adimensional)
$k_j$	Parâmetro da isoterma multicomponente de Redlich-Peterson (adimensional)
$k_j$	Parâmetro da isoterma multicomponente de Sips (adimensional)
$k_B$	Constante de Boltzmann ( $J\ K^{-1}$ )
$K_{DR}$	Parâmetro na isoterma de Dubinin-Radushkevich ( $mol^2\ J^2$ )
$K_F$	Parâmetro da isoterma de Frumkin ( $dm^3\ meq^{-1}$ )

$K_{FH}$	Parâmetro da isoterma de Flory-Huggins ( $dm^3 meq^{-1}$ )
$K_{RP}$	Parâmetro da isoterma de Redlich-Peterson ( $dm^3 g^{-1}$ )
$K_S$	Parâmetro da isoterma de Sips ( $dm^3 g^{-1}$ )
$L$	Comprimento intrínseco ( $dm$ )
$m$	Massa ( $g$ )
$m_S$	Massa de sorvente ( $g$ )
$n$	Densidade volumétrica de partículas ( $mol dm^{-3}$ )
$n$	Número de mols ( $mol$ )
$n$	Número de pontos de discretização (adimensional)
$n$	Número de pontos experimentais (adimensional)
$n$	Parâmetro da isoterma de Freundlich (adimensional)
$n_0$	Densidade de partículas neutras em uma amostra infinita ( $mol dm^{-3}$ )
$n_{\pm}$	Densidade volumétrica de íons positivos e negativos ( $mol dm^{-3}$ )
$n_{FH}$	Parâmetro da isoterma de Flory-Huggins (adimensional)
$n_K$	Parâmetro da isoterma de Khan (adimensional)
$n_S$	Densidade de cargas na superfície adsorvente ( $meq dm^{-2}$ )
$n_T$	Parâmetro da isoterma de Tóth (adimensional)
$N$	Número de sítios ativos por unidade de área ( $meq dm^{-2}$ )
$N_{\pm}$	Quantidade total de cargas positivas e negativas ( $meq$ )
$N_A$	Número de Avogadro ( $mol^{-1}$ )
$N_B$	Quantidade total de partículas não dissociadas ( $mol$ )
$p$	Número de parâmetros ajustáveis (adimensional)
$q$	Carga elétrica ( $C mol^{-1}$ )
$q$	Concentração no adsorvente ( $meq g^{-1}$ )

$q_0$	Parâmetro das isotermas de Fritz-Schluender ( $meq\ g^{-1}$ )
$q_0$	Parâmetro das isotermas de Marczewski-Jaroniec ( $meq\ g^{-1}$ )
$q_{DR}$	Parâmetro na isoterma de Dubinin-Radushkevich ( $meq\ g^{-1}$ )
$q_E$	Concentração de equilíbrio no adsorvente ( $meq\ g^{-1}$ )
$\bar{q}_E$	Valor médio da concentração de equilíbrio no adsorvente ( $meq\ g^{-1}$ )
$q_{Max}$	Capacidade máxima teórica da sorção. Parâmetro das isotermas de Langmuir, Tóth, Khan, Frunkin e Flory-Huggins ( $meq\ g^{-1}$ )
$Q$	Vazão volumétrica ( $dm^3\ min$ )
$r_R$	Parâmetro da isoterma de Radke-Prausnitz ( $meq\ g^{-1}$ )
$R$	Constante dos gases ideais ( $J\ mol^{-1}\ K^{-1}$ )
$R^2$	Coefficiente de determinação (adimensional)
$R^2_{ajus}$	Coefficiente de determinação ajustado (adimensional)
$SQ_{exp}$	Soma dos quadrados explicada ( $meq^2\ dm^{-6}$ )
$SQ_{res}$	Soma dos quadrados dos resíduos ( $meq^2\ dm^{-6}$ )
$SQ_{total}$	Soma dos quadrados total ( $meq^2\ dm^{-6}$ )
$t$	Tempo ( $min$ )
$T$	Temperatura ( $K$ )
$u$	Interação molecular ( $J$ )
$U$	Interação superficial delocalizada (adimensional)
$U_0$	Força potencial de van der Waals (adimensional)
$v$	Velocidade ( $m\ s^{-1}$ )
$V$	Potencial elétrico ( $J\ C^{-1}$ )
$V$	Volume ( $dm^3$ )
$x_i$	Fração de íons da espécie $i$ adsorvidos (adimensional)
$z$	Distância da superfície adsorvente ( $dm$ )

$z^*$	Valor de $z$ em que ocorre a energia potencial elétrica mínima $\psi^*$ ( $dm$ )
$Z$	Coordenada reduzida (adimensional)

### Letras gregas

$\alpha_{FH}$	Parâmetro da isoterma de Flory-Huggins (adimensional)
$\beta_R$	Parâmetro da isoterma de Radke-Prausnitz (adimensional)
$\beta_{RP}$	Parâmetro da isoterma de Redlich-Peterson (adimensional)
$\beta_S$	Parâmetro da isoterma de Sips (adimensional)
$\Delta$	Energia de dissociação (adimensional)
$\varepsilon$	Permissividade dielétrica ( $F m^{-1}$ )
$\varepsilon$	Potencial de Polanyi;
$\varepsilon_0$	Permissividade elétrica no vácuo ( $F m^{-1}$ )
$\theta$	Grau de cobertura (adimensional)
$\kappa$	Número de cargas elementares do íon (adimensional)
$\lambda_D$	Comprimento de Debye ( $dm$ )
$\lambda_S$	Comprimento sobre o qual a energia de interação decai ( $dm$ )
$\mu$	Potencial químico (adimensional)
$\nu$	Parâmetro da isoterma de Marczewski-Jaroniec (adimensional)
$\rho$	Densidade de cargas ( $C dm^{-3}$ )
$\sigma$	Densidade superficial de cargas adsorvidas ( $meq dm^{-2}$ )
$\psi$	Energia potencial elétrica (adimensional)
$\psi^*$	Energia potencial elétrica mínima (adimensional)
$\psi_0$	Energia potencial elétrica no centro da amostra (adimensional)
$\psi_D$	Energia potencial elétrica em $z = D$ (adimensional)

$\psi_s$  Energia potencial elétrico na superfície adsorvente (adimensional)

### **Sobrescritos**

*calc* Calculado

*exp* Experimental

*mix* Mistura

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>4</b>
2.1	ADSORÇÃO .....	4
2.1.1	Adsorção física .....	6
2.1.2	Adsorção química.....	6
2.1.3	Diferenças entre a adsorção química e a adsorção física .....	7
2.2	BIOSSORÇÃO.....	8
2.3	ADSORVENTES.....	10
2.4	BIOSSORVENTES.....	11
2.5	ISOTERMAS DE ADSORÇÃO .....	12
2.6	MEDIDAS DE DADOS EXPERIMENTAIS DE ISOTERMAS DE SORÇÃO	14
2.7	MODELOS DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	16
2.7.1	Isoterma de Langmuir .....	16
2.7.2	Isoterma de Freundlich .....	19
2.7.3	Isoterma de Temkin .....	20
2.7.4	Isoterma de Tóth.....	20
2.7.5	Isoterma de Radke-Prausnitz.....	21
2.7.6	Isoterma de Sips .....	21
2.7.7	Isoterma de Redlich-Peterson .....	23
2.7.8	Isoterma de Khan.....	25
2.7.9	Isoterma de Dubinin-Radushkevich .....	25
2.7.10	Isoterma de Frumkin.....	26
2.7.11	Isoterma de Flory-Huggins.....	26

<b>2.7.12</b>	<b>Isoterma de Fritz-Schluender.....</b>	<b>27</b>
<b>2.7.13</b>	<b>Isoterma de Marczewski-Jaroniec .....</b>	<b>27</b>
2.8	EQUAÇÃO DE POISSON-BOLTZMANN.....	28
2.9	ESTADO DA ARTE DA EQUAÇÃO DE POISSON-BOLTZMANN .....	30
<b>3</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>	<b>39</b>
3.1	MODELO DE ADSORÇÃO DE ÍONS PARA SISTEMAS MONOCOMPONENTES.....	39
3.1.1	Equação de Poisson-Boltzmann aplicada ao fenômeno de adsorção em células de cristais líquidos .....	40
3.1.2	Modelo de isoterma de biossorção de Mafra et al. (2010).....	45
3.1.3	Modelo de isoterma de adsorção de íons em sistemas monocomponentes utilizando a equação de Poisson-Boltzmann .....	49
3.1.4	Resolução do modelo.....	52
3.1.5	Aproximação de Debye-Hückel .....	53
3.2	MODELO DE SORÇÃO DE ÍONS PARA SISTEMAS BINÁRIOS .....	54
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>58</b>
4.1	ISOTERMAS MONOCOMPONENTES.....	60
4.1.1	Isotermas de adsorção monocomponente disponíveis na literatura.....	60
4.1.2	Isotermas de sorção de íons para sistemas monocomponente utilizando a equação de Poisson-Boltzmann .....	67
4.1.3	Modelos de isotermas de adsorção monocomponente semi-empírica	79
4.2	ISOTERMAS MULTICOMPONENTES.....	84
4.2.1	Isotermas de adsorção binárias disponíveis na literatura .....	84
4.2.2	Modelos preditivos .....	86

4.2.3	Isotermas de adsorção de íons para sistemas binários utilizando a equação de Poisson-Boltzmann.....	88
4.2.4	Regras de mistura.....	90
5	CONCLUSÕES.....	95
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	97
	APÊNDICE I – Integrais da isoterma de Poisson-Boltzmann.....	106
	APÊNDICE II – Solução numérica da isoterma de Poisson-Boltzmann.....	112
	APÊNDICE III – Adsorção Seletiva de Íons em Cristais Líquidos .....	117
	ANEXO A – Equação de Poisson .....	127
	ANEXO B – Distribuição de Boltzmann .....	130

## 1 INTRODUÇÃO

Os esforços para a remoção de poluentes do meio ambiente não têm sido capazes de acompanhar o aumento da geração dos resíduos produzidos atualmente, e o crescimento da população tem agravado esta situação. Frequentemente, isto tem resultado na transformação de lagos, rios e das águas litorâneas em um depósito de esgoto, onde o equilíbrio biológico natural é severamente perturbado e, em alguns casos, totalmente destruído (FÖRSTNER; WITTMANN, 1979).

O estudo de tecnologias para remover metais pesados se faz cada vez mais presente, visto que os mesmos acabam por se acumular nos níveis tróficos das cadeias alimentares. Muitos cátions de metais pesados são tóxicos, mesmo em quantidades pequenas e, por este motivo, o processo de tratamento de águas contaminadas com tais poluentes é caro (SILVA, 2001).

Devido a estas dificuldades, tem-se estudado a utilização de colunas de sorção que possam ser inseridas ao final do processo convencional de tratamento, diminuindo assim, a poluição do corpo receptor. O projeto dessas colunas é um tanto complexo, pois na maioria dos casos, além da escolha do sorvente adequado, as correntes de saída das indústrias contêm outros componentes que podem influenciar na eficiência da remoção dos cátions de interesse (SILVA, 2001).

A remoção de um metal pode ser influenciada pela presença de outros metais. Uma vez que os resíduos industriais aquosos deverão conter várias espécies de compostos poluentes, sistemas multicomponentes necessitam de estudos detalhados (SILVA, 2001). A biossorção tem sido aplicada para purificar soluções sintéticas (mono e multicomponentes) e efluentes industriais contendo metais pesados.

Apesar de a troca iônica ser o principal mecanismo de remoção de íons pelos biossorbentes, as isotermas de adsorção têm sido, de modo geral, utilizadas para representar de forma apropriada o equilíbrio destes sistemas. Nas isotermas de adsorção, a relação de equilíbrio é estabelecida apenas entre as espécies químicas originalmente presentes na fase fluida.

A avaliação do desempenho de remoção de um sorvente normalmente é feita por meio da análise de isotermas, obtidas pelo estudo do equilíbrio da sorção

dos íons por meio de ensaios em batelada ou em colunas de leito fixo. As isotermas de Langmuir e Freundlich são as mais utilizadas para representar a sorção individual de íons metálicos. Estes modelos permitem determinar a capacidade de remoção de metais para um determinado sorvente, no entanto, pouca informação pode ser obtida a respeito dos mecanismos e fenômenos envolvidos no processo de sorção.

Dessa forma, é importante o desenvolvimento de modelos mais rigorosos, que permitam uma melhor compreensão dos fenômenos físicos e químicos envolvidos no processo de adsorção/biossorção de metais pesados.

Uma abordagem pouco explorada para descrever o processo de adsorção é o uso do modelo baseado na equação Poisson-Boltzmann. Este modelo, que possui fundamentação teórica na mecânica estatística, prevê a saturação do sorvente e considera que a adsorção de uma molécula num sítio desocupado depende dos sítios vizinhos ocupados.

Genericamente, a equação de Poisson-Boltzmann é uma equação diferencial não-linear de segunda ordem, a qual relaciona a distribuição do potencial eletrostático, em qualquer posição em relação à uma superfície adsorvente, com a densidade de carga em excesso de íons positivos sobre os íons negativos da solução. Por sua vez, a densidade de carga em excesso relaciona-se com o potencial químico.

A maioria dos modelos de isoterma de adsorção para sistemas multicomponentes disponíveis na literatura apresentam inconsistência termodinâmica causada pelas diferentes capacidades de saturação previstas para cada componente. A partir da mecânica estatística tornou-se possível estender o modelo de Poisson-Boltzmann para sistemas multicomponentes, sem inconsistência termodinâmica (EVANGELISTA; BARBERO, 2001).

Portanto, este trabalho tem como objetivo geral a obtenção de modelos de isotermas de equilíbrio para adsorção de íons metálicos com base teórica consistente usando, para isso, a equação Poisson-Boltzmann para representar o campo elétrico de sistemas monocomponente e binário.

Para alcançar o objetivo geral proposto será necessário atingir os seguintes objetivos específicos:

- proposta de um modelo de isoterma de adsorção para sistemas monocomponentes;

- elaboração de estratégias matemáticas para a solução do modelo de adsorção para sistemas monocomponentes;
- validação do modelo para sistemas monocomponentes utilizando dados experimentais disponíveis na literatura especializada;
- extensão do modelo monocomponente de isoterma de adsorção para sistemas binários;
- elaboração de estratégias matemáticas de solução do modelo de adsorção para sistemas binários;
- validação do modelo para sistemas binários utilizando dados experimentais disponíveis na literatura especializada.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo apresenta uma revisão da literatura, tratando dos principais temas abordados neste trabalho. As seções 2.1 e 2.2 tratam de adsorção e de bioadsorção, respectivamente. As seções 2.3 e 2.4 descrevem materiais adsorventes e bioadsorvente, respectivamente. A seção 2.5 discute a respeito de isotermas de adsorção. Na seção 2.6 são delineados os procedimentos normalmente adotados para obtenção de dados experimentais de isotermas de adsorção. A seção 2.7 descreve um grande número de modelos matemáticos de isotermas de adsorção. Por fim, na seção 2.8 é apresentada a equação de Poisson-Boltzmann, que será tema de discussões dos próximos capítulos, sendo que na seção 2.9 são apresentadas aplicações da equação de Poisson-Boltzmann

### 2.1 ADSORÇÃO

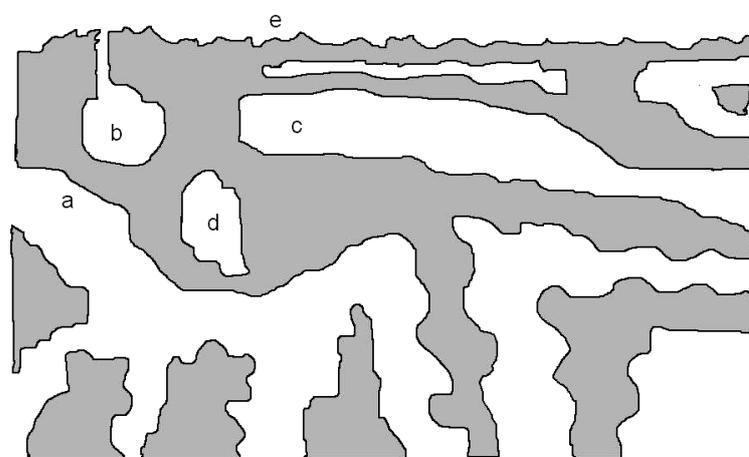
A adsorção é um processo de separação no qual uma espécie química (adsorbato) presente na fase fluida (líquida ou gasosa) transfere-se, espontaneamente, para a superfície do sólido (adsorvente). Usualmente, pequenas partículas de adsorventes são colocadas em um leito fixo, e o fluido passa continuamente através do leito até que a concentração do adsorbato na saída do leito esteja muito próxima ou igual à concentração máxima desejada. O fluxo é, então, direcionado para um segundo leito até que o adsorvente seja substituído ou regenerado.

Genericamente, para se obter resultados satisfatórios de adsorção, o adsorvente deve apresentar: alta capacidade de adsorção para reduzir a quantidade de adsorvente utilizada, grande área superficial externa e interna para aumentar a capacidade de adsorção, alta seletividade para realizar uma separação adequada, cinética favorável entre o adsorvente e o adsorbato, estabilidade térmica e química, baixíssima solubilidade para preservar as características da adsorção e do adsorvente, dureza e resistência mecânica para evitar o estrangulamento dos poros

e a erosão das partículas, nenhuma tendência a realizar reações químicas indesejáveis e custo relativamente baixo (SEADER; HENLEY, 1998).

A maioria dos adsorventes são materiais porosos, e a adsorção ocorre nas paredes dos poros ou em sítios específicos no interior da partícula. Devido aos poros serem geralmente muito pequenos, e a área da superfície interna ser de ordem de magnitude maior que a área externa, a mesma pode chegar a  $2000 \text{ m}^2/\text{g}$ . Neste caso, a separação ocorre porque diferenças na massa molar, na forma ou na polaridade tem o efeito de fazer com que algumas moléculas fiquem presas com maior força na superfície que outras, ou ainda porque os poros são muito pequenos a ponto de não ser possível a passagem de moléculas grandes (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993).

Os poros dos materiais adsorventes podem ser classificados como abertos ou fechados, segundo sua disponibilidade a um fluido externo. Observa-se na Figura 2.1 vários tipos de poros abertos (a, b, c) e fechados (d). Os poros fechados são inativos quanto ao fluxo de líquidos e gases, mas exercem influência sobre as propriedades mecânicas, a densidade e a condutividade térmica. Por outro lado, poros como os representados por (b) e (c) são chamados de poros “cegos”, visto que não têm abertura em uma das extremidades. Outra forma de classificação dos poros leva em consideração sua forma: cilíndricos (c) e gargalo de garrafa (b). A rugosidade da superfície (e) também pode ser considerada como porosidade (FERREIRA et al., 2007).



**Figura 2.1 – Seção ilustrativa de um sólido poroso com representação dos diferentes tipos de poros: (a), (b), (c) abertos, sendo (b) gargalo de garrafa; (c) cilíndrico; (d) fechado; (e) rugosidade da superfície (FERREIRA et al., 2007).**

A adsorção é classificada segundo as forças responsáveis pelo processo, podendo ser adsorção química ou adsorção física (WELTER, 2009). A adsorção de componentes em fase líquida é usada para remover componentes orgânicos de efluentes líquidos, impurezas coloridas de soluções de açúcar e óleos vegetais ou água de líquidos orgânicos. A adsorção também pode ser usada para recuperar produtos de reação que não são facilmente separados por destilação ou cristalização. A deionização ou a redução da dureza da água é feita passando-a por uma coluna contendo resina de troca iônica (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993).

Uma classe particularmente perigosa entre os resíduos industriais são os efluentes líquidos que contêm metais pesados. Dentre as indústrias que geram este tipo de efluente em determinadas fases de seus processos de produção, pode-se citar: indústria de tinta, fábrica de produtos têxteis, curtimento e tingimento de couro, fundição, entre outras. Sendo que o processo de adsorção é o mais recomendado para o tratamento dos efluentes líquidos resultantes destes processos e que contêm metais pesados.

### 2.1.1 Adsorção física

A *adsorção física* ou *fisissorção* é um processo reversível, observando-se a deposição de mais de uma camada de íons adsorvidos. As forças que atuam neste processo são fracas, sendo do tipo Van der Waals, por isso, a energia liberada é relativamente baixa. A isoterma, neste caso, pode ser expressa pela Equação (2.1), muito empregada para baixas concentrações, entretanto, com o aumento da concentração, as interações entre as espécies tornam-se mais complexas e, conseqüentemente, as isotermas passam a ter um comportamento não linear (WELTER, 2009).

$$q_E = K C_E \quad (2.1)$$

### 2.1.2 Adsorção química

Na *adsorção química* ou *quimissorção* ocorre troca de elétrons entre as fases, levando à formação de uma única camada sobre a superfície sólida e à

liberação de uma quantidade de energia, a qual pode ser comparada a reações químicas (WELTER, 2009). Este processo pode ser analisado com o uso da isoterma de Langmuir, que prevê, além de uma única camada de moléculas adsorvidas, a independência do calor de adsorção em relação à fração da superfície coberta de moléculas adsorvidas. Em muitos sistemas, o calor de adsorção decresce com o aumento da superfície coberta de moléculas adsorvidas.

### 2.1.3 Diferenças entre a adsorção química e a adsorção física

Na discussão dos fundamentos da adsorção é útil distinguir entre a adsorção física, que envolve apenas forças intermoleculares relativamente fracas, e adsorção química que envolve, essencialmente, a formação de ligação química entre a molécula de adsorbato e a superfície do adsorvente. Embora esta discussão seja conceitualmente útil, há muitos casos intermediários. Estes nem sempre são possíveis de classificar inequivocadamente como adsorção física ou adsorção química (RUTHVEN, 1984). As características gerais que distinguem a adsorção física da adsorção química são descritas na Tabela 2.1.

**Tabela 2.1 – Principais diferenças entre a adsorção física e a adsorção química.**

<b>Adsorção Física</b>	<b>Adsorção Química</b>
Calor de adsorção baixo (menor que 2 ou 3 vezes o calor latente de evaporação)	Calor de adsorção elevado (maior que 2 ou 3 vezes o calor latente de evaporação)
Não específica	Altamente específica
Monocamada ou multicamada	Apenas monocamada
Sem dissociação das espécies adsorvidas	Pode envolver dissociação
Significativa apenas em temperaturas relativamente baixas	Possível em um grande intervalo de temperatura
Rápida e reversível	Pode ser lenta e irreversível
Não há transferência de elétrons embora possa ocorrer a polarização do sorvato	Transferência de elétrons que conduz a formação da ligação entre o sorvato e a superfície

Fonte: RUTHVEN (1984).

## 2.2 BIOSSORÇÃO

O processo de bioissorção consiste na interação de uma fase líquida (solvente, normalmente água) contendo uma espécie dissolvida (adsorbato) com uma fase sólida – biomassa (materiais sólidos de origem natural e seus derivados). A bioissorção consiste de vários mecanismos que quantitativamente e qualitativamente diferem de acordo com o tipo, a origem e o processamento, enquadrando-se no âmbito das tecnologias limpas (PIETROBELLI, 2002).

Davis, Volesky e Mucci (2003) definiram que o processo de bioissorção pode ser aplicado de duas formas:

- bioacumulação, que é um processo de remoção ativo, no qual utilizam-se células vivas de microrganismo. Há interferência da atividade metabólica do organismo vivo no processo;
- bioissorção, que é um processo de remoção passiva, em que utilizam-se células mortas. Há interferência da composição química da célula morta (biomassa).

A complexidade da estrutura do microrganismo implica que há muitas formas para o metal ser capturado pela célula. Portanto, os mecanismos de bioissorção são vários e em alguns casos não são muito bem compreendidos. Eles podem ser classificados por diferentes critérios (VEGLIO'; BEOLCHINI, 1997).

De acordo com a dependência do metabolismo da célula, o mecanismo de bioissorção pode ser dividido em:

- dependente do metabolismo: transporte através da membrana da célula e precipitação;
- não-dependente do metabolismo: precipitação, adsorção física, troca iônica e complexação.

De acordo com o local onde o metal removido da solução se encontra, a bioissorção pode ser classificada como:

- acumulação extracelular/precipitação - precipitação;
- sorção nas superfícies das células/precipitação - precipitação, adsorção física, troca iônica e complexação;
- acumulação intracelular - transporte através da membrana celular.

O transporte do metal através da membrana da célula leva à acumulação intracelular, o que depende do metabolismo da célula. Isto implica que este tipo de bioadsorção pode acontecer apenas em células viáveis. Isto é geralmente associado com um sistema de defesa ativo do micro-organismo, que reage na presença de um metal tóxico. Obviamente, neste caso a bioadsorção não é imediata, visto que é necessário o tempo para reação do micro-organismo (VEGLIO'; BEOLCHINI, 1997).

No caso da interação físico-química entre o metal e os grupos funcionais da superfície da célula, baseada na adsorção física, troca iônica e complexação, tem-se a sorção na superfície da célula, que não depende do metabolismo. Este fenômeno físico-químico da bioadsorção do metal, que independe do metabolismo, é relativamente rápido e pode ser reversível. Na presença de tal mecanismo, que felizmente é o mais comum, a biomassa tem todas as características de uma resina de troca iônica ou de um carvão ativado, implicando em muitas vantagens na aplicação industrial da bioadsorção (VEGLIO'; BEOLCHINI, 1997).

No caso da precipitação, a classificação não é única. A precipitação do metal pode ocorrer tanto na solução como na superfície da célula. Além disso, na dependência do metabolismo da célula, e em presença de metal tóxico, o micro-organismo produz compostos que favorecem o processo de precipitação. Por outro lado, a precipitação pode ser independente do metabolismo da célula, ocorrendo após uma interação química entre o metal e a superfície da mesma (VEGLIO'; BEOLCHINI, 1997).

A bioadsorção envolve uma série de combinações de mecanismos de transportes, iniciando com a difusão do íon metálico até a superfície da célula microbiológica. Uma vez que o íon metálico tenha se difundido até a superfície da célula, este deverá ligar-se aos sítios sobre esta superfície, os quais possuam alguma afinidade com o metal. Esta fase contém um número de etapas de acumulação. Os mecanismos de bioadsorção, apesar de distintos, também podem ocorrer de forma simultânea.

A bioadsorção tem se mostrado uma excelente tecnologia para remoção de metais pesados de soluções sintéticas e efluentes industriais (VOLESKY; HOLAN, 1995). Atualmente, diversas espécies de algas são conhecidas por sua capacidade de retenção de metais em soluções aquosas, sendo utilizadas para remoção de metais pesados ou na recuperação de metais preciosos (DAVIS; VOLESKY; MUCCI, 2003).

Dentro dos poros e na superfície do biossorvente as reações de adsorção dependem do tipo de íons presentes no meio aquoso, da natureza química do adsorbato e da natureza da superfície do adsorvente. Assim, os íons do eletrólito em meio aquoso migram para a superfície sólida do biossorvente que está eletricamente carregada (PINHEIRO, 2007). A principal etapa da biossorção, a troca iônica é representada pela seguinte forma de reação química:



sendo  $A^+$  o cátion adsorvido (adsorbato),  $B^+$  o cátion dessorvido e  $S^-$  os grupos ligantes com carga negativa presentes na superfície do adsorvente.

Os cátions que estão nos grupos ligantes, presentes na superfície do adsorvente, são substituídos por íons metálicos presentes na solução. No processo de adsorção, a superfície do sólido não contém outras espécies ligadas aos sítios.

Nas algas marinhas, acredita-se que os grupos químicos carboxilatos e sulfatos sejam ativos na troca iônica. Os grupos funcionais destas plantas são os grupos carboxila do ácido algínico e os grupos carboxila e sulfatos da fucoidina (KRATOCHVIL; VOLESKY, 1998). O ácido algínico e a fucoidina ocorrem na parede celular das algas marinhas e polissacarídeos extracelulares. Uma vez que ambos os grupos são ácidos, a disponibilidade dos sítios livres depende do pH. Isto significa que a capacidade de ligação dos cátions metálicos aumenta com o aumento do pH do sistema de sorção (SCHIEWER; VOLESKY, 1995; SCHIEWER; PATIL, 2008).

Diferentes metodologias, tais como: modificações químicas, FTIR (Fourier Transform Infrared), XPS (X-ray photoelectron spectra), etc. têm sido utilizadas para determinar os grupos funcionais e, ao mesmo tempo, elucidar o mecanismo de biossorção dos íons metálicos. Alguns dos grupos funcionais têm sido identificados em biossorventes, incluindo: carboxila, carbonila, acetamida, amina, sulfato, fosfato, hidroxila, etc. (DAS; GUHA, 2007; PANDA et al.; 2007).

## 2.3 ADSORVENTES

Adsorventes são partículas porosas, naturais ou sintéticas, utilizadas no processo de adsorção, cuja superfície possibilita uma combinação seletiva entre o

sólido e o soluto. O requerimento para uma capacidade de adsorção adequada restringe a escolha do adsorvente para processos de separação práticos à adsorventes microporosos com diâmetros de poro, indo desde poucos angstroms até algumas dezenas deles. Isto inclui tanto adsorventes tradicionais, tais como sílica gel, alumina ativada e carvão ativado, quanto zeólitas. No entanto, há uma diferença fundamental entre estes materiais. Nos materiais adsorventes tradicionais há uma distribuição do tamanho do microporo, sendo que a média do seu diâmetro e a abrangência da distribuição em torno desta média são controladas pelo processo de obtenção. Em contraste, o tamanho do microporo de uma zeólita é definido pela estrutura cristalina e, virtualmente, não há distribuição do tamanho do poro (RUTHVEN, 1984).

## 2.4 BIOSORVENTES

Biossorventes são materiais de origem vegetal ou microorganismos (biomassa morta) utilizados no processo de retenção, remoção ou recuperação de metais pesados em fase líquida ou gasosa. Na literatura, há um número considerável de pesquisas propondo o uso de diferentes materiais biossorventes para vários metais pesados. Entre os materiais biossorventes mais comuns estão bactérias, fungos, algas e biomassa proveniente de rejeitos industriais (VOLESKY; HOLAN, 1995). Diversas espécies de algas são conhecidas por sua capacidade de retenção de metais em soluções aquosas e têm sido utilizadas como biossorventes em efluentes industriais (KUYUCAK; VOLESKY, 1988) para remoção de metais pesados ou na recuperação de metais preciosos (DAVIS; VOLESKY; MUCCI, 2003).

Grande quantidade de pesquisas têm sido realizadas no sentido de utilizar biomassa como material alternativo aos adsorventes convencionais, na remoção de metais pesados de efluentes. Esses materiais apresentam grande atratividade devido ao seu baixo custo.

A utilização destes materiais para remoção de metais pesados requer que o material biossorvente apresente grandes seletividade e capacidade de sorção, assim como, propriedades mecânicas adequadas (DAVIS; VOLESKY; MUCCI, 2003).

## 2.5 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

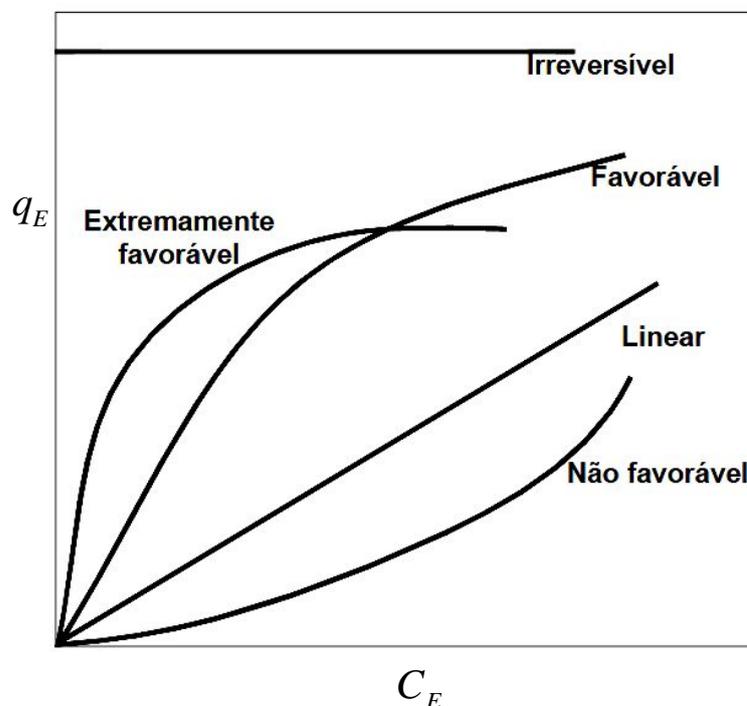
Apesar de bioadsorção e adsorção serem processos diferentes, as isotermas de adsorção têm sido amplamente utilizadas para representar adequadamente os dados de equilíbrio de bioadsorção.

Para que seja possível a determinação dos parâmetros que englobam o desenvolvimento de um sistema de adsorção de um determinado adsorbato, é necessário que, primeiramente, sejam descritos os dados de equilíbrio do sistema por meio de modelos matemáticos, os quais, geralmente, são apresentados na forma de isotermas de adsorção. O tratamento de dados de equilíbrio através de isotermas facilita o acesso a informações relevantes no processo de adsorção, como a capacidade de adsorção em função da concentração do adsorbato (LAVARDA, 2010).

Uma isoterma de adsorção é uma relação matemática de equilíbrio entre a concentração do adsorbato na fase fluida ( $C_E$ ) e a concentração deste nas partículas de adsorvente ( $q_E$ ) em uma dada temperatura. Para gases, a concentração é normalmente dada em fração molar ou como pressão parcial. Para líquidos, a concentração é geralmente expressa em unidades de massa, tal como partes por milhão. A concentração do adsorbato no sólido é dada como massa de adsorbato por massa de adsorvente (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993). Quando o que se deseja adsorver são componentes na forma iônica, trabalha-se com a concentração de cargas, ou seja, equivalentes por unidade de volume para a fase líquida e equivalentes por unidade de massa para a fase sólida.

Alguns formatos mais comuns de isotermas são mostrados na Figura 2.2. A isoterma linear passa pela origem e a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do adsorbato na fase fluída. Isotermas convexas são favoráveis, pois grandes quantidades adsorvidas podem ser obtidas com baixas concentrações de adsorbato. Uma isoterma côncava é chamada desfavorável, pois são relativamente pequenas as quantidades adsorvidas obtidas com elevadas concentrações de adsorbato, e além disso levam a grandes zonas de transferência de massa. Este tipo de isoterma é raro, mas o seu estudo é importante para o processo de regeneração do adsorvente. O caso limite de uma isoterma muito favorável é a adsorção irreversível, em que a quantidade adsorvida é independente da concentração na

fase fluida, mesmo para valores muito pequenos (MCCABE; SMITH; HARRIOTT,1993).



**Figura 2.2 – Isotermas de adsorção.**

Fonte: McCabe, Smith e Harriott (1993, p. 814).

Na adsorção de espécies iônicas, o pH, a temperatura e, principalmente, o tipo de adsorvente são parâmetros que influenciam na forma da isoterma.

Há um grande número de isotermas que podem representar dados de equilíbrio de adsorção/biossorção disponíveis na literatura. Devido à complexidade do mecanismo de biossorção, a escolha da isoterma é muito difícil, sendo o critério baseado no melhor ajuste da curva aos dados experimentais avaliados estatisticamente. Entretanto, um bom ajuste estatístico da curva pode não necessariamente implicar que esta curva tenha verdadeiro significado físico (LIU; LIU, 2008).

Alguns dos modelos mais empregados para representar os dados de equilíbrio de adsorção/biossorção são: Langmuir, Freundlich e Henry. Liu e Liu (2008) utilizaram outros modelos como Redlich-Peterson, Khan, Tóth e Radke-Prausnitz, Dubinin-Radushkevich, Frumkin, Flory-Huggins. Entretanto, a maioria destes modelos baseia-se nos modelos de Langmuir e/ou Freundlich. Sendo assim, estas isotermas se baseiam ou em modelos empíricos ou na modelagem de

fenômenos, que não são propriamente a adsorção/biossorção, como por exemplo, a reação química no caso da isoterma de Langmuir. Grande parte dos modelos pode ser estendida para sistemas binários ou ternários, pelo acréscimo e/ou modificações de parâmetros (WELTER, 2009). Todas estas equações requerem dados experimentais para obtenção das variáveis explicativas do modelo e não permitem obter informações detalhadas dos fenômenos envolvidos no processo.

## 2.6 MEDIDAS DE DADOS EXPERIMENTAIS DE ISOTERMAS DE SORÇÃO

Dados experimentais de adsorção/biossorção podem ser obtidos em experimentos em batelada ou regime contínuo. Nos experimentos em batelada é necessário a realização de testes cinéticos para se ter o conhecimento do tempo para a sorção atingir o equilíbrio. Nesses experimentos, normalmente, coloca-se em um erlenmeyer, um volume conhecido de uma solução com concentração conhecida do(s) íon(s) metálico(s) em estudo e uma massa conhecida do material adsorvente pré-tratado para o processo de sorção. Essa mistura é mantida em um sistema de agitação, e são controlados temperatura e pH da mistura. Amostras da solução são retiradas ao longo do experimento e a concentração do íon metálico no material adsorvente é calculada, em cada instante de tempo, pela seguinte expressão:

$$q(t) = \frac{V(C_0 - C(t))}{m_s} \quad (2.3)$$

em que  $C_0$  é a concentração inicial do íon metálico na solução,  $C(t)$  é a concentração do íon metálico na solução no instante de tempo  $t$ ,  $q(t)$  é a concentração do íon metálico no material adsorvente no instante de tempo  $t$ ,  $V$  é o volume de solução e  $m_s$  é a massa de adsorvente.

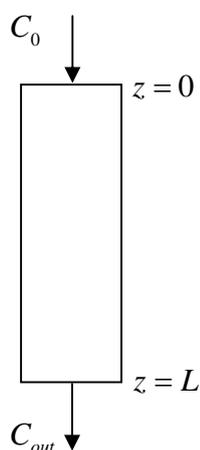
Após a realização dos testes cinéticos iniciam-se os experimentos do estudo do equilíbrio. Esses experimentos são realizados da mesma forma que os testes cinéticos utilizando-se várias concentrações iniciais do íon metálico, no entanto, a concentração do íon metálico na solução é verificada apenas no fim do experimento,

quando o equilíbrio foi atingido. A concentração de equilíbrio ( $q_E$ ) do íon metálico retido pelo material adsorvente é calculada por:

$$q_E = \frac{V(C_0 - C_E)}{m_S} \quad (2.4)$$

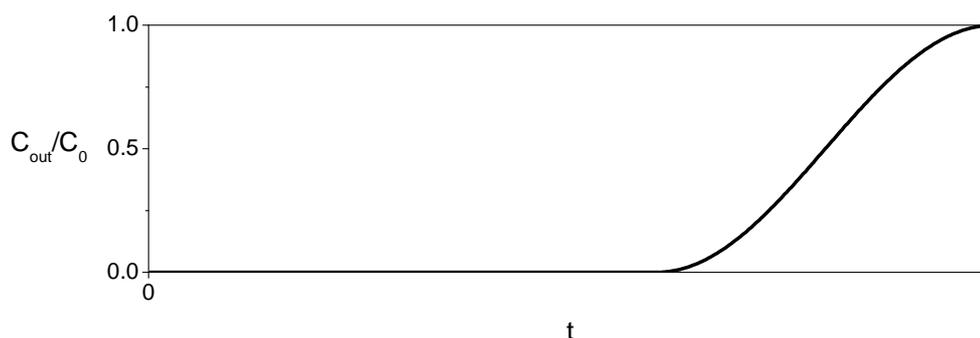
em que  $C_E$  é a concentração de equilíbrio do íon metálico na solução.

Em experimentos com regime contínuo o material adsorvente é empacotado em uma coluna. Uma solução contendo adsorbato de concentração conhecida escoava através desta coluna onde os íons metálicos são transferidos da solução para a superfície do material sorvente. Como representado na Ilustração 2.1.



**Ilustração 2.1 – Coluna utilizada em experimentos contínuos de sorção.**

A curva de ruptura é representada graficamente por  $C_{out}/C_0$  vs.  $t$ , como ilustrado na Figura 2.3, em que  $C_{out}/C_0$  é a razão entre as concentrações do íon metálico na saída  $C_{out}$  e na entrada da coluna  $C_0$  e  $t$  é o tempo de experimento.



**Figura 2.3 – Curva de ruptura para colunas de sorção.**

A concentração de equilíbrio ( $q_E$ ) do íon metálico retido pelo material sorvente é calculada a partir das curvas de ruptura, empregando a seguinte expressão:

$$q_E = \frac{C_0 Q}{m_s} \int_0^t \left(1 - \frac{C_{out}}{C_0}\right) dt \quad (2.5)$$

em que  $Q$  é a vazão volumétrica da solução e  $m_s$  é a massa de adsorvente.

## 2.7 MODELOS DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Na literatura há inúmeros modelos matemático que relacionam a concentração do adsorbato na fase fluida ( $C_E$ ) e a concentração nas partículas de adsorvente ( $q_E$ ). Como este número é muito grande, podendo chegar às centenas, torna-se impraticável a apresentação de todos eles. Portanto, serão apresentados nesta seção apenas alguns destes modelos, dentre os quais estão presentes os mais utilizados na representação de dados de adsorção.

### 2.7.1 Isoterma de Langmuir

Langmuir (1918) estudou a adsorção de gases em superfícies sólidas. No desenvolvimento do modelo, assumiu que a adsorção pode ser representada como uma reação química reversível. A equação matemática que descreve o modelo é dada por:

$$q_E = \frac{q_{Max} b C_E}{1 + b C_E} \quad (2.6)$$

em que  $q_{Max}$  e  $b$  são parâmetros da isoterma de Langmuir. Estes parâmetros têm significado físico,  $b$  representa a constante de equilíbrio entre as reações de adsorção e dessorção, ou seja, elevados valores de  $b$  indicam forte afinidade do íon pelos sítios ativos do material adsorvente, e  $q_{Max}$  representa a capacidade máxima teórica de adsorção por massa de material adsorvente.

A isoterma de Langmuir tem fundamentação teórica baseada nas seguintes hipóteses:

- adsorção em monocamada;
- todos os sítios são equivalentes e a adsorção é uniforme;
- a adsorção de uma molécula num sítio desocupado independe dos sítios vizinhos ocupados.

A equação matemática que representa o modelo de isoterma de Langmuir pode ser obtida considerando a adsorção como uma reação química, representada pela seguinte equação cinética:



em que  $A^+$  representa a espécie a ser adsorvida (adsorbato),  $S^-$  representa os sítios ativos livres, e  $A-S$  representa os sítios ativos ligados ao adsorbato.

No equilíbrio, a concentração das espécies envolvidas na reação tem a seguinte relação:

$$K = \frac{[A-S]}{[A^+][S^-]} \quad (2.8)$$

Fazendo um balanço dos sítios livres e ocupados pelo adsorbado tem-se que:

$$[S_0^-] = [A-S] + [S^-] \quad (2.9)$$

em que  $[S_0^-]$  é a concentração inicial de sítios ativos livres.

Combinando-se as Equações (2.8) e (2.9), tem-se:

$$[S^-] = \frac{[S_0^-]}{K[A^+] + 1} \quad (2.10)$$

Substituindo a Equação (2.10) na Equação (2.8), tem-se que:

$$[A-S] = \frac{[S_0^-] K [A^+]}{K [A^+] + 1} \quad (2.11)$$

em que  $[A-S]$  representa a concentração de sítios ativos ocupados pela espécie  $A^+$ .

A mesma ideia pode ser aplicada para sistemas binários, obtendo-se:

$$q_{E1} = \frac{q_{Max} b_1 C_{E1}}{1 + b_1 C_{E1} + b_2 C_{E2}} \quad (2.12)$$

$$q_{E2} = \frac{q_{Max} b_2 C_{E2}}{1 + b_1 C_{E1} + b_2 C_{E2}} \quad (2.13)$$

De forma geral, para sistemas multicomponentes:

$$q_{Ei} = \frac{q_{Max} b_i C_{Ei}}{1 + \sum_{j=1}^n b_j C_{Ej}} \quad (2.14)$$

em que  $n$  é o número de componentes do sistema,  $q_{Ei}$  é a concentração de equilíbrio do componente  $i$  no adsorvente,  $C_{Ei}$  é a concentração de equilíbrio do componente  $i$  na fase fluida e  $b_i$  representa a constante de equilíbrio entre as reações de adsorção e dessorção do componente  $i$ .

Outra representação do modelo de isoterma de Langmuir que tem sido utilizada para descrever os dados de equilíbrio em sistemas binários é o caso em que o parâmetro  $q_{Max}$  é diferente para cada um dos componentes. A restrição deste tipo de representação é a inconsistência termodinâmica de diferentes capacidades de saturação previstas para cada um dos componentes. Esta extensão do modelo de Langmuir (1918) tem sido utilizada como modelo binário preditivo:

$$q_{E1} = \frac{q_{Max1} b_1 C_{E1}}{1 + b_1 C_{E1} + b_2 C_{E2}} \quad (2.15)$$

$$q_{E2} = \frac{q_{Max2} b_2 C_{E2}}{1 + b_1 C_{E1} + b_2 C_{E2}} \quad (2.16)$$

em que  $q_{Maxi}$  é a capacidade máxima teórica de adsorção do componente  $i$ .

O modelo de Jain e Snoeyink (1973) também é um modelo binário preditivo que usa os parâmetros do modelo de Langmuir (1918) calculados para dados experimentais monocomponentes. O modelo de Jain e Snoeyink (1973) pode ser representado pelas seguintes expressões matemáticas:

$$q_{E1} = \frac{(q_{Max1} - q_{Max2}) b_1 C_{E1}}{1 + b_1 C_{E1}} + \frac{q_{Max2} b_1 C_{E1}}{1 + b_1 C_{E1} + b_2 C_{E2}} \quad (2.17)$$

$$q_{E2} = \frac{q_{Max2} b_2 C_{E2}}{1 + b_1 C_{E1} + b_2 C_{E2}} \quad (2.18)$$

Na obtenção do modelo de Jain e Snoeyink (1973), considerou-se relevante a competição entre os íons pelos sítios ativos.

### 2.7.2 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich foi proposta por Freundlich (1906) como um modelo empírico. No entanto, foi interpretada posteriormente como adsorção em superfícies heterogêneas ou superfícies contendo sítios de afinidades variadas. Considera-se que os sítios que se ligam mais fortemente são ocupados primeiro e a força das ligações diminui com o aumento do grau de ocupação dos sítios (VIJAYARAGHAVAN et al., 2006). A expressão matemática que representa este modelo é dada por:

$$q_E = a (C_E)^n \quad (2.19)$$

em que  $a$  e  $n$  são parâmetros da isoterma de Freundlich,  $a$  é a constante de Freundlich e  $n$  o expoente de Freundlich. Tal isoterma não prevê a saturação do sorvente e, como é uma equação exponencial, pode ser usada apenas em intervalos pequenos de concentração. Para  $n$  igual a unidade, a isoterma de Freundlich se reduz a uma isoterma linear, como a Equação (2.1).

### 2.7.3 Isoterma de Temkin

A obtenção da isoterma de Temkin assume que o calor de adsorção decresce de forma linear e não logarítmica, como na equação de Freundlich (AHARONI; UNGARISH, 1977). O calor de adsorção de todas as moléculas em uma camada deve diminuir linearmente com o grau de cobertura devido às interações adsorvato/adsorvente (HOSSEINI et al., 2003). A isoterma de Temkin normalmente é representada da seguinte forma (VIJAYARAGHAVAN et al., 2006):

$$q_E = \frac{RT}{b_{Te}} \ln(a_{Te} C_E) \quad (2.20)$$

onde  $R$  é a constante dos gases ideais,  $T$  a temperatura absoluta,  $b_{Te}$  a constante de Temkin relacionada ao calor de adsorção e  $a_{Te}$  a constante da isoterma de Temkin, denominada potencial de adsorção. Quando a concentração na fase fluída é muito baixa este modelo de isoterma não é válido, devido ao termo de logaritmo natural existente nele.

### 2.7.4 Isoterma de Tóth

Tóth (1962) propôs uma isoterma de três parâmetros que tem provado ser útil na descrição de dados de adsorção em sistemas heterogêneos, tais como compostos fenólicos em carvão ativado. Este modelo assume uma distribuição não uniforme das energias de adsorção, sendo que a maioria dos sítios ativos tem energia de adsorção menor que a média (VIJAYARAGHAVAN et al., 2006). A isoterma de Tóth pode ser representada pela seguinte equação:

$$q_E = \frac{q_{Max} b_T C_E}{\left(1 + (b_T C_E)^{1/n_T}\right)^{n_T}} \quad (2.21)$$

em que  $q_{Max}$ ,  $b_T$  e  $n_T$  são parâmetros da isoterma de Tóth,  $q_{Max}$  pode ser interpretado de forma semelhante à capacidade máxima teórica de adsorção da isoterma de Langmuir,  $b_T$  é a constante do modelo de Tóth e  $n_T$  é o expoente do

modelo de Tóth, ou seja, o parâmetro de heterogeneidade do adsorvente. Quando  $n_T$  é igual à unidade a isoterma de Tóth se reduz à isoterma de Langmuir.

### 2.7.5 Isotherma de Radke-Prausnitz

Radke e Prausnitz (1972) propuseram uma pequena modificação na isoterma de Langmuir, introduzindo outro coeficiente para melhorar a representação dos dados experimentais. A isoterma de Radke-Prausnitz é normalmente expressa pela seguinte equação:

$$q_E = \frac{a_R r_R C_E^{\beta_R}}{a_R + r_R C_E^{\beta_R-1}} \quad (2.22)$$

em que  $a_R$ ,  $r_R$  e  $\beta_R$  são parâmetros da isoterma de Radke-Prausnitz,  $a_R$  e  $r_R$  são constantes do modelo de Radke-Prausnitz e  $\beta_R$  o expoente do modelo de Radke-Prausnitz. A Equação (2.22) pode ser rearranjada, obtendo-se:

$$q_E = \frac{a_R C_E^{\beta_R}}{K_R + C_E^{\beta_R-1}} \quad \text{em que } K_R = \frac{a_R}{r_R} \quad (2.23)$$

Se  $K_R \gg C_E^{\beta_R-1}$ , a isoterma de Radke-Prausnitz fica semelhante à Isotherma de Freundlich:

$$q_E = \frac{a_R}{K_R} C_E^{\beta_R} \quad (2.24)$$

Se  $K_R \ll C_E^{\beta_R-1}$ , a isoterma de Radke-Prausnitz se torna uma equação linear:

$$q_E = a_R C_E \quad (2.25)$$

### 2.7.6 Isotherma de Sips

Sips (1948), no estudo de um método que tornou possível calcular rigorosamente a distribuição das energias de adsorção dos sítios de uma superfície

catalisadora, propôs uma isoterma empírica que normalmente é escrita da seguinte forma:

$$q_E = \frac{K_S C_E^{\beta_S}}{1 + a_S C_E^{\beta_S}} \quad (2.26)$$

em que  $K_S$ ,  $a_S$  e  $\beta_S$  são parâmetros da Isoterma de Sips,  $K_S$  e  $a_S$  são constantes do modelo de Sips e  $\beta_S$  é o expoente do modelo de Sips. Esta isoterma também é chamada de Lagmuir-Freundlich, por apresentar contribuições dos dois modelos.

A expressão matemática que representa o modelo de isoterma de Sips pode ser obtida de forma semelhante à isoterma de Langmuir, considerando a adsorção como uma reação química. No entanto, considera-se que cada sítio ativo pode adsorver  $n$  moléculas de adsorbato (na isoterma de Langmuir considera-se que cada sítio ativo pode adsorver exatamente uma molécula). Esta reação é representada pela seguinte equação cinética:



No equilíbrio, a concentração das espécies envolvidas na reação tem a seguinte relação:

$$K = \frac{[A_n S]}{[A]^n [S]} \quad (2.28)$$

Fazendo um balanço dos sítios livres e ocupados pelo adsorbado tem-se que:

$$[S_0] = [A_n S] + [S] \quad (2.29)$$

Combinando as Equações (2.28) e (2.29), obtém-se:

$$[S] = \frac{[S_0]}{K [A]^n + 1} \quad (2.30)$$

Substituindo a Equação (2.30) na Equação (2.28), tem-se que:

$$[A_n S] = \frac{[S_0] K [A]^n}{K [A]^n + 1} \quad (2.31)$$

Devido ao limitado sucesso do modelo de Langmuir na predição do equilíbrio de misturas, muitos autores modificaram as equações pela introdução de parâmetros na forma de potência (semelhante ao modelo de Freundlich) ao numerador e ao denominador, obtendo assim a isoterma de Langmuir-Freundlich para sistemas multicomponentes. Para sistemas binários, esta isoterma é representada pelas seguintes expressões matemáticas:

$$q_{E1} = \frac{q_{Max} b_1 (C_{E1})^{k1}}{1 + b_1 (C_{E1})^{k1} + b_2 (C_{E2})^{k2}} \quad (2.32)$$

$$q_{E2} = \frac{q_{Max} b_2 (C_{E2})^{k2}}{1 + b_1 (C_{E1})^{k1} + b_2 (C_{E2})^{k2}} \quad (2.33)$$

De forma geral, para sistemas multicomponentes:

$$q_{Ei} = \frac{q_{Max} b_i (C_{Ei})^{ki}}{1 + \sum_{j=1}^n b_j (C_{Ej})^{kj}} \quad (2.34)$$

em que  $n$  é o número de componentes do sistema,  $q_{Ei}$  é a concentração de equilíbrio do componente  $i$  no adsorvente,  $C_{Ei}$  é a concentração de equilíbrio do componente  $i$  na fase fluida,  $b_i$  é a constante do componente  $i$  no modelo multicomponente de Sips e  $k_i$  é o expoente do componente  $i$  no modelo multicomponente de Sips.

### 2.7.7 Isoterma de Redlich-Peterson

De forma similar à qual a isoterma de Sips foi obtida, Redlich e Peterson (1959) propuseram uma isoterma unindo características das isotermas de Langmuir e Freundlich. A isoterma de Redlich-Peterson normalmente é representada pela seguinte equação:

$$q_E = \frac{K_{RP} C_E}{1 + a_{RP} C_E^{\beta_{RP}}} \quad (2.35)$$

em que  $K_{RP}$ ,  $a_{RP}$  e  $\beta_{RP}$  são parâmetros da isoterma de Redlich-Peterson,  $K_{RP}$  e  $a_{RP}$  são constantes do modelo de Redlich-Peterson e  $\beta_{RP}$  é o expoente do modelo de Redlich-Peterson. O parâmetro  $\beta_{RP}$  basicamente tem valores no intervalo entre 0 (zero) e 1 (um). Se  $\beta_{RP}$  for igual à unidade, a isoterma de Redlich-Peterson se reduz à isoterma de Langmuir:

$$q_E = \frac{K_{RP} C_E}{1 + a_{RP} C_E} \quad (2.36)$$

Se  $\beta_{RP}$  for igual a zero, a isoterma de Redlich-Peterson se reduz à isoterma linear:

$$q_E = \frac{K_{RP} C_E}{1 + a_{RP}} \quad (2.37)$$

Uma variação da isoterma de Langmuir-Freundlich para sistemas multicomponentes é obtida pela inserção de expoentes apenas no denominador. Para sistemas binários, esta isoterma é representada pelas seguintes expressões matemáticas:

$$q_{E1} = \frac{q_{Max} b_1 C_{E1}}{1 + b_1 (C_{E1})^{k1} + b_2 (C_{E2})^{k2}} \quad (2.38)$$

$$q_{E2} = \frac{q_{Max} b_2 C_{E2}}{1 + b_1 (C_{E1})^{k1} + b_2 (C_{E2})^{k2}} \quad (2.39)$$

De forma geral, para sistemas multicomponentes:

$$q_{Ei} = \frac{q_{Max} b_i C_{Ei}}{1 + \sum_{j=1}^n b_j (C_{Ej})^{kj}} \quad (2.40)$$

em que  $n$  é o número de componentes do sistema,  $b_i$  é a constante do componente  $i$  no modelo multicomponente de Redlich-Peterson e  $k_i$  é o expoente do componente  $i$  no modelo multicomponente de Redlich-Peterson.

### 2.7.8 Isoterma de Khan

Khan, Ataullah e Al-Haddad (1997) propuseram uma isoterma para representar os dados experimentais de adsorção de compostos aromáticos em carvão ativo. Normalmente, esta isoterma é escrita como:

$$q_E = \frac{q_{Max} b_K C_E}{(1 + b_K C_E)^{n_K}} \quad (2.41)$$

em que  $q_{Max}$ ,  $b_K$  e  $n_K$  são parâmetros da isoterma de Khan,  $q_{Max}$  é a capacidade máxima teórica de adsorção do modelo de Khan,  $b_K$  é a constante do modelo de Khan e  $n_K$  o expoente do modelo de Khan. Também nesta isoterma percebe-se a influência das isotermas de Langmuir e Freundlich.

### 2.7.9 Isoterma de Dubinin-Radushkevich

Dubinin e Radushkevich (1947) desenvolveram a seguinte isoterma levando em consideração os efeitos da estrutura porosa do adsorvente:

$$q_E = q_{DR} \exp(-K_{DR} \varepsilon^2) \quad (2.42)$$

em que  $q_{DR}$  é a constante de Dubinin-Radushkevich representando a capacidade teórica de saturação em monocamada,  $K_{DR}$  é a constante da energia de adsorção, que está relacionada com a energia de adsorção por meio da expressão

$$E = \frac{1}{\sqrt{2 K_{DR}}} \quad (2.43)$$

e  $\varepsilon$  é o potencial de Polanyi, representado por:

$$\varepsilon = R T \ln \left( 1 + \frac{1}{C_E} \right) \quad (2.44)$$

### 2.7.10 Isoterma de Frumkin

A isoterma de Frumkin (1925) foi obtida levando em consideração as interações entre as espécies adsorvidas. A isoterma de Frumkin pode ser expressa como:

$$\frac{\theta}{1-\theta} \exp(-f \theta) = K_F C_E \quad (2.45)$$

em que  $\theta$  é o grau de cobertura da superfície ( $0 \leq \theta \leq 1$ ). Substituindo  $\theta$  por sua definição

$$\theta = \frac{q_E}{q_{Max}} \quad (2.46)$$

obtém-se a seguinte equação linearizada:

$$\ln \left( \left( \frac{q_E}{q_{Max} - q_E} \right) \frac{1}{C_E} \right) = \ln(K_F) + f \frac{q_E}{q_{Max}} \quad (2.47)$$

em que  $q_{Max}$ ,  $K_F$  e  $f$  são parâmetros da isoterma de Frumkin. Sendo que  $q_{Max}$  é a capacidade teórica de saturação em monocamada,  $f$  é o coeficiente de interação entre as espécies adsorvidas e  $K_F$  é a constante de equilíbrio. Se  $f = 0$ , ou seja, não há interações entre as espécies adsorvidas, a isoterma de Frumkin se reduz à isoterma de Langmuir. Diferentemente das outras isotermas apresentadas até aqui, a isoterma de Frumkin não tem uma forma explícita para os termos de equilíbrio.

### 2.7.11 Isoterma de Flory-Huggins

A isoterma de Flory (1942) e Huggins (1942) foi proposta de modo a levar em consideração características do grau de cobertura do adsorvato na superfície do

adsorvente. A isoterma de Flory-Huggins apresenta certa semelhança com a isoterma de Frumkin:

$$\frac{\theta}{n_{FH}(1-\theta)^{n_{FH}}}\exp(-2 n_{FH} \alpha_{FH} \theta) = K_{FH} C_E \quad (2.48)$$

em que  $q_{Max}$ ,  $\alpha_{FH}$ ,  $K_{FH}$  e  $n_{FH}$  são parâmetros da isoterma de Flory-Huggins.  $\theta$  é o grau de cobertura da superfície definida pela Equação (2.46),  $K_{FH}$  é a constante de equilíbrio da isoterma de Flory-Huggins,  $n_{FH}$  é o expoente do modelo de Flory-Huggins e  $\alpha_{FH}$  é uma constante que indica a interação entre as moléculas adsorvidas. Se  $n_{FH} = 1$  a isoterma de Flory-Huggins se reduz à isoterma de Frumkin.

### 2.7.12 Isoterma de Fritz-Schluender

Fritz e Schluender (1974) propuseram uma expressão que pode ser ajustada a um grande intervalo de dados experimentais devido ao grande número de parâmetros na equação:

$$q_E = \frac{q_0 a_1 C_E^{b_1}}{1 + a_2 C_E^{b_2}} \quad (2.50)$$

em que  $q_0$ ,  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $b_1$  e  $b_2$  são parâmetros da isoterma de Fritz-Schluender,  $q_0$ ,  $a_1$  e  $a_2$ , são constantes do modelo de Fritz-Schluender e  $b_1$  e  $b_2$  são expoentes do modelo de Fritz-Schluender. Neste modelo, que é claramente uma extensão do modelo de Langmuir reunindo também características do modelo de Freundlich, tentou-se inserir um grande número de parâmetros ajustáveis e, neste processo, cometeu-se o erro de introduzir dois parâmetros na forma de um produto ( $q_0 a_1$ ) que, no caso de sistemas monocomponentes, formam um único parâmetro ajustável.

### 2.7.13 Isoterma de Marczewski-Jaroniec

Parker (1995) comparou várias isotermas utilizadas na adsorção de 1,1,2-tricloroetano de soluções aquosas. Ele reportou algumas isotermas com pequenas

mudanças do modelo de Langmuir, dentre as quais tem-se a isoterma de Marczewski-Jaroniec, também conhecida como isotema de Lagmuir-Freundlich generalizada:

$$q_E = \left( \frac{q_0 a C_E^b}{1 + a C_E^b} \right)^{\frac{1}{b}} \quad (2.51)$$

em que  $q_0$ ,  $a$ ,  $b$  e  $\nu$  são parâmetros da isoterma de Marczewski-Jaroniec,  $q_0$  e  $a$  são constantes do modelo de Marczewski-Jaroniec e  $b$  e  $\nu$  são expoentes do modelo de Marczewski-Jaroniec. Para  $\nu = b = 1$  esta isoterma se reduz à isoterma de Langmuir, para  $\nu = 1$  o modelo de Marczewski-Jaroniec se reduz à isoterma de Tóth e para  $\nu = b$  se reduz à isoterma de Sips, sendo que esta última é chamada de isoterma de Höll-Kirch pelo autor em questão.

## 2.8 EQUAÇÃO DE POISSON-BOLTZMANN

A equação de Poisson é muito utilizada para descrever o potencial elétrico de sistemas contendo cargas. Esta equação relaciona o potencial elétrico com a densidade de cargas. Em conjunto com a Equação de Poisson é necessário utilizar uma equação para modelar a distribuição de cargas. Uma opção utilizada é a distribuição de Boltzmann, que tem origem na mecânica estatística. A partir da união da equação de Poisson com a distribuição de Boltzmann tem-se a equação de Poisson-Boltzmann.

A equação de Poisson, uma equação em derivadas parciais de fundamental importância e com ampla utilidade em várias áreas de pesquisa (CARMO, 2008), é definida como:

$$\vec{\nabla}^2 \phi = f \quad (2.52)$$

em que  $\vec{\nabla}^2$  é o operador laplaciano,  $f$  e  $\phi$  são funções reais ou complexas. A equação de Poisson é apresentada em maiores detalhes no Anexo A.

No caso em estudo, a equação de Poisson relaciona o potencial elétrico ( $V$ ) com a densidade de carga ( $\rho$ ):

$$\bar{\nabla}^2 V = -\frac{\rho}{\varepsilon} \quad (2.53)$$

em que  $\varepsilon$  é a permissividade elétrica no meio.

A densidade de cargas é dada por:

$$\rho = q \left( \sum_i n_{i,+} - \sum_i n_{i,-} \right) \quad (2.54)$$

em que  $q$  é a carga do íon e  $n_{i,\pm}$  é a densidade de carga  $\pm$ . Substituindo a Equação (2.54) na Equação (2.53), tem-se:

$$\bar{\nabla}^2 V = -\frac{q}{\varepsilon} \left( \sum_i n_{i,+} - \sum_i n_{i,-} \right) \quad (2.55)$$

Nota-se na Equação (2.55) que é necessário relacionar as densidades de cargas com o potencial elétrico. Essa relação pode ser obtida através da distribuição de Boltzmann, apresentada em maiores detalhes no Anexo B. A distribuição de Boltzmann fornece a variação de propriedades de sistemas em equilíbrio em função da diferença nos estados de energia, assim, um sistema em um estado de energia qualquer pode ser relacionado com um estado de referência, baseando-se na diferença energética entre os estados:

$$\frac{N}{N_0} = e^{-(E-E_0)/(k_B T)} = e^{-\Delta E/(k_B T)} \quad (2.56)$$

em que  $N$  é o número de sistemas no estado de energia  $E$ ,  $N_0$  o número de sistemas no estado de energia de referência  $E_0$ ,  $k_B$  a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura absoluta.

Considerando  $n_0$  o estado de referência para as densidades de cargas, tem-se que:

$$n_{i,\pm} = n_{i,0} e^{-\Delta E_{i,\pm}/(k_B T)} \quad (2.57)$$

Substituindo a Equação (2.57) na Equação (2.55) tem-se a equação de Poisson-Boltzmann, expressa por:

$$\bar{\nabla}^2 V = -\frac{q}{\varepsilon} \sum_i n_{i,0} \left( e^{-\Delta E_{i,+}/(k_B T)} - e^{-\Delta E_{i,-}/(k_B T)} \right) \quad (2.58)$$

Esta é uma formulação geral da equação de Poisson-Boltzmann, da qual podem ser obtidas várias formulações particulares dependendo da geometria, condições de contorno, considerações simplificadoras e energias que influenciam na distribuição de cargas do sistema (energia potencial elétrica, potencial químico, interações de van der Waals, energia de dissociação, etc.).

## 2.9 ESTADO DA ARTE DA EQUAÇÃO DE POISSON-BOLTZMANN

Os potenciais eletrostáticos têm um papel importante em muitos processos bioquímicos e biofísicos, tais como interações de biomacromoléculas em soluções eletrolíticas, transporte de elétrons de dispositivos semicondutores, adsorção em células de cristais líquidos nemáticos, interações em sistemas coloidais entre outros sistemas contendo partículas carregadas (principalmente íons).

O entendimento completo destes processos necessita de descrição matemática correta e solução precisa da distribuição do potencial elétrico (WANG; WANG; LI, 2008). Um dos modelos mais utilizados para descrever as interações eletrostáticas é a equação de Poisson-Boltzmann (HELGADÓTTIR; GIBOU, 2011).

A distribuição de Boltzmann é o tratamento utilizado para casos ideais, ou seja, para baixas concentrações de cargas. Entretanto, quando o sistema em questão apresentar elevadas concentrações, é mais adequado tratar a modelagem com a distribuição baseada na estatística de Fermi (BARBERO; BATALIOTO; EVANGELISTA, 2001; RIBEIRO DE ALMEIDA; PEREIRA; EVANGELISTA, 2011).

O sucesso da equação de Poisson-Boltzmann é grande, devido às várias aproximações em que ela é apresentada para um grande número de sistemas (BORUKHOV; ANDELMAN; ORLAND, 2000). Novos campos de aplicação de tal equação têm surgido, como é o caso do estudo das interações proteína-proteína pelo cálculo das energias livres (MOREIRA; FERNANDES; RAMOS, 2005). A literatura sobre esta equação e suas modificações é vasta para a sua simples,

elegante e ainda muitas vezes inadequada descrição de interações eletrostáticas em uma variedade de sistemas físicos, químicos e biológicos (LIU, 2013).

Poisson-Boltzmann, é uma equação diferencial de segunda ordem, possui solução analítica em apenas um caso específico de superfície plana de área infinita (uma única superfície ou duas superfícies delimitando o sistema, separadas por uma distância muito grande) e permissividade elétrica uniforme (PAZIANOTTO, 2007). Aproximações numéricas são normalmente empregadas para resolver esta equação.

Pode-se classificar as técnicas de solução da equação de Poisson-Boltzmann em duas categorias: estratégias diretas e indiretas. A primeira categoria tem recebido a maior atenção. Muitos métodos numéricos amplamente utilizados, método das diferenças finitas, método dos elementos de contorno, método dos elementos finitos e método da equação integral, pertencem à primeira categoria. Os métodos indiretos tentam resolver explicitamente problemas matemáticos ou equações alternativas, mas as soluções são válidas apenas sob certas condições. Os resultados apresentados por um método novo são normalmente comparados com métodos previamente apresentados (QIAN; BOWEN, 1998; LU et al., 2008; CAI, et al., 2011; HELGADÓTTIR; GIBOU, 2011).

Um tratamento bem conhecido de linearização para obter a solução analítica é fazer a aproximação de Debye-Hückel, que é válida para altas temperaturas ou baixo potencial eletrostático,  $V \ll 25 \text{ mV}$  à temperatura ambiente (BARBERO; EVANGELISTA, 2006; SHAW, 1992).

Zholkovskij (2001), utilizando a equação de Poisson-Boltzmann para representar a distribuição do potencial eletrostático em uma célula de geometria esférica, aplicou um método para obter uma expressão analítica aproximada. Os resultados da expressão analítica obtida apresentaram grande concordância com os resultados da solução numérica.

Dyshlovenko (2003) propôs um método numérico de elementos finitos com adaptação da malha para resolver a equação de Poisson-Boltzmann. O procedimento de adaptação da malha é um processo iterativo, que compreende dois estágios (solução numérica com uma malha dada e a renovação da malha) que são realizados quantas vezes necessárias para obter uma solução de qualidade desejada. A renovação da malha é baseada nas informações da iteração prévia: valores de erros locais ou gradiente local da solução. O autor avaliou o desempenho do método com a solução de sistemas coloidais simples.

D'yachkov (2005) propôs soluções analíticas para equações de Poisson-Boltzmann em simetrias esféricas e axiais, os resultados foram representados em termos de logaritmos de séries de potência. Outra expressão analítica para solução da equação de Poisson-Boltzmann foi obtida por Polat e Polat (2010), no entanto, as condições utilizadas foram de placas planas, carregadas e assimétricas, em contato com uma solução eletrolítica simétrica, considerando separação infinita de forma que o potencial nas duas placas tenha o mesmo sinal.

O conceito de dupla camada elétrica refere-se à dupla camada formada nas proximidades de superfícies eletricamente carregadas. Esta consiste em uma camada de íons firmemente ligados à fase sólida dispersa (cargas fixas na superfície), chamados íons determinantes do potencial, e uma quantidade equivalente de íons carregados com carga oposta, os contra-íons, dispersos na fase fluida, próximos à interface, neutralizando esse excesso de cargas na superfície sólida. Os íons dispersos na fase fluida, que possuam a mesma carga dos íons determinantes do potencial, são chamados de co-íons. A carga da superfície influencia a distribuição dos íons em sua proximidade: os contra-íons são atraídos pela superfície e os co-íons são repelidos para longe (VOYUTSKY, 1978, apud LIMA, 2008).

As interações de dupla camada elétrica entre superfícies carregadas têm papel crucial em sistemas coloidais. A principal teoria para a dupla camada elétrica é a bem conhecida equação de Poisson-Boltzmann, que descreve a distribuição do potencial elétrico em função do espaço (ISRAELACHVILI, 1991). Segundo esta equação, as interações de dupla camada elétrica são determinadas pelas condições da superfície e da solução (ZHANG et al., 2006).

Carnie, Chan e Stankovich (1994) desenvolveram um esquema numérico para calcular as forças de dupla camada elétrica entre duas partículas coloidais esféricas, baseado na equação de Poisson-Boltzmann. Eles obtiveram resultados para esferas idênticas interagindo sob condições de potencial na superfície constante, carga constante na superfície ou equilíbrio de dissociação dos grupos ionizáveis da superfície. Os autores apresentaram também uma comparação detalhada da força entre as esferas devido à repulsão de dupla camada elétrica com várias aproximações. Uma das aproximações testadas foi a forma linearizada da equação de Poisson-Boltzmann, proposta por Carnie e Chan (1993). Também tratando da interação eletrostática entre duas esferas coloidais, mas neste caso com

esferas não idênticas, Chun e Bowen (2004) aplicaram simulação de Monte Carlo para realizar cálculos rigorosos da equação de Poisson-Boltzmann linearizada, a fim de obter a distribuição radial em sistemas coloidais concentrados.

Zhang et al. (2006) estudaram as interações de dupla camada elétrica em eletrólitos com diferentes combinações de valências dos íons. Os resultados do trabalho destes autores mostraram que as interações são similares para eletrólitos com co-íons de mesma valência e concentrações. Esta similaridade aumenta com a valência do íon e o potencial na superfície. Os autores também afirmam que os co-íons têm papel mais importante que os contra-íons na determinação do potencial de dupla camada elétrica e interações em uma solução eletrolítica, especialmente para sistemas com co-íons de alta valência e/ou altos potenciais na superfície.

Roth, Sader e Lenhoff (1998) utilizando a equação de Poisson-Boltzmann estudaram a contribuição eletrostática para a entalpia e entropia de adsorção de proteínas. Utilizaram, para isto, um modelo coloidal em que a proteína é modelada como uma esfera com uma carga pontual no centro, esta esfera interage com uma superfície adsorvente planar de carga oposta.

O tratamento eficiente e preciso das interações eletrostáticas é uma etapa crucial na análise computacional de estrutura e dinâmica molecular (WANG et al., 2013). A modelagem de interações eletrostáticas, baseadas na solução numérica da equação de Poisson-Boltzmann, tem sido amplamente utilizada em análises estruturais e funcionais de biomoléculas. Uma limitação das estratégias numéricas ocorre devido ao fato de ser conceitualmente difícil incorporar estes tipos de modelos em simulações de mecânica molecular, principalmente por causa das forças atômicas (CAI et al., 2011; JARROUDI; BRILLARD, 2013; XIAO et al., 2013).

A energia livre, as forças de interações e a distribuição de cargas em sistemas coloidais podem ser obtidas pela solução da equação de Poisson-Boltzmann. Estas informações têm papel importante no estudo da estabilidade, e das propriedades de equilíbrio e não equilíbrio de dispersões coloidais (DYSHLOVENKO, 2003).

Dobnikar et al. (2004) descreveram um método para simular a dinâmica de partículas coloidais carregadas, suspensas em um líquido contendo íons dissociados e íons de sal. O sistema simulado tem condições de baixas concentrações de sal e partículas altamente carregadas. Para descrever o sistema sob estas condições trataram os pequenos íons de sal como campos contínuos e os macro-íons coloidais

com partículas discretas. Para cada configuração espacial dos macroíons, o potencial eletrostático de todas as cargas do sistema é determinado pela solução não-linear da equação de Poisson-Boltzmann. Tendo o potencial eletrostático, as forças que agem sobre os macroíons são calculadas e usadas em uma simulação dinâmica Browniana para obter a movimentação dos macroíons.

Lima, Tavares e Biscaia Jr (2007) usaram as equações clássica e modificada de Poisson-Boltzmann, sendo que a modificada levava em conta também as interações não eletrostáticas do tipo van der Waals, para calcular as forças de interação entre partículas coloidais esféricas. Os autores obtiveram os perfis de potencial eletrostático e de concentração dos coíons e contraíons próximos a superfícies carregadas. Os cálculos foram feitos em coordenadas esféricas, considerando as interações entre os íons e ambas as superfícies. Após efetuarem os cálculos do potencial eletrostático, calcularam também as forças de dupla camada entre duas esferas carregadas. Os autores implementaram o método dos volumes finitos em várias geometrias e os resultados foram obtidos com baixo custo computacional. Para validar o método, os autores compararam os resultados numéricos da equação de Poisson-Boltzmann clássica com resultados prévios reportados na literatura. Os resultados numéricos, obtidos utilizando a equação de Poisson-Boltzmann modificada, conseguiram prever com sucesso as especificidades de forças eletrostáticas dos íons NP (não polarizável), NaCl, NaBr e NaI, comumente observados em experimentos.

Lima et al. (2008) utilizaram a equação de Poisson-Boltzmann generalizada para investigar as forças específicas de íons, obtidas experimentalmente, agindo entre bolhas de ar em soluções eletrolíticas. Os autores consideraram que o raio da bolha de ar é muito maior que a separação entre as bolhas para que assim pudessem considerar a interface ar-água como planar.

Alijó, Tavares e Biscaia Jr. (2012) apresentam os cálculos de interações de dupla camada entre placas carregadas levando em consideração o efeito do tamanho do íon em sistemas coloidais. Estes sistemas são representados por uma versão modificada da equação de Poisson-Boltzmann, incluindo interações não eletrostáticas devidas ao tamanho e a polarizabilidade de cada íon. As interações de Van der Waals e os efeitos do tamanho do íon descrevem apropriadamente as especificidades dos íons, como é observado experimentalmente em muitos sistemas coloidais.

Outra aplicação interessante da equação de Poisson é feita na modelagem de transporte de elétrons em dispositivos semicondutores. Os estados eletrônicos são ocupados de acordo com a função de distribuição dos elétrons  $f(t, \vec{x}, \vec{k})$ , que é a probabilidade de densidade de encontrar um elétron no tempo  $t$ , na posição  $\vec{x}$  e com o vetor onda  $\vec{k}$ , sendo que esta distribuição é governada pela equação de transporte de Boltzmann. O potencial eletrostático e o campo elétrico relacionado são encontrados pela solução da equação de Poisson. Assim, tem-se o sistema de equações de Boltzmann-Poisson (CERCIGNANI; GAMBA; LEVERMORE, 1997; GALLER; SCHÜRRER, 2006; CHENG et al., 2009; CHENG; GAMBA, REN, 2011).

O sistema de equações de Boltzmann-Poisson é difícil de analisar matematicamente e necessita de um tempo computacional muito alto para resolver numericamente. Portanto, é normalmente preferível substituir a equação de Boltzmann-Poisson por uma aproximação da mesma. Embora se acredite que o transporte de cargas em dispositivos semicondutores é melhor representado pelos sistemas de equações de Boltzmann-Poisson, na maioria das pesquisas recentes com respeito a transporte de partículas carregadas em dispositivos semicondutores, tem-se optado por modelos simplificados do sistema de transporte de Boltzmann-Poisson (CHENG; GAMBA, REN, 2011).

A equação de Poisson-Boltzmann é normalmente utilizada para descrever a distribuição de íons próximos a uma superfície carregada (TUINIER, 2003). Este é o caso de células de cristais líquidos nemáticos que têm sido objeto de estudo de diferentes grupos (BARBERO, ZVEZDIN, EVANGELISTA, 1999).

Barbero, Zvezdin e Evangelista (1999) utilizaram a equação de Poisson-Boltzmann para estudar a distribuição iônica em uma amostra nemática limitada por paredes planas que adsorvem íons positivos. Sua análise consiste basicamente em avaliar a dependência do potencial elétrico na superfície adsorvente e no seio do fluido, bem como o potencial químico em função da espessura da amostra.

Evangelista e Barbero (2001) estudaram o fenômeno da adsorção em uma amostra de líquido isotrópico contendo íons. Os autores removeram três simplificações, a primeira de que os íons negativos também podem ser adsorvidos, a segunda considerando assimetria na distribuição do campo elétrico e, por último que as energias de adsorção são diferentes em cada superfície adsorvente.

O problema da adsorção iônica e a sua influência na orientação molecular de uma amostra de cristal líquido nemático tem atraído a atenção devido à necessidade de prescrever a orientação do diretor (vetor unitário que descreve a direção de alinhamento de um grupo de moléculas na fase nemática) na superfície de amostras reais; isto é muito importante para aplicações práticas e também para propósitos fundamentais (IGARASHI, 2007).

Em um meio líquido cristalino há a presença de impurezas contendo íons, e, devido a forças eletroquímicas, as superfícies que limitam a amostra adsorvem um tipo de íon, surgindo assim contraíons, dando origem a uma camada difusa no meio líquido-cristalino. Conseqüentemente, existe um campo elétrico que é muito intenso nas vizinhanças da superfície, mas que decai rapidamente à medida que se afasta da superfície. A presença do campo elétrico com um forte gradiente do mesmo nas vizinhanças da superfície é a responsável pela mudança da orientação molecular. Por esta razão, este gradiente é usado para determinar a distribuição do campo elétrico na amostra de cristal líquido nemático, usando para isso o fenômeno de adsorção. Para este cálculo a equação de Poisson-Boltzmann, considerando a presença de uma energia de adsorção localizada na superfície, tem sido utilizada (IGARASHI, 2007).

Igarashi et al. (2008) consideraram a influência da energia de van der Waals no fenômeno de adsorção seletiva de íons em sistemas de cristais-liquidos nemáticos, para isto modificaram um modelo baseado na Equação de Poisson-Boltzmann proposto previamente.

Ribeiro de Almeida, Evangelista, e Barbero (2012) usaram a equação de Poisson-Boltzmann para determinar as capacitâncias de dupla camada em uma célula eletrolítica de comprimento finito. Por meio de cálculos analíticos simples, mostraram os perfís que as capacitâncias integral e diferencial apresentam em função da diferença de potencial aplicada, quando a espessura da amostra é ou ainda quando a carga na superfície adsorvente são variadas.

Martins et al. (2007) estudaram o comportamento da adsorção de uma série de fosfatidilcolinas, com cadeias de carbono saturadas de diferentes tamanhos, na interface 1,2-dicloroetano/água, com base na medida da capacitância interfacial. Um modelo teórico baseado na solução da equação de Poisson-Boltzmann fornece com sucesso os comportamentos experimentais observados para a adsorção destes fosfolipídios.

Pivovarov (2010) aplicou a Equação de Poisson-Boltzmann para simular dados de adsorção de íons metálicos bivalentes em sílica, na simulação da equação consideraram simetria planar, observando a força iônica efetiva em camada difusa.

A equação de Poisson-Boltzmann é uma ferramenta útil para o estudo da troca iônica (PIVOVAROV, 2009). Usando-a como modelo para o equilíbrio iônico, Hedström e Karnland (2011) avaliaram teoricamente o coeficiente de seletividade de Gaines-Thomas  $K_{GT}$  para troca iônica de cálcio e sódio na montmorilonita de Wyoming. A equação de Poisson-Boltzmann foi resolvida para duas superfícies paralelas, carregadas em contato com uma solução de NaCl/CaCl<sub>2</sub>. As previsões foram comparadas com dados experimentais, geralmente apresentando boa concordância.

Mafra et al. (2010) propuseram uma isoterma de adsorção seletiva em líquido isotrópico considerando uma energia de adsorção localizada na superfície adsorvente. Baseadas na equação de Poisson-Boltzmann, as equações que governam o fenômeno de adsorção foram obtidas pela equação da conservação da quantidade de íons em uma região próxima à interface de adsorção, a distribuição do campo elétrico na amostra e o comportamento do potencial químico. A isoterma consiste de uma equação que relaciona a concentração do íon no adsorvente com os potenciais elétricos e o potencial químico e mais três equações que podem ser interpretadas como equações de restrição. O modelo de Mafra et al. (2010) possui quatro parâmetros ajustáveis. A isoterma foi testada com dados de biossorção dos íons cobre e cromo, mostrando boa representação dos dados experimentais.

O único modelo disponível na literatura que utiliza a equação de Poisson-Boltzmann, visando a representação de isotermas de equilíbrio de adsorção de íons, é resultado do trabalho de Mafra et al. (2010), produto dos esforços do grupo de pesquisa liderado pelos Professores Dr. Luiz Roberto Evangelista (DFI-UEM) e Lúcio Cardozo Filho (DEQ-UEM). Grupo de pesquisa que também é responsável pelo desenvolvimento deste trabalho.

O modelo de Mafra et al. (2010) ainda não foi trabalhado suficientemente no sentido de fornecer um equacionamento que relacione apenas as concentrações de equilíbrio do adsorvato nas fases fluída e sólida, gerando assim uma isoterma com parâmetros ajustáveis com significado físico. O trabalho de Mafra et al. (2010) evoluiu bastante neste sentido, no entanto, ainda faltam passos importantes a serem

dados, e neste trabalho caminhar-se-á neste sentido. O primeiro passo será a obtenção de uma isoterma monocomponente baseada na teoria de Poisson-Boltzmann e o passo seguinte será expandir este modelo para sistemas binários. O trabalho de Mafra et al. (2010) será apresentado com mais detalhes posteriormente no tópico 3.1.2, visto que, este faz parte da base do trabalho aqui apresentado.

### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Este capítulo apresenta o desdobramento da equação de Poisson-Boltzmann para aplicá-la na representação de isotermas de adsorção de íons. A seção 3.1 trata do modelo de isoterma de adsorção de íons utilizando a equação de Poisson-Boltzmann, apresentando inicialmente a forma que a equação de é utilizada para representar a adsorção de íons em células de cristais líquidos, em seguida é apresenado o trabalho de Mafra et al. (2010), para só então apresentar em detalhes o modelo monocomponente proposto neste trabalho. Ainda na seção 3.1 é discutida a forma de solução das equações que governam o modelo proposto, além de apresentar como ficaria tal modelo se aplicada uma modelagem mais simples (aproximação de Debye-Hückel). Por fim, a seção 3.2 descreve a extensão do modelo monocompoente de adsorção para sistemas binários.

#### 3.1 MODELO DE ADSORÇÃO DE ÍONS PARA SISTEMAS MONOCOMPONENTES

O modelo utilizado é uma adaptação inspirada em uma modelagem do fenômeno de adsorção seletiva em cristais líquidos, que tem base na equação de Poisson-Boltzmann (BARBERO; ZVEZDIN; EVANGELISTA, 1999; EVANGELISTA; BARBERO, 2001; BARBERO; EVANGELISTA, 2006).

Mafra et al. (2010) adaptou este modelo baseado na equação de Poisson-Boltzmann para a representação de dados experimentais de equilíbrio de biossorção na forma de isotermas. O mesmo contém algumas características que não são comuns às isotermas encontradas na literatura, por isso precisa ser aprimorado.

Como citado, há algumas variações para a equação de Poisson-Boltzmann. Quando se trabalha com baixas concentrações, é possível utilizar a simplificação de Debye-Hückel. Essa formulação também será apresentada neste trabalho.

### 3.1.1 Equação de Poisson-Boltzmann aplicada ao fenômeno de adsorção em células de cristais líquidos

A equação de Poisson-Boltzmann aplicada à adsorção foi desenvolvida originalmente para um líquido isotrópico, mas sob certas condições pode ser aplicada aos cristais líquidos. A teoria aborda o problema da adsorção iônica com particular atenção na influência do fenômeno de adsorção na orientação molecular de um líquido cristalino (FREIRE, 2008).

Cristais líquidos nemáticos são materiais orgânicos formados por moléculas anisotrópicas. Sabe-se que as moléculas têm características, localmente, dipolares ou até mesmo quadrupolares, podendo ser facilmente modificadas por um campo elétrico, que é o princípio básico usado na tecnologia empregada na fabricação de displays. Normalmente, os cristais líquidos nemáticos contêm íons e é importante saber como a presença destes íons modifica as propriedades da amostra quando submetida a uma diferença de potencial elétrica externa, seja ela contínua ou alternada. De fato, um cristal líquido nemático que contenha íons pode ser considerado um eletrólito, pois um eletrólito é toda substância que, dissociada ou ionizada, dá origem a íons positivos e íons negativos, pela adição de um solvente ou por aquecimento. Logo, uma solução que contém os íons livres derivados do eletrólito é chamada de solução eletrolítica (FREIRE, 2008).

Neste modelo de adsorção em células de cristais líquidos o sistema é composto por duas superfícies planas adsorventes, carregadas e paralelas, separadas a uma distância  $d$ , como ilustrado na Figura 3.1, e contendo entre as mesmas um meio fluido de permissividade dielétrica  $\varepsilon$  (nesta aplicação, este é um sistema líquido-cristalino na fase nemática). Assim, a modelagem do sistema usa coordenadas cartesianas e considera-se que há variações das propriedades em apenas uma direção ( $z$ ).

O modelo prevê que a carga imposta às superfícies provoca primeiramente a dissociação ( $\Delta = E_{atv}/k_B T$ ) das impurezas presentes no meio fluido. Uma vez dissociados, os íons são atraídos ou repelidos pela superfície. Esta interação é resultado do próprio potencial elétrico. O íon que consegue, devido à atração eletrostática, chegar à interface superfície-fluido deve vencer a energia necessária

para que a adsorção ocorra ( $A = E_{ads}/k_B T$ ). O deslocamento dos íons depende não somente do potencial elétrico, mas também do potencial químico ( $\mu$ ).

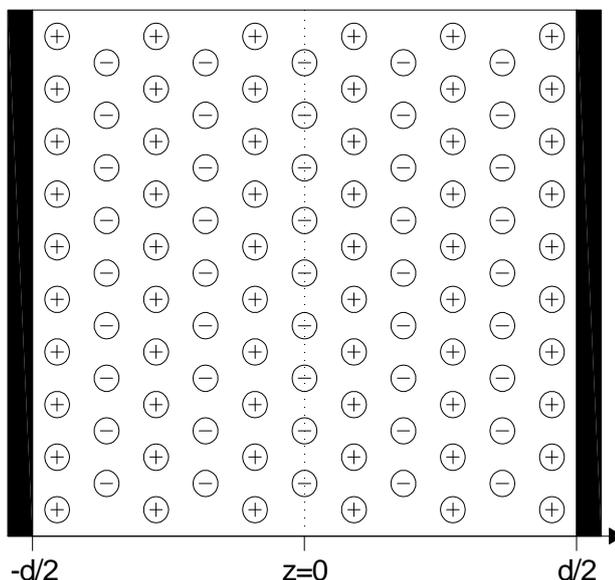


Figura 3.1 – Representação esquemática de uma célula eletrolítica.

Tomando-se como referência o centro da amostra ( $z = 0$ ), onde a densidade volumétrica de partículas neutras em uma amostra infinita é  $n_0$ , para um íon em uma posição  $z$ , tem-se diferenças de energia relacionadas à dissociação, transporte de massa e potencial elétrico:

$$n_{\pm}(z) = n_0 e^{\mu - \Delta \mp \psi(z)} \quad (3.1)$$

em que  $n_{\pm}(z)$  é densidade volumétrica de íons  $\pm$  em solução na posição  $z$ ,  $\mu$  é o potencial químico,  $\Delta$  é a energia relacionada à dissociação das partículas neutras e  $\psi(z)$  é a energia eletrostática da carga  $q$  na posição  $z$  (ou potencial elétrico), definida por:

$$\psi(z) = \frac{qV(z)}{k_B T} \quad (3.2)$$

Nota-se que por conveniência as energias são utilizadas em unidades de  $k_B T$ , ou seja,  $\mu/k_B T \rightarrow \mu$ ,  $\Delta/k_B T \rightarrow \Delta$  e  $qV(z)/k_B T \rightarrow \psi(z)$ .

O íon localizado em  $z = \pm d/2$  não necessariamente está adsorvido. Portanto, para os íons que efetivamente sofrem a adsorção (considera-se que

apenas os íons positivos são adsorvidos), utiliza-se novamente a distribuição de Boltzmann. Para isso, considera-se as diferenças de energia na interface entre os íons adsorvidos e os não adsorvidos. A equação que representa esta distribuição é bastante similar àquela para o meio fluido, sendo que, neste caso não há a energia de dissociação, mas em seu lugar, há a energia relacionada à adsorção,

$$n_s = N e^{\mu - A - \psi_s} \quad (3.3)$$

em que  $n_s$  é a densidade de íons por unidade de área na superfície,  $N$  o número de sítios por unidade de área,  $A$  a energia necessária para que a adsorção ocorra e  $\psi_s$  a energia potencial eletrostática na superfície.

Em estado estacionário, o potencial elétrico e a distribuição de cargas estão conectados pela equação de Poisson, obtida pela substituição da Equação (3.1) na Equação (2.55) e considerando uma única dimensão em coordenadas cartesianas:

$$\frac{d^2V(z)}{dz^2} = -\frac{n_0 q e^{\mu - \Delta}}{\varepsilon} \left[ e^{-\psi(z)} - e^{\psi(z)} \right] \quad (3.4)$$

Rearranjando-se a Equação (3.4), tem-se:

$$\frac{d^2\psi}{dz^2} = \frac{e^{\mu - \Delta}}{L^2} \sinh[\psi(z)] \quad (3.5)$$

em que  $L$  é o comprimento intrínseco do problema, definido por:

$$L^2 = \left( \frac{\varepsilon k_B T}{2 n_0 q^2} \right) \quad (3.6)$$

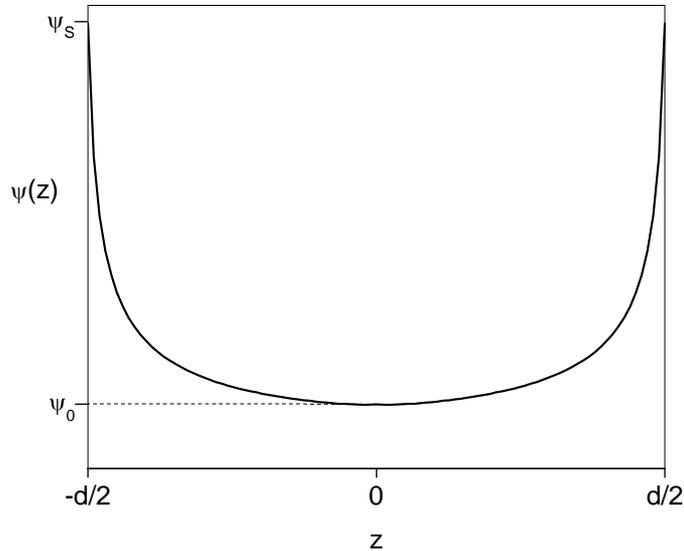
Assim, tem-se uma equação diferencial de segunda ordem, portanto, são necessárias duas condições de contorno para resolvê-la, a saber:

$$\psi(z=0) = \psi_0 \quad (3.7)$$

$$\left( \frac{d\psi}{dz} \right)_{z=0} = 0 \quad (3.8)$$

em que  $\psi_0$  é a energia potencial eletrostática em  $z=0$ .

Para facilitar o entendimento de tais condições de contorno, é apresentado na Figura 3.2 o perfil de potencial elétrico em função da posição.



**Figura 3.2 – Potencial elétrico em função da posição: célula de cristal líquido.**

As condições de contorno acima citadas podem ser utilizadas para resolver numericamente a Equação (3.5), forma diferencial da equação de Poisson-Boltzmann para este sistema, ou podem ser utilizadas para obter a forma integral da mesma equação. Integrando-se a Equação (3.5) uma vez obtém-se:

$$\frac{d\psi}{dz} = \pm \frac{\sqrt{2} e^{(\mu-\Delta)/2}}{L} \sqrt{\cosh(\psi) - \cosh(\psi_0)} \quad (3.9)$$

Integrando-se a Equação (3.9), tem-se:

$$\int_{\psi_0}^{\psi_s} \frac{d\psi}{\sqrt{\cosh(\psi) - \cosh(\psi_0)}} = \frac{\sqrt{2} d e^{(\mu-\Delta)/2}}{2L} \quad (3.10)$$

Tem-se um modelo com três incógnitas a serem calculadas ( $\mu$ ,  $\psi_0$  e  $\psi_s$ ), portanto, são necessárias mais duas equações. Uma dessas equações pode ser obtida pela conservação do número de partículas. Para entender esta equação, é necessário ter em mente que parte das partículas neutras presentes inicialmente no meio se dissolvem em íons positivos (cátions) e negativos (ânions), e parte dos íons positivos dissolvidos são adsorvidos. Assim, a equação de conservação do número de partículas na célula, é expressa por:

$$\frac{N_+ + N_-}{2} + N_B + \frac{2n_s}{2} = n_0 d \quad (3.11)$$

em que  $N_{\pm}$  é a quantidade de íons  $\pm$ , por unidade de área, presentes no meio,  $N_B$  a quantidade de partículas, por unidade de área, não dissociadas,  $n_s$  a quantidade de íons adsorvidos, por unidade de área, em cada superfície e  $n_0 d$  a quantidade inicial de partículas por unidade de área.  $N_{\pm}$  e  $N_B$  são definidos respectivamente por:

$$N_{\pm} = \int_{-d/2}^{d/2} n_{\pm}(z) dz \quad (3.12)$$

$$N_B = \int_{-d/2}^{d/2} n_b(z) dz = n_b d = n_0 e^{\mu} d \quad (3.13)$$

Substituindo  $N_{\pm}$ ,  $N_B$  e  $n_s$  na equação da conservação do número de partículas e rearranjando, tem-se:

$$\frac{e^{\mu-\Delta}}{d} \int_{-d/2}^{d/2} \cosh(\psi) dz + e^{\mu} + \frac{N}{n_0 d} e^{\mu-A-\psi_s} = 1 \quad (3.14)$$

A outra equação desta formulação é obtida pela definição do campo elétrico nas superfícies adsorventes:

$$E\left(z = \pm \frac{d}{2}\right) = -\frac{k_B T}{q} \left(\frac{d\psi}{dz}\right)_{z=\pm d/2} = \mp \frac{q n_s}{\varepsilon} \quad (3.15)$$

Avaliando-se a Equação (3.9) em  $z = \pm d/2$ , tem-se:

$$\left(\frac{d\psi}{dz}\right)_{z=\pm d/2} = \pm \frac{\sqrt{2} e^{(\mu-\Delta)/2}}{L} \sqrt{\cosh(\psi_s) - \cosh(\psi_0)} \quad (3.16)$$

Substituindo as Equações (3.3) e (3.15) em (3.16), e rearranjando-as, tem-se:

$$e^{\mu} = 8 e^{-\Delta+2(A+\psi_s)} \left(\frac{n_0 L}{N}\right)^2 [\cosh(\psi_s) - \cosh(\psi_0)] \quad (3.17)$$

O problema é governado pelas Equações (3.10), (3.14) e (3.17) que conectam  $\mu$ ,  $\psi_0$  e  $\psi_s$ .

No Apêndice III é apresentado um estudo em torno de um modelo um pouco mais complexo que o apresentado neste tópico. Nele consideram-se paredes com propriedades adsorventes diferentes e energia de adsorção delocalizada. São apresentados alguns resultados envolvendo a relação dos potenciais elétricos e químico com a distância entre as superfícies adsorventes, energia de dissociação e energia de adsorção delocalizada.

### 3.1.2 Modelo de isoterma de biossorção de Mafra et al. (2010)

Este modelo, proposto por Mafra et al. (2010), tem como inspiração modelagens que utilizam a equação de Poisson-Boltzmann para descrever o fenômeno de adsorção em células de cristais líquidos nemáticos, para superfícies não carregadas. O modelo foi testado utilizando dados de equilíbrio de biossorção. No desenvolvimento deste modelo foram consideradas as seguintes hipóteses:

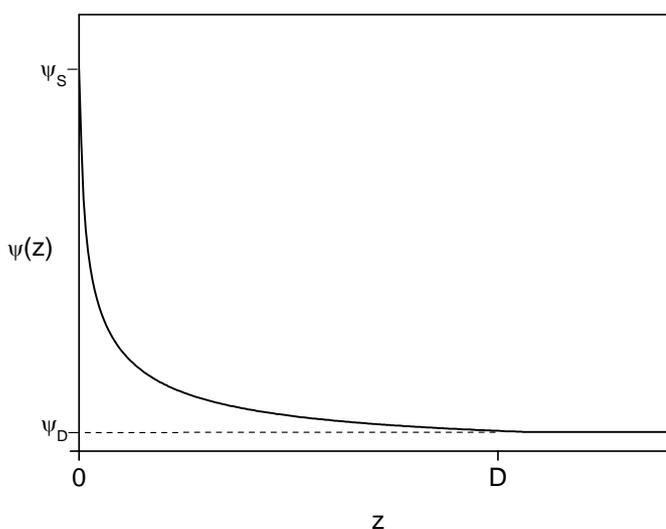
- Os sais se dissociam completamente. A dissociação, neste caso, não é um fenômeno induzido pela superfície carregada. Portanto, não há energia de dissociação envolvida ( $\Delta = 0$ );
- É considerada a existência de uma única superfície posicionada em  $z = 0$ , desta forma, devido às características do processo de biossorção, o modelo fica mais adequada ao sistema. Existe, portanto, uma região próxima à superfície ( $0 \leq z < D$ ), onde o potencial elétrico ( $\psi$ ) é função da posição, seguida de uma região ( $z \geq D$ ), na qual o potencial elétrico é constante ( $\psi = \psi_D$ ), como ilustrado na Figura 3.3.

Como cada modelo foi desenvolvido para descrever processos distintos, existem diferenças conceituais entre eles. A primeira diferença a ser listada é que no modelo para cristais líquidos trabalha-se com quantidade de matéria em números absolutos e, no modelo de Mafra et al. (2010), com número de mols de quantidade de matéria. Assim, para representar a concentração dos íons  $\pm$  na fase fluida ( $C_{\pm}$ ) tem-se como referência, para a distribuição de Boltzmann, a concentração inicial de moléculas neutras na fase fluida ( $C_0$ ):

$$C_{\pm} = C_0 e^{\mu \mp \psi(z)} \quad (3.18)$$

em que

$$\psi(z) = \frac{qV(z)}{RT} \quad (3.19)$$



**Figura 3.3 – Potencial elétrico em função da posição: adsorção de íons.**

A equação que representa a quantidade de íons adsorvidos é dada por:

$$n_s = N e^{\mu - A - \psi_s} \quad (3.20)$$

A Equação (3.20) nada mais é que a distribuição de Boltzmann com as diferenças energéticas entre os estados em que o íon está adsorvido e o outro em que o íon está localizado em  $z = 0$ , mas não está adsorvido.

A equação de Poisson-Boltzmann para este sistema é obtida de forma semelhante à Equação (3.5), sendo expressa por:

$$\frac{d^2\psi}{dz^2} = \frac{e^\mu}{L^2} \sinh(\psi) \quad (3.21)$$

em que

$$L^2 = \frac{\varepsilon RT}{2C_0 q^2} \quad (3.22)$$

As duas condições de contorno utilizadas para resolver a Equação (3.21), são:

$$\psi(z = D) = \psi_D \quad (3.23)$$

$$\left( \frac{d\psi}{dz} \right)_{z=D} = 0 \quad (3.24)$$

Integrando-se a Equação (3.21), obtém-se:

$$\frac{d\psi}{dz} = \pm \frac{\sqrt{2} e^{\mu/2}}{L} \sqrt{\cosh(\psi) - \cosh(\psi_D)} \quad (3.25)$$

Integrando-se a Equação (3.25), tem-se:

$$\int_{\psi_D}^{\psi_S} \frac{d\psi}{\sqrt{\cosh(\psi) - \cosh(\psi_D)}} = \frac{\sqrt{2} D e^{\mu/2}}{L} \quad (3.26)$$

Para o modelo de Mafra et al. (2010), a equação da conservação da quantidade de íons no sistema é um pouco diferente. Isso ocorre por não apresentar o termo  $N_B$  (devido à dissociação total do sal), e pela presença de apenas uma superfície adsorvente:

$$\frac{N_+ + N_-}{2} + \frac{n_s A_s^T}{2} = C_0 V \quad (3.27)$$

em que  $A_s^T$  é a área superficial total do adsorvente ( $dm^2$ ),  $C_0$  é a concentração inicial das moléculas neutras na fase fluida ( $meq/dm^3$ ),  $V$  é o volume total da fase fluida ( $dm^3$ ), e  $N_{\pm}$  é o número total de íons  $\pm$  em solução ( $meq$ ), definido por:

$$N_{\pm} = A_s^T \int_0^D C_{\pm}(z) dz + C_E V - C_E D A_s^T \quad (3.28)$$

em que  $C_E$  é a concentração de equilíbrio na fase fluida, medida em ( $meq/dm^3$ ).

Fazendo as substituições e rearranjos matemáticos, a equação da conservação da quantidade de íons pode ser representada pela seguinte expressão:

$$e^{\mu} \left\{ A_S^T C_E \int_0^D \cosh[\psi(z)] dz + \frac{A_S^T N e^{-A-\psi_s}}{2} \right\} = (C_0 - C_E) V + C_E D A_S^T \quad (3.29)$$

Do campo elétrico na superfície adsorvente, tem-se que:

$$E(z=0) = -\frac{RT}{q} \left( \frac{d\psi}{dz} \right)_{z=0} = \frac{q n_s}{\varepsilon} \quad (3.30)$$

Avaliando-se a Equação (3.25) em  $z=0$ , tem-se:

$$\left( \frac{d\psi}{dz} \right)_{z=0} = -\frac{\sqrt{2} e^{\mu/2}}{L} \sqrt{\cosh(\psi_s) - \cosh(\psi_D)} \quad (3.31)$$

Substituindo a Equação (3.31) na Equação (3.30), e rearranjando-a, tem-se:

$$e^{\mu} = 8 \left( \frac{C_0 L}{N} \right)^2 [\cosh(\psi_s) - \cosh(\psi_D)] e^{2(A+\psi_s)} \quad (3.32)$$

As equações fundamentais do modelo, que relacionam  $\mu$ ,  $\psi_D$  e  $\psi_s$ , são (3.26), (3.29) e (3.32).

A isoterma propriamente dita, ou seja, uma equação que relacione  $q_E$  com  $C_E$  e  $C_0$ , pode ser obtida a partir da Equação (3.20), reescrevendo-a em termos específicos, de forma que  $n_s$  e  $N$  tenham unidades de  $(meq/dm^2)$ , obtendo:

$$\frac{m_s q_E}{\kappa A_S^T} = N e^{\mu-A-\psi_s} \quad (3.33)$$

em que  $\kappa$  é o número de cargas elementares do íon e  $m_s$  é a massa de adsorvente ( $g_{ads}$ ).

No modelo de Mafra et al. (2010) a concentração inicial  $C_0$  e a concentração de equilíbrio  $C_E$  devem ser determinadas experimentalmente. Por outro lado  $\mu$ ,  $\psi_D$  e  $\psi_s$  são variáveis dependentes. Os parâmetros ajustáveis são quatro: a energia de adsorção ( $A$ ), o número de sítios ativos por unidade de área ( $N$ ), a área superficial total do adsorvente ( $A_S^T$ ) e a espessura da região interfacial ( $D$ ).

### 3.1.3 Modelo de isoterma de adsorção de íons em sistemas monocomponentes utilizando a equação de Poisson-Boltzmann

As isotermas de sorção tradicionais são funções matemáticas que relacionam apenas as concentrações de equilíbrio, portanto, é conveniente fazer uma modificação no modelo de Mafra et al. (2010) para que os termos  $C_0$ ,  $m_s$  e  $V$  deixem de fazer parte do seu equacionamento. Esta adaptação torna o referido modelo uma representação do equilíbrio em qualquer sistema, independentemente das condições iniciais e das quantidades absolutas do mesmo.

Para proceder com esta modificação, consideraram-se algumas adaptações ao longo do desenvolvimento do modelo. Para que fosse possível eliminar o termo  $m_s$  das equações que governam o modelo, foi usada área superficial por massa de adsorvente ( $A_s$ ) em substituição à área superficial total. Para eliminarmos o termo  $C_0 V$  da equação da conservação da quantidade de partículas utilizou-se a Equação (2.4).

Conforme citado anteriormente, a distribuição de Boltzmann fornece uma relação de densidades de carga para dois estados de energia em equilíbrio, portanto, o estado de referência mais adequado para ela é a concentração de equilíbrio no seio da fase líquida:

$$C_{\pm} = C_E e^{\mu \mp \psi(z)} \quad (3.34)$$

em que

$$\psi(z) = \frac{qV(z)}{RT} \quad (3.35)$$

A equação que representa a quantidade de íons adsorvidos não sofre alteração:

$$n_s = N e^{\mu - A - \psi_s} \quad (3.36)$$

Assim, neste modelo a equação de Poisson-Boltzmann é representada por:

$$\frac{d^2\psi}{dz^2} = \frac{e^\mu}{L^2} \sinh(\psi) \quad (3.37)$$

em que

$$L^2 = \frac{\varepsilon RT}{2 C_E q^2} \quad (3.38)$$

O modelo proposto por Mafra et al. (2010) usa as condições de contorno apresentadas nas Equações (3.23) e (3.24). No entanto, para grandes distâncias da superfície adsorvente, o potencial elétrico tende a ser nulo (BARBERO; EVANGELISTA, 2006). Assim, torna-se necessário testar dois conjuntos de condições de contorno, um formado pelas Equações (3.23) e (3.24), e outro formado pelas Equações (3.24) e (3.39), visando analisar sua influência sobre o equacionamento e, principalmente, sobre os resultados obtidos.

$$\psi(z = D) = 0 \quad (3.39)$$

Utilizando como condições de contorno as Equações (3.23) e (3.24), para integrar a Equação (3.37), tem-se:

$$\frac{d\psi}{dz} = -\frac{\sqrt{2} e^{\mu/2}}{L} \sqrt{\cosh(\psi) - \cosh(\psi_D)} \quad (3.40)$$

Integrando-se a Equação (3.40), tem-se:

$$\int_{\psi_D}^{\psi_S} \frac{d\psi}{\sqrt{\cosh(\psi) - \cosh(\psi_D)}} = \frac{\sqrt{2} D e^{\mu/2}}{L} \quad (3.41)$$

A equação de conservação da quantidade de íons no sistema é dada por:

$$\frac{N_+ + N_-}{2} + \frac{n_s A_s m_s}{2} = C_0 V \quad (3.42)$$

em que  $N_{\pm}$  é a quantidade total de íons  $\pm$  em solução, representadas por:

$$N_{\pm} = m_s A_s \int_0^D C_{\pm}(z) dz + C_E V - C_E D A_s m_s \quad (3.43)$$

Substituindo as Equações (2.4), (3.36) e (3.43) na Equação (3.42), obtém-se:

$$\frac{\sqrt{2} C_E L e^{\mu/2}}{2} \int_{\psi_D}^{\psi_S} \frac{\cosh(\psi)}{\sqrt{\cosh(\psi) - \cosh(\psi_D)}} d\psi - \frac{N e^{\mu-A-\psi_S}}{2} = C_E D \quad (3.44)$$

Do campo elétrico na superfície adsorvente, tem-se que:

$$E(z=0) = -\frac{RT}{q} \left( \frac{d\psi}{dz} \right)_{z=0} = \frac{q n_s}{\varepsilon} \quad (3.45)$$

Avaliando-se a Equação (3.40) em  $z=0$ , obtém-se:

$$\left( \frac{d\psi}{dz} \right)_{z=0} = -\frac{\sqrt{2} e^{\mu/2}}{L} \sqrt{\cosh(\psi_S) - \cosh(\psi_D)} \quad (3.46)$$

Substituindo as Equações (3.36) e (3.46) na Equação (3.45), obtém-se:

$$e^\mu = 8 \left( \frac{C_E L}{N} \right)^2 [\cosh(\psi_S) - \cosh(\psi_D)] e^{2(A+\psi_S)} \quad (3.47)$$

Com as modificações citadas no início deste tópico a equação que relaciona  $q_E$  com  $C_E$  passa a ser representada pela seguinte expressão matemática:

$$q_E = A_s N e^{\mu-A-\psi_S} \quad (3.48)$$

em que  $A_s$  é a área superficial do adsorvente ( $dm^2/g_{ads}$ ) e  $q_E$  é a concentração de equilíbrio na fase sólida ( $meq/g_{ads}$ ).

Para o segundo conjunto de condições de contorno, formado pelas Equações (3.24) e (3.39), a isoterma dada pela Equação (3.48) continua válida. Mudam apenas as equações obtidas a partir da equação de Poisson-Boltzmann, e da conservação da quantidade de íons no sistema e campo elétrico na superfície adsorvente, que são respectivamente:

$$\psi(z) = \ln \left( \frac{1 + \gamma e^{-\lambda z}}{1 - \gamma e^{-\lambda z}} \right)^2 \quad (3.49)$$

$$e^\mu \left( \int_0^D \cosh[\psi(z)] dz - \frac{N e^{-A-\psi_S}}{2 C_E} \right) = D \quad (3.50)$$

$$\psi_s = 2 \sinh^{-1}(\Lambda) = 2 \ln\left(\Lambda + \sqrt{1 + \Lambda^2}\right) \quad (3.51)$$

em que

$$\gamma = \tanh(\psi_s/4) \quad (3.52)$$

$$\lambda = \frac{e^{\mu/2}}{L} \quad (3.53)$$

$$\Lambda = \frac{N e^{\mu/2 - A - \psi_s}}{4 C_E L} \quad (3.54)$$

$$\cosh[\psi(z)] = 1 + \frac{8 \gamma^2 e^{-2\lambda z}}{(1 - \gamma^2 e^{-2\lambda z})^2} \quad (3.55)$$

$$\int_0^D \cosh[\psi(z)] dz = D + \frac{4}{\lambda} \left[ \frac{\gamma^2 (1 - e^{-2\lambda D})}{(1 - \gamma^2)(1 - \gamma^2 e^{-2\lambda D})} \right] \quad (3.56)$$

### 3.1.4 Resolução do modelo

No modelo proposto neste trabalho, a concentração de equilíbrio na fase fluída  $C_E$  deve ser determinada experimentalmente. Para cada valor de  $C_E$  são calculados os valores de  $\mu$ ,  $\psi_D$  e  $\psi_s$  para que o valor de  $q_E$  possa ser calculado utilizando a Equação (3.48). A princípio, são quatro parâmetros ajustáveis do modelo: a energia de adsorção ( $A$ ), o número de sítios ativos por unidade de área ( $N$ ), a área superficial do adsorvente ( $A_s$ ) e a espessura da região interfacial ( $D$ ). Entretanto, no capítulo 4 é apresentada uma análise da influência de cada um deles com o objetivo de diminuir este número de parâmetros ajustáveis.

A grande maioria das isotermas disponíveis na literatura é explícita, ou seja, dado o valor de  $C_E$ , o valor de  $q_E$  é obtido por um cálculo simples e de forma direta. Porém, no modelo de isoterma de Poisson-Boltzmann o cálculo de  $q_E$  não é tão

simples, ou seja, dado o valor de  $C_E$  é necessário a solução de um conjunto de equações não lineares para que sejam obtidos os valores de  $\mu$  e  $\psi_S$ , para que estes valores sejam aplicados na Equação (3.48), a fim de calcular o valor de  $q_E$ .

Para o conjunto de equações utilizado no cálculo de  $\mu$  e  $\psi_S$  tem-se duas possibilidades no modelo em estudo, ambas baseadas nas condições de contorno, em que ou  $\psi_D = 0$  ou  $\psi_D \neq 0$ . No caso em que  $\psi_D = 0$ , tem-se um conjunto contendo duas equações não lineares, representadas pelas Equações (3.50) e (3.51), nas quais as incógnitas obviamente são  $\mu$  e  $\psi_S$ . Já para o caso em que  $\psi_D \neq 0$  tem-se um conjunto com três equações não lineares, pois nesta modelagem, além dos termos  $\mu$  e  $\psi_S$ , aparece uma terceira incógnita ( $\psi_D$ ). O conjunto de equações não lineares é resolvido utilizando o método de Broyden (1965), o qual é uma adaptação do método de Newton com controle do passo para evitar a divergência.

Nas equações do modelo em que  $\psi_D \neq 0$  existem duas integrais, que apresentam singularidades, não possuem solução analítica e a solução numérica das mesmas não é simples. No Apêndice I é apresentada a ênfase dada ao procedimento adotado para resolução destas integrais.

Outra forma de solução, que será estudada para os dois diferentes conjuntos de condições de contorno, é a solução numérica da equação de Poisson-Boltzmann em sua forma diferencial, utilizando diferenças finitas para discretização do potencial elétrico em relação à coordenada  $z$ . Esta forma de solução é apresentada em detalhes no Apêndice II.

### 3.1.5 Aproximação de Debye-Hückel

Para valores baixos de potenciais elétricos a aproximação de Debye-Hückel é válida. Esta aproximação consiste na linearização do lado direito da equação de Poisson-Boltzmann (BARBERO; EVANGELISTA, 2006):

$$\frac{d^2\psi}{dz^2} = \frac{e^\mu}{L^2} \psi \quad (3.57)$$

Utilizando-se das condições de contorno, representadas pelas Equações (3.23) e (3.24), obtém-se:

$$\ln\left(\frac{\psi_S + \sqrt{\psi_S^2 - \psi_D^2}}{\psi_D}\right) = \frac{D e^{\mu/2}}{L} \quad (3.58)$$

$$C_E L e^{\mu/2} \ln\left(\frac{\psi_S + \sqrt{\psi_S^2 - \psi_D^2}}{\psi_D}\right) - \frac{N e^{\mu-A-\psi_S}}{2} = C_E D \quad (3.59)$$

$$e^\mu = 4 \left(\frac{C_E L}{N}\right)^2 (\psi_S^2 - \psi_D^2) e^{2(A+\psi_S)} \quad (3.60)$$

E utilizando-se as condições de contorno, representadas pelas Equações (3.24) e (3.39), obtém-se:

$$\psi = \psi_S e^{-\lambda z} \quad (3.61)$$

$$C_E D (e^\mu - 1) = \frac{N e^{\mu-A-\psi_S}}{2} \quad (3.62)$$

$$2 C_E L \psi_S = N e^{\mu/2-A-\psi_S} \quad (3.63)$$

em que  $\lambda$  é definido pela Equação (3.53).

Estas duas últimas formulações são bastante atrativas por apresentarem solução analítica de suas integrais e equacionamento bastante simples e, por isso, também serão estudadas na aplicação como isotermas de adsorção. Assim como citado no item 3.1.4 o conjunto de equações não lineares, em cada um dos modelos que usa a aproximação de Debye-Hückel, é resolvido utilizando o método de Broyden (1965).

### 3.2 MODELO DE SORÇÃO DE ÍONS PARA SISTEMAS BINÁRIOS

Será apresentada nesta seção a proposta de extensão do modelo monocomponente de isoterma de adsorção aos sistemas binários. Para formulação deste modelo foram consideradas as seguintes hipóteses:

- por se trabalhar com cargas elementares o potencial elétrico é o mesmo para todos os componentes, pois o trabalho para deslocar uma determinada carga é o mesmo para qualquer íon ( $\psi_i(z) = \psi_j(z) = \psi(z)$ );
- por se tratar de íons diferentes, terão potencial químico e energia de adsorção diferentes ( $\mu_i \neq \mu_j$  e  $A_i \neq A_j$ ).

Tomadas estas considerações a distribuição de Boltzmann, apresentada na Equação (3.34), extendida para sistemas binários é expressa por:

$$C_{\pm,i}(z) = C_{Ei} e^{\mu_i \mp \psi(z)} \quad (3.64)$$

Por se tratar de cargas elementares tem-se que:

$$\psi_i(z) = \frac{q_i V(z)}{RT} = \frac{qV(z)}{RT} \quad (3.65)$$

Para os íons que efetivamente sofrem a adsorção, tem-se :

$$n_{Si} = N e^{\mu_i - A_i - \psi_s} \quad (3.66)$$

Logo, a equação de Poisson-Boltzmann para sistemas binários é obtida pela substituição da Equação (3.64) na Equação (2.55) e considerando apenas uma dimensão em coordenadas cartesianas:

$$\frac{d^2\psi(z)}{dz^2} = \frac{1}{L^2} \left[ \frac{\sum_i C_{Ei} e^{\mu_i}}{\sum_i C_{Ei}} \right] \sinh(\psi) \quad (3.67)$$

em que

$$L^2 = \left( \frac{\varepsilon RT}{2q^2 \sum_i C_{Ei}} \right) \quad (3.68)$$

Fazendo a primeira integração da Equação (3.67), utilizando as condições de contorno representadas pelas Equações (3.24) e (3.39), tem-se:

$$\frac{d\psi}{dz} = -\sqrt{2} \lambda \sqrt{\cosh[\psi(z)] - 1} \quad (3.69)$$

em que

$$\lambda = \frac{1}{L} \sqrt{\frac{\sum_i C_{Ei} e^{\mu_i}}{\sum_i C_{Ei}}} \quad (3.70)$$

Integrando-se a Equação (3.69), tem-se:

$$\psi(z) = \ln \left( \frac{1 + \gamma e^{-\lambda z}}{1 - \gamma e^{-\lambda z}} \right)^2 \quad (3.71)$$

em que  $\gamma$  é definido pela Equação (3.52).

Do campo elétrico na superfície adsorvente, tem-se:

$$E(z=0) = -\frac{RT}{q} \left( \frac{d\psi}{dz} \right)_{z=0} = \frac{q}{\varepsilon} \sum_i n_{Si} \quad (3.72)$$

Avaliando-se a Equação (3.69) em  $z=0$ , obtém-se:

$$\left( \frac{d\psi}{dz} \right)_{z=0} = -2 \lambda \sinh[\psi_s/2] \quad (3.73)$$

Substituindo a Equação (3.73) na Equação (3.72), tem-se:

$$\psi_s = 2 \sinh^{-1}(\Lambda_i) = 2 \ln \left( \Lambda_i + \sqrt{1 + \Lambda_i^2} \right) \quad (3.74)$$

em que

$$\Lambda_i = \frac{e^{-\psi_s} \sum_i N e^{\mu_i - A_i}}{4 \lambda L^2 \sum_i C_{Ei}} \quad (3.75)$$

A equação da conservação da quantidade de cada íon fica:

$$\frac{N_{+i} + N_{-i}}{2} + \frac{2 n_{Si} A_S m_S}{2} = C_{0i} V \quad (3.76)$$

em que

$$N_{\pm i} = m_S A_S \int_0^D C_{\pm i}(z) dz + C_{Ei} V - C_{Ei} D A_S m_S \quad (3.77)$$

Substituindo as Equações (2.4), (3.66) e (3.77), na Equação (3.76), tem-se:

$$C_{Ei} e^{\mu_i} \int_0^D \cosh[\psi(z)] dz - \frac{N e^{\mu_i - A_i - \psi_s}}{2} = C_{Ei} D \quad (3.78)$$

em que

$$\cosh[\psi(z)] = 1 + \frac{8 \gamma^2 e^{-2\lambda z}}{(1 - \gamma^2 e^{-2\lambda z})^2} \quad (3.79)$$

A isoterma de cada componente é representada pela seguinte expressão matemática:

$$q_{Ei} = A_s N e^{\mu_i - A_i - \psi_s} \quad (3.80)$$

Caso a aproximação de Debye-Hückel seja válida, as equações que governam o modelo se tornam mais simples:

$$\psi = \psi_s e^{-\lambda z} \quad (3.81)$$

$$C_{Ei} D (e^{\mu_i} - 1) = \frac{N e^{\mu_i - A_i - \psi_s}}{2} \quad (3.82)$$

$$2 \lambda L^2 \psi_s \sum_i C_{Ei} = e^{-\psi_s} \sum_i N e^{\mu_i - A_i} \quad (3.83)$$

Assim como no modelo de adsorção de íons para sistemas monocomponentes, o sistema de equações não lineares é resolvido utilizando-se o método de Broyden (1965).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, são apresentados e discutidos resultados acerca da estimação de parâmetros de isotermas de adsorção, tanto as apresentadas na seção 2.7 quanto as propostas no capítulo 3. A seção 4.1 trata de modelos de isotermas de adsorção para sistemas monocomponentes e a seção 4.2 de modelos isotermas de adsorção para sistemas binários. Os valores ótimos dos parâmetros são calculados para dados experimentais de biossorção monocomponente dos íons Cu(II) e Cr(III) pela alga *Sargassum* sp. (SILVA, 2001), de troca iônica monocomponente dos íons Fe(III) e Zn(II) pela zeólita NaY (OSTROSKI, 2007) e de biossorção bicomponente dos íons Cu(II) e Cr(III) pela alga *Sargassum* sp. (SILVA, 2001). A escolha dos dados experimentais acima se deve à qualidade dos mesmos e ao conhecimento de detalhes dos experimentos em que foram obtidos.

A linguagem FORTRAN foi escolhida por apresentar facilidade e rapidez para realizar cálculos envolvendo a solução numérica de problemas de grande complexidade. Para o cálculo dos valores ótimos dos parâmetros de todos os modelos estudados neste trabalho foram desenvolvidos códigos em linguagem FORTRAN 77 utilizando a subrotina DUMCGF da biblioteca numérica IMSL(1997) para minimizar o valor da função objetivo. A subrotina DUMCGF é baseada em uma versão do algoritmo de gradiente conjugado descrito por Powell (1977). A função objetivo utilizada foi:

$$F_{obj} = SQ_{res} = \sum_{i=1}^n (q_i^{exp} - q_i^{calc})^2 \quad (4.1)$$

em que  $SQ_{res}$  é a soma dos quadrados dos resíduos (variação da variável resposta não explicada pelo modelo),  $q_i^{exp}$  é o valor de  $q_E$  obtido experimentalmente,  $q_i^{calc}$  é o valor de  $q_E$  calculado pelo modelo e  $n$  é o número de pontos experimentais.

Todos os cálculos dos parâmetros dos modelos estudados são feitos para  $C_E$ , medida em unidades de  $meq/L$ , e  $q_E$  medida em unidades de  $meq/g$ .

O objetivo é avaliar o desempenho dos modelos matemáticos de adsorção apresentados na seção 2.7 em relação aos modelos propostos nesse trabalho. O desempenho dos modelos de adsorção foi avaliado usando além da função objetivo,

apresentada na Equação (4.1), os parâmetros estatísticos  $R^2$  (coeficiente de determinação),  $R^2_{ajus}$  (coeficiente de determinação ajustado),  $DMR$  (desvio médio relativo) e  $DMA$  (desvio médio absoluto).

O coeficiente de determinação, uma medida da qualidade do modelo em relação à sua habilidade de estimar corretamente os valores da variável resposta, é calculado usando a seguinte expressão matemática:

$$R^2 = \frac{SQ_{exp}}{SQ_{tot}} = \frac{SQ_{tot} - SQ_{res}}{SQ_{tot}} = 1 - \frac{SQ_{res}}{SQ_{tot}} = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (q_i^{exp} - q_i^{calc})^2}{\sum_{i=1}^n (q_i^{exp} - \bar{q}_E)^2} \quad (4.2)$$

em que  $SQ_{exp}$  é a soma dos quadrados explicada (variação da variável resposta explicada pelo modelo),  $SQ_{tot}$  é a soma dos quadrados total (variação da variável resposta), e  $\bar{q}_E$  é o valor médio de  $q_E$ . As propriedades  $SQ_{exp}$ ,  $SQ_{tot}$  e  $\bar{q}_E$  são calculadas respectivamente pelas Equações (4.3), (4.4) e (4.5).

$$SQ_{exp} = \sum_{i=1}^n (q_i^{calc} - \bar{q}_E)^2 \quad (4.3)$$

$$SQ_{tot} = \sum_{i=1}^n (q_i^{exp} - \bar{q}_E)^2 \quad (4.4)$$

$$\bar{q}_E = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n q_i^{exp} \quad (4.5)$$

A inclusão de parâmetros ajustáveis, mesmo que tenham muito pouco poder explicativo sobre a variável resposta, aumentam o valor de  $R^2$ . Isto incentiva a inclusão indiscriminada de parâmetros no modelo. Para se ter uma comparação mais coerente entre modelos com diferentes números de parâmetros ajustáveis pode-se usar uma medida alternativa do coeficiente de determinação, que penaliza a inclusão de parâmetros ajustáveis pouco explicativos. Trata-se do coeficiente de determinação ajustado ( $R^2_{ajus}$ ):

$$R_{ajus}^2 = 1 - \frac{(n-1)}{(n-p)} (1 - R^2) \quad (4.6)$$

em que  $p$  é o número de parâmetros ajustáveis.

Os parâmetros estatísticos  $DMR$  (desvio médio relativo) e  $DMA$  (desvio médio absoluto), são calculados, respectivamente, segundo as Equações (4.7) e (4.8).

$$DMR = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{q_i^{\text{exp}} - q_i^{\text{calc}}}{q_i^{\text{exp}}} \right| \quad (4.7)$$

$$DMA = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |q_i^{\text{exp}} - q_i^{\text{calc}}| \quad (4.8)$$

## 4.1 ISOTERMAS MONOCOMPONENTES

Nesta seção são apresentados resultados acerca de quatro conjuntos de dados experimentais monocomponente de biossorção dos íons cobre e cromo pela alga *Sargassum* sp. e de troca iônica dos íons ferro e zinco pela zeólita NaY. No item 4.1.1 foi feita uma avaliação do desempenho de modelos de sorção monocomponentes citados no capítulo de revisão bibliográfica, no item 4.1.2 são discutidos os resultados obtidos para os modelos de isoterma de sorção de íons para sistemas monocomponentes utilizando a equação de Poisson-Boltzmann propostos neste trabalho e no item 4.1.3 são tratados os resultados com relação à algumas proposições de isotermas semi-empíricas.

### 4.1.1 Isotermas de adsorção monocomponente disponíveis na literatura

Nesta subseção avaliar-se-á o desempenho dos modelos de isotermas de sorção monocomponente apresentadas no capítulo 2 deste trabalho. Os parâmetros calculados, para cada um dos quatro conjuntos de dados experimentais

monocomponente aqui estudados, serão apresentados separadamente devido ao grande número de isotermas estudadas.

As Tabelas 4.1, 4.2, 4.3 e 4.4 apresentam os resultados dos cálculos dos valores ótimos dos parâmetros, de modelos de isotermas de adsorção monocomponente apresentadas na seção 2.7, para representar os dados experimentais, respectivamente, de bioadsorção do íon cobre, bioadsorção do íon cromo, troca iônica do íon ferro e troca iônica do íon zinco.

**Tabela 4.1 – Parâmetros calculados para dados de bioadsorção, do íon cobre pela alga *Sargassum* sp., obtidos por Silva (2001).**

Isoterma	Parâmetros	F <sub>obj</sub>	R <sup>2</sup>	R <sup>2</sup> <sub>ajus</sub>
Langmuir	$q_{Max} (meq g^{-1}) = 2,15$ $b(dm^3 meq^{-1}) = 2,08$	0,0233	0,898	0,877
Freundlich	$a(dm^3 g^{-1}) = 1,62$ $n = 0,101$	0,0600	0,736	0,683
Temkin	$a_{Te} (dm^3 meq^{-1}) = 3211$ $RT/b_{Te} (meq g^{-1}) = 0,198$	0,544	0,760	0,713
Tóth	$q_{Max} (meq g^{-1}) = 2,05$ $b_T (dm^3 meq^{-1}) = 0,892$ $n_T = 0,540$	0,0149	0,934	0,902
Radke-Prausnitz	$a_R (meq g^{-1}) = 2,86$ $r_R (meq g^{-1}) = 2,63$ $\beta_R = -0,0789$	0,0157	0,931	0,896
Sips	$K_S (dm^3 g^{-1}) = 3,68$ $\beta_S = 1,68$ $a_S (dm^3 meq^{-1}) = 1,79$	0,0152	0,933	0,900
Redlich-Peterson	$K_{RP} (dm^3 g^{-1}) = 2,86$ $\beta_{RP} = 1,08$ $a_{RP} (dm^3 meq^{-1}) = 1,09$	0,0157	0,931	0,896
Khan	$q_{Max} (meq g^{-1}) = 2,80$ $b_K (dm^3 meq^{-1}) = 1,11$ $n_K = 1,09$	0,0160	0,930	0,894
Dubinin-Radushkevich	$q_{RD} (meq g^{-1}) = 2,05$ $K_{RD} (RT)^2 = 0,938$	0,0153	0,933	0,920
Frumkin	$q_{Max} (meq g^{-1}) = 2,09$ $K_F (dm^3 meq^{-1}) = 0,409$ $f = 2,20$	0,0164	0,928	0,892
Flory-Huggins	$q_{Max} (meq g^{-1}) = 2,06$ $n_{FH} = 0,614$ $K_{FH} (dm^3 meq^{-1}) = 1,32$ $\alpha_{FH} = 1,01$	0,0152	0,933	0,866
Fritz-Schluender	$q_0 (meq g^{-1}) = 3,04$ $a_1 (dm^3 meq^{-1}) = 1,14$ $b_1 = 1,48$ $a_2 (dm^3 meq^{-1}) = 1,61$ $b_2 = 1,49$	0,0150	0,934	0,801
Marczewski-Jaroniec	$q_0 (meq g^{-1}) = 437$ $a(dm^3 meq^{-1}) = 0,0368$ $b = 3,22$ $v = 0,376$	0,0131	0,942	0,885

Observa-se na Tabela 4.1 que a isoterma de Langmuir apresenta  $R^2$  próximo a 0,9 e o restante das isotermas, com exceção das isotermas de Freundlich e Temkin, apresenta valores superiores. O maior  $R^2$  é apresentado pela isoterma de Marczewski-Jaroniec, que possui quatro parâmetros ajustáveis, no entanto, o maior  $R^2_{ajus}$  é apresentado pela isoterma de Dubinin-Radushkevich com apenas dois parâmetros ajustáveis.

**Tabela 4.2 – Parâmetros calculados para dados de bioissorção, do íon cromo pela alga *Sargassum* sp., obtidos por Silva (2001).**

Isoterma	Parâmetros	F <sub>obj</sub>	R <sup>2</sup>	R <sup>2</sup> <sub>ajus</sub>
Langmuir	$q_{Max} (meq g^{-1}) = 2,68$ $b (dm^3 meq^{-1}) = 2,88$	0,0169	0,957	0,948
Freundlich	$a (dm^3 g^{-1}) = 2,05$ $n = 0,112$	0,0293	0,926	0,911
Temkin	$a_{Te} (dm^3 meq^{-1}) = 1995$ $RT/b_{Te} (meq g^{-1}) = 0,268$	0,0237	0,940	0,928
Tóth	$q_{Max} (meq g^{-1}) = 2,84$ $b_T (dm^3 meq^{-1}) = 7,33$ $n_T = 1,49$	0,0138	0,965	0,947
Radke-Prausnitz	$a_R (meq g^{-1}) = 11,2$ $r_R (meq g^{-1}) = 2,45$ $\beta_R = 0,0407$	0,0121	0,969	0,954
Sips	$K_S (dm^3 g^{-1}) = 6,91$ $\beta_S = 0,717$ $a_S (dm^3 meq^{-1}) = 2,44$	0,0140	0,964	0,947
Redlich-Peterson	$K_{RP} (dm^3 g^{-1}) = 11,2$ $\beta_{RP} = 0,959$ $a_{RP} (dm^3 meq^{-1}) = 4,57$	0,0121	0,969	0,954
Khan	$q_{Max} (meq g^{-1}) = 2,26$ $b_K (dm^3 meq^{-1}) = 4,64$ $n_K = 0,956$	0,0120	0,970	0,954
Dubinin-Radushkevich	$q_{RD} (meq g^{-1}) = 2,55$ $K_{RD} (RT)^2 = 0,511$	0,0386	0,902	0,882
Frumkin	$q_{Max} (meq g^{-1}) = 2,76$ $K_F (dm^3 meq^{-1}) = 8,66$ $f = -1,63$	0,0149	0,962	0,943
Flory-Huggins	$q_{Max} (meq g^{-1}) = 2,92$ $n_{FH} = 2,15$ $K_{FH} (dm^3 meq^{-1}) = 1,19$ $\alpha_{FH} = 0,797$	0,0128	0,968	0,935
Fritz-Schlunder	$q_0 (meq g^{-1}) = 8,32$ $a_1 (dm^3 meq^{-1}) = 10,2$ $b_1 = 8,60$ $a_2 (dm^3 meq^{-1}) = 39,8$ $b_2 = 8,51$	0,00554	0,986	0,958
Marczewski-Jaroniec	$q_0 (meq g^{-1}) = 1,10$ $a (dm^3 meq^{-1}) = 29,9$ $b = 0,611$ $v = 6,60$	0,0134	0,966	0,932

Observa-se na Tabela 4.2 que a isoterma de Fritz-Schluender (cinco parâmetros ajustáveis) apresenta o maior valor de  $R^2$  para os dados de biossorção do cromo, e também o maior valor de  $R^2_{ajus}$ . Todos os modelos de isoterma apresentam bom desempenho, visto que, para todos os modelos foram obtidos valores de  $R^2$  acima de 0,90, e com exceção das isotermas de Freundlich, Temkin e Dubinin-Radushkevich, foram obtidos valores de  $R^2$  acima de 0,95.

**Tabela 4.3 – Parâmetros calculados para dados de troca iônica, do íon ferro pela zeólita NaY, obtidos por Ostroski (2007).**

Isoterma	Parâmetros	F <sub>obj</sub>	R <sup>2</sup>	R <sup>2</sup> <sub>ajus</sub>
Langmuir	$q_{Max} (meq g^{-1}) = 2,92$ $b (dm^3 meq^{-1}) = 1,19$	0,0520	0,984	0,981
Freundlich	$a (dm^3 g^{-1}) = 1,46$ $n = 0,421$	0,0894	0,972	0,968
Temkin	$a_{Te} (dm^3 meq^{-1}) = 12,4$ $RT/b_{Te} (meq g^{-1}) = 0,631$	0,0449	0,986	0,984
Tóth	$q_{Max} (meq g^{-1}) = 3,89$ $b_T (dm^3 meq^{-1}) = 1,46$ $n_T = 1,58$	0,0395	0,988	0,983
Radke-Prausnitz	$a_R (meq g^{-1}) = 4,71$ $r_R (meq g^{-1}) = 2,32$ $\beta_R = 0,154$	0,0407	0,987	0,982
Sips	$K_S (dm^3 g^{-1}) = 2,77$ $\beta_S = 0,800$ $a_S (dm^3 meq^{-1}) = 0,786$	0,0390	0,988	0,983
Redlich-Peterson	$K_{RP} (dm^3 g^{-1}) = 4,71$ $\beta_{RP} = 0,845$ $a_{RP} (dm^3 meq^{-1}) = 2,03$	0,0407	0,987	0,982
Khan	$q_{Max} (meq g^{-1}) = 1,64$ $b_K (dm^3 meq^{-1}) = 2,62$ $n_K = 0,791$	0,0416	0,987	0,982
Dubinin-Radushkevich	$q_{RD} (meq g^{-1}) = 2,27$ $K_{RD} (RT)^2 = 0,509$	0,252	0,922	0,909
Frumkin	$q_{Max} (meq g^{-1}) = 3,61$ $K_F (dm^3 meq^{-1}) = 1,28$ $f = -1,23$	0,0400	0,988	0,983
Flory-Huggins	$q_{Max} (meq g^{-1}) = 2,35$ $n_{FH} = 0,0106$ $K_{FH} (dm^3 meq^{-1}) = 209$ $\alpha_{FH} = -176$	0,0322	0,990	0,982
Fritz-Schluender	$q_0 (meq g^{-1}) = 2,46$ $a_1 (dm^3 meq^{-1}) = 0,630$ $b_1 = 0,538$ $a_2 (dm^3 meq^{-1}) = 0,0204$ $b_2 = 2,12$	0,0337	0,990	0,976
Marczewski-Jaroniec	$q_0 (meq g^{-1}) = 538$ $a (dm^3 meq^{-1}) = 0,0363$ $b = 3,70$ $v = 0,525$	0,0338	0,990	0,982

Observa-se na Tabela 4.3 que, as isotermas de Flory-Huggins, Fritz-Schluender e Marczewski-Jaroniec apresentam o maior valor de  $R_2$  para dados de troca iônica do ferro. O maior valor de  $R_{ajus}^2$  é fornecido pela isoterma de Temkin. Todos os modelos apresentam bom desempenho, pois para todos eles foram obtidos valores de  $R^2$  acima de 0,90, e com exceção das isotermas de Freundlich e Dubinin-Radushkevich, foram obtidos valores de  $R^2$  acima de 0,98.

**Tabela 4.4 – Parâmetros calculados para dados de troca iônica, do íon zinco pela zeólita NaY, obtidos por Ostroski (2007).**

Isoterma	Parâmetros	F <sub>obj</sub>	R <sup>2</sup>	R <sup>2</sup> <sub>ajus</sub>
Langmuir	$q_{Max} (meq g^{-1}) = 2,82$ $b (dm^3 meq^{-1}) = 3,07$	0,170	0,935	0,926
Freundlich	$a (dm^3 g^{-1}) = 1,98$ $n = 0,289$	0,103	0,961	0,955
Temkin	$a_{Te} (dm^3 meq^{-1}) = 50,4$ $RT/b_{Te} (meq g^{-1}) = 0,524$	0,0935	0,964	0,960
Tóth	$q_{Max} (meq g^{-1}) = 5,60$ $b_T (dm^3 meq^{-1}) = 20,1$ $n_T = 3,12$	0,0746	0,972	0,962
Radke-Prausnitz	$a_R (meq g^{-1}) = 26,7$ $r_R (meq g^{-1}) = 2,20$ $\beta_R = 0,211$	0,0838	0,968	0,958
Sips	$K_S (dm^3 g^{-1}) = 3,96$ $\beta_S = 0,542$ $a_S (dm^3 meq^{-1}) = 0,939$	0,0705	0,973	0,964
Redlich-Peterson	$K_{RP} (dm^3 g^{-1}) = 26,7$ $\beta_{RP} = 0,788$ $a_{RP} (dm^3 meq^{-1}) = 12,2$	0,0838	0,968	0,958
Khan	$q_{Max} (meq g^{-1}) = 1,04$ $b_K (dm^3 meq^{-1}) = 20,2$ $n_K = 0,766$	0,0875	0,967	0,956
Dubinin-Radushkevich	$q_{RD} (meq g^{-1}) = 2,45$ $K_{RD} (RT)^2 = 0,242$	0,367	0,861	0,841
Frumkin	$q_{Max} (meq g^{-1}) = 5,15$ $K_F (dm^3 meq^{-1}) = 4,96$ $f = -5,10$	0,0785	0,970	0,960
Flory-Huggins	$q_{Max} (meq g^{-1}) = 4,15$ $n_{FH} = 0,674$ $K_{FH} (dm^3 meq^{-1}) = 8,77$ $\alpha_{FH} = -6,11$	0,0782	0,970	0,952
Fritz-Schluender	$q_0 (meq g^{-1}) = 2,88$ $a_1 (dm^3 meq^{-1}) = 0,727$ $b_1 = 0,363$ $a_2 (dm^3 meq^{-1}) = 0,0169$ $b_2 = 2,30$	0,0466	0,982	0,965
Marczewski-Jaroniec	$q_0 (meq g^{-1}) = 4,19 \times 10^5$ $a (dm^3 meq^{-1}) = 0,0530$ $b = 4,96$ $v = 0,363$	0,0408	0,984	0,975

Observa-se na Tabela 4.4 que a isoterma de Marczewski-Jaroniec apresenta os maiores valores de  $R_2$  e  $R_{ajus}^2$  para dados da troca iônica do zinco. Todos os modelos apresentam bons ajustes aos dados experimentais de troca iônica do zinco, visto que, com exceção das isotermas de Langmuir e Dubinin-Radushkevich, foram obtidos valores de  $R^2$  acima de 0,96.

Ao analisar a grande quantidade de dados apresentada nas tabelas acima, pode-se destacar que um modelo com maior número de parâmetros não é garantia de obtenção de melhor ajuste. Além disso, modelos contendo grande número de parâmetros prejudica o seu significado físico. Para exemplificar, pode-se usar o parâmetro  $q$  de isotermas as quais são simples modificações do modelo de Langmuir. Este parâmetro perde totalmente seu significado físico no cálculo dos parâmetros de alguns modelos, sendo o mais evidente na isoterma de Marczewski-Jaroniec.

O desempenho dos modelos varia muito com os conjuntos de dados experimentais. Com relação a isso, pode-se citar a isoterma de Dubinin-Radushkevich que apresenta o melhor coeficiente de determinação ajustado para o conjunto de dados experimentais de biossorção do íon cobre e os piores coeficientes de determinação ajustado para os outros três conjuntos de dados experimentais. Outra isoterma que se pode citar é a de Temkin, que apresenta o melhor coeficiente de determinação ajustado para os dados do íon ferro e o pior para o íon cromo.

As isotermas de Tóth, Radke-Prausnitz, Sips, Redlich-Peterson e Khan apresentam bons desempenhos, sendo muito parecidos em cada um dos quatro conjuntos de dados experimentais monocomponente. Portanto, estes são bons modelos para usar na representação de dados de equilíbrio de adsorção monocomponente devido à simplicidade, ao número razoável de parâmetros ajustáveis e ao bom desempenho. Estas isotermas apresentam grande semelhança podendo destacar-se que todas possuem três parâmetros ajustáveis e têm em seus modelos contribuições das isotermas de Langmuir e Freundlich. A isoterma de Marczewski-Jaroniec, que é a forma generalizada das isotermas de Langmuir-Freundlich, apresenta resultados ligeiramente melhores que as isotermas de Tóth, Radke-Prausnitz, Sips, Redlich-Peterson e Khan, mas devido à pequena melhora no seu desempenho e à possível perda do significado físico dos parâmetros do modelo, não se tem uma forte justificativa para utilizá-la.

Nas Figuras 4.1, 4.2, 4.3 e 4.4 são apresentadas as curvas geradas com os valores dos parâmetros das isotermas calculados, respectivamente, para dados dos íons cobre, cromo, ferro e zinco. O elevado número de isotermas testado torna proibitiva a apresentação gráfica de todos, por isso, são apresentadas apenas as curvas dos dois modelos mais utilizados para representar dados de adsorção/biossorção (Langmuir e Freundlich) e da generalização destes modelos (Marczewski-Jaroniec).

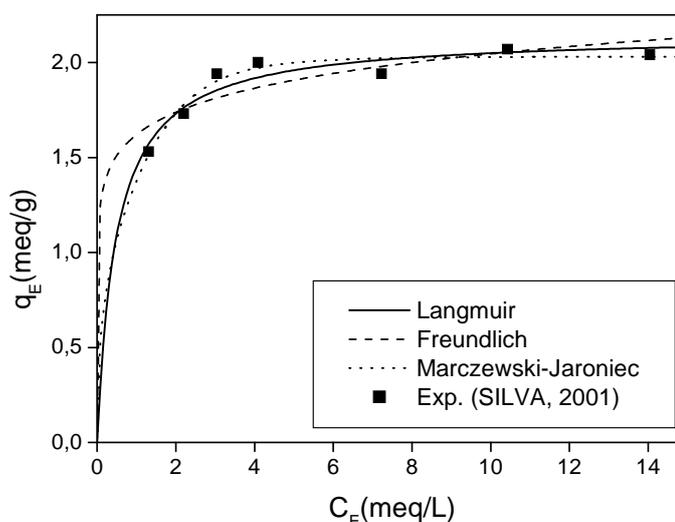


Figura 4.1 – Isotermas de biossorção do íon cobre pela alga *Sargassum* sp.

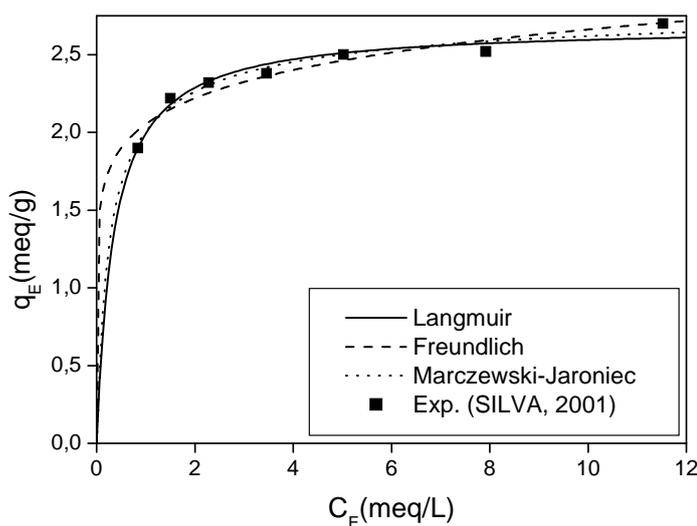


Figura 4.2 – Isotermas de biossorção do íon cromo pela alga *Sargassum* sp.

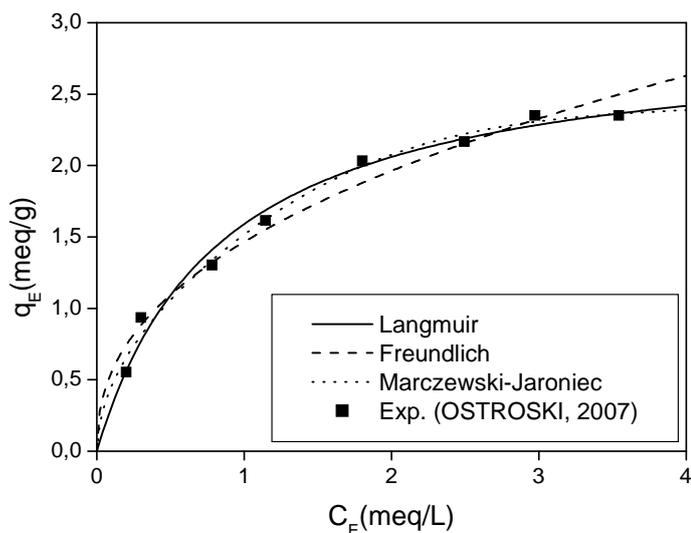


Figura 4.3 – Isotermas de troca iônica do íon ferro pela zeólita NaY.

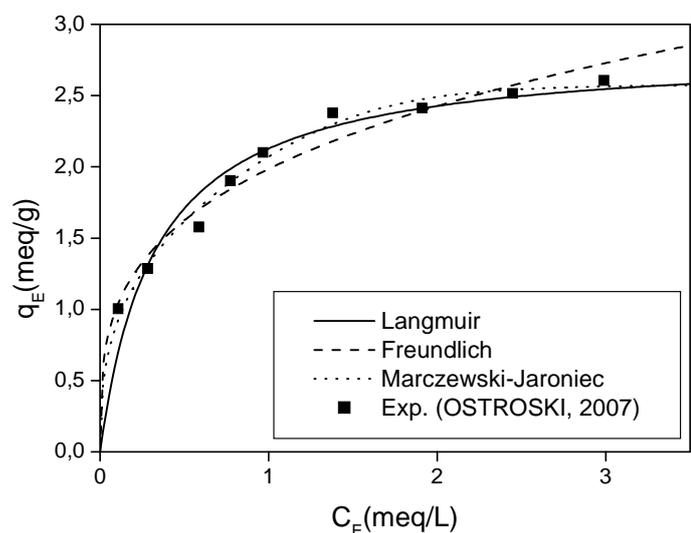


Figura 4.4 – Isotermas de troca iônica do íon zinco pela zeólita NaY.

Os resultados apresentados nas Figuras 4.1, 4.2, 4.3 e 4.4 ilustram bem a melhora na qualidade devido à generalização das isotermas que apresentam contribuições dos modelos de Langmuir e Freundlich.

#### 4.1.2 Isotermas de sorção de íons para sistemas monocomponente utilizando a equação de Poisson-Boltzmann

Em seu estudo, Mafra et al. (2010) fizeram uso de um modelo com quatro parâmetros ajustáveis, a saber, área superficial do adsorvente ( $A_s$ ), número de sítios ativos por unidade de área ou densidade superficial de sítios ativos ( $N$ ), energia de

adsorção ( $A$ ) e a distância da superfície adsorvente em que o campo elétrico passa a ser constante ( $D$ ). Assim, inicialmente foram considerados estes quatro parâmetros, e com base nos resultados obtidos foi estudada a possibilidade de redução deste número, uma vez que o mesmo é alto para uma isoterma de adsorção.

Para um estudo preliminar do modelo de isoterma de adsorção de íons para sistemas monocomponentes utilizando a equação de Poisson-Boltzmann, além dos quatro parâmetros ajustáveis, são preservadas outras características do modelo de Mafra et al. (2010), como as condições de contorno e o modo de resolução (formulação integral). Conseqüentemente, este primeiro estudo é realizado utilizando-se do modelo representado pelas Equações (3.41), (3.44) e (3.47), em que  $\psi_D \neq 0$  e aplicando-se as aproximações das integrais apresentadas no Apêndice I. A Tabela 4.5 apresenta os valores dos parâmetros calculados para este modelo, aplicado aos dados de biossorção monocomponente dos íons cobre e cromo pela alga *Sargassum* sp. e de troca iônica monocomponente dos íons ferro e zinco pela zeólita NaY.

**Tabela 4.5 – Parâmetros da isoterma de Poisson-Boltzmann calculados para dados dos íons cobre, cromo, ferro e zinco.**

	<b>Cobre</b>	<b>Cromo</b>	<b>Ferro</b>	<b>Zinco</b>
<b>F<sub>obj</sub></b>	0,0268	0,0155	0,0399	0,0857
<b>R<sup>2</sup></b>	0,882	0,960	0,988	0,968
<b>R<sup>2</sup><sub>ajus</sub></b>	0,764	0,921	0,978	0,948
<b>A</b>	0,652	0,693	0,199	0,853
<b>A<sub>s</sub>(dm<sup>2</sup>/g)</b>	1,33	1,75	0,602	2,34
<b>D(dm)</b>	3,28	2,13	3,43	8,73
<b>N(meq/dm<sup>2</sup>)</b>	3,12	3,10	7,25	3,08

Observa-se na Tabela 4.5 que os resultados obtidos para a isoterma de Poisson-Boltzmann, considerando quatro parâmetros ajustáveis, apresentam qualidade comparável a isotermas contendo dois ou três parâmetros ajustáveis. Assim, foi feita uma análise destes parâmetros para verificar quais apresentam contribuição significativa para o desempenho do modelo.

Para analisar os parâmetros do modelo de isoterma de Poisson-Boltzmann faz-se primeiramente uma análise da equação que a representa. Para iniciar esta análise, a isoterma de Poisson-Boltzmann será representada pela seguinte equação:

$$q_E = A_s N e^{-A} e^{\mu - \psi_s} \quad (4.9)$$

Esta equação pode ser dividida em três partes. A primeira é representada por  $A_s$ , que aparece apenas na equação da isoterma, portanto, tem influência apenas sobre a capacidade máxima de sorção. A segunda por  $N e^{-A}$ , que aparece tanto na isoterma quanto nas equações que governam o modelo e, por isso, têm influência sobre a capacidade máxima de sorção e sobre o formato da curva. A terceira e última parte fica por conta de  $e^{\mu - \psi_s}$ , que depende diretamente de  $C_E$  através das equações que governam o modelo, assim, este termo tem maior influência no formato da curva, ou seja, a capacidade máxima teórica de sorção é dada por  $A_s N e^{-A}$  e o termo  $e^{\mu - \psi_s}$  fornece o comportamento de  $q_E$  entre zero e  $A_s N e^{-A}$ . Quanto ao parâmetro  $D$  espera-se que este não tenha influência sobre a curva da isoterma por ser apenas uma condição de contorno do sistema.

A Figura 4.5 ilustra a influência do termo  $A_s$  sobre o modelo de isoterma de Poisson-Boltzmann para sistema monocomponente. Para obter os resultados apresentados na Figura 4.5 utilizaram-se os valores de  $D=10 L$ ,  $A=1$ ,  $N=3 \text{ meq/dm}^2$  e  $A_s=1, 2$  e  $3 \text{ dm}^2/\text{g}$ .

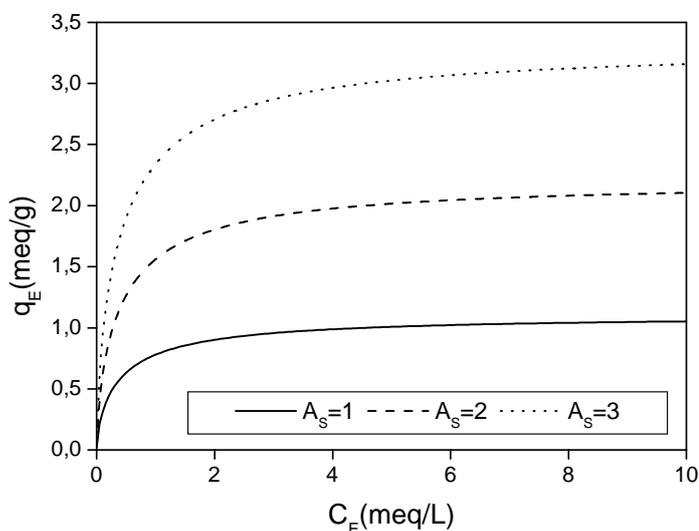
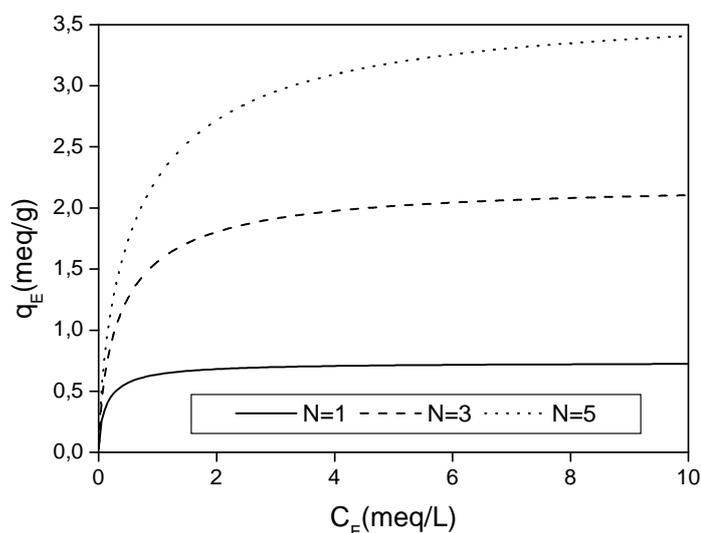


Figura 4.5 – Influência do parâmetro  $A_s$  sobre a isoterma de Poisson-Boltzmann.

Na Figura 4.5 constata-se que quanto maior o valor de  $A_s$ , maior o capacidade máxima de sorção, no entanto, este parâmetro não tem influência sobre o formato da isoterma. Pela análise feita no modelo, esta influência de  $A_s$  sobre a isoterma de Poisson-Boltzmann já era esperado, além disso, é coerente pensar que o aumento da área superficial de um sorvente favorece a capacidade de adsorção do mesmo.

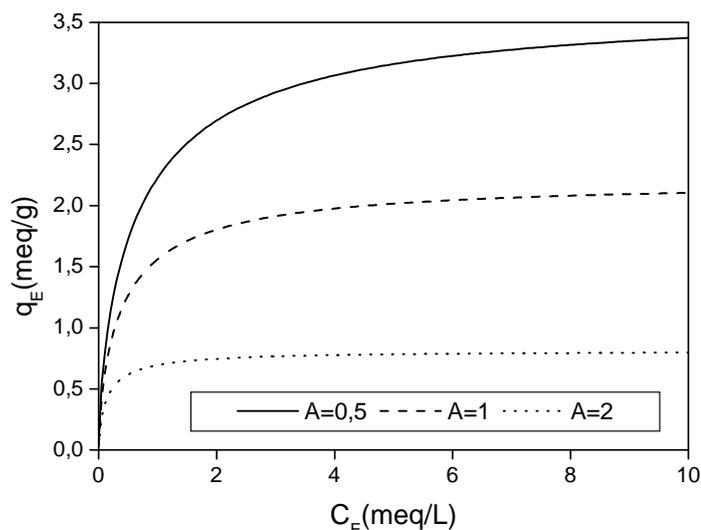
A Figura 4.6 exemplifica a influência do termo  $N$  sobre o modelo de isoterma de Poisson-Boltzmann para sistemas monocomponentes. Para obter os resultados apresentados nesta figura utilizaram-se os valores de  $D=10 L$ ,  $A=1$ ,  $A_s = 2 dm^2/g$  e  $N = 1, 3$  e  $5 meq/dm^2$ .



**Figura 4.6 – Influência do parâmetro  $N$  sobre a isoterma de Poisson-Boltzmann.**

Teoricamente, espera-se que quanto maior o número de sítios ativos por unidade de área ( $N$ ) maior deve ser a capacidade de adsorção do material. Observa-se na Figura 4.6 que, além da influência na capacidade de adsorção, o parâmetro  $N$  age sobre o formato da curva, ou seja, quanto maior o valor de  $N$  maior a capacidade máxima de sorção, no entanto, é necessário maior valor de  $C_E$  para se atingir a saturação do sorvente.

A Figura 4.7 ilustra a influência do termo  $A$  sobre o modelo de isoterma de Poisson-Boltzmann para sistemas monocomponentes. Nos cálculos realizados para gerar esta figura utilizaram-se os valores de  $D=10 L$ ,  $N = 3 meq/dm^2$ ,  $A_s = 2 dm^2/g$  e  $A = 0,5, 1$  e  $2$ .

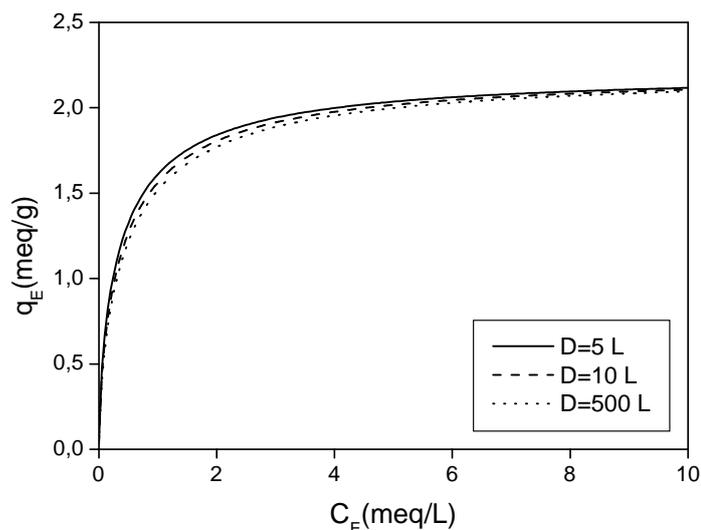


**Figura 4.7 – Influência do parâmetro  $A$  sobre a isoterma de Poisson-Boltzmann.**

Nota-se na Figura 4.7 que o parâmetro  $A$  tem uma influência contrária e mais acentuada se comparada ao parâmetro  $N$  devido ao fato de estes dois termos sempre aparecerem juntos na forma de um produto ( $N e^{-A}$ ). Portanto, uma definição mais adequada para este parâmetro seria “energia de ativação da adsorção”, pois maiores valores de  $A$  desfavorecem a adsorção.

A Figura 4.8 apresenta a influência do termo  $D$  sobre o modelo de isoterma de Poisson-Boltzmann para sistemas monocomponentes. Nos cálculos realizados para gerar esta figura foram utilizados os valores de  $A=1$ ,  $N=3 \text{ meq/dm}^2$ ,  $A_s=2 \text{ dm}^2/\text{g}$  e  $D=5, 10$  e  $500 \text{ L}$ .

Observa-se na Figura 4.8 que a influência do parâmetro  $D$  é muito pequena sobre a isoterma de Poisson-Boltzmann, o que já era esperado por se tratar de uma condição de contorno do sistema. Além disso, deve-se lembrar que  $D$  delimita um intervalo de integração, desta forma, não é coerente utilizar  $D$  como parâmetro ajustável, pois o valor ótimo deste parâmetro pode fornecer um intervalo de integração muito diferente da realidade. Sabe-se que  $D$  tem relação direta com  $L$ , ou seja,  $D$  é igual a algumas vezes o valor de  $L$ , assim decidiu-se fixar o valor de  $D$  em  $10 L$ , para que o intervalo de integração seja razoavelmente coerente.



**Figura 4.8 – Influência do parâmetro D sobre a isoterma de Poisson-Boltzmann.**

Os parâmetros ajustáveis  $N$  e  $A$  aparecem no modelo, seja na isoterma ou nas equações que governam o modelo, sempre juntos na forma  $N e^{-A}$ , ou seja, esses dois parâmetros ajustáveis têm o efeito de um único parâmetro ajustável, pois infinitas combinações de  $N$  e  $A$  fornecem o mesmo resultado. Assim, definiu-se um novo parâmetro ajustável:  $N_s = N e^{-A}$ . Por fim, obtem-se um modelo com dois parâmetros ajustáveis, a saber,  $A_s$  e  $N_s$ . Sendo assim, a isoterma representada pela Equação (4.9) é reescrita na forma:

$$q_E = A_s N_s e^{\mu - \psi_s} \quad (4.10)$$

Para facilitar a referência, foram dados nomes simbólicos a cada uma das variações do modelo de isoterma de Poisson-Boltzmann propostas neste trabalho. É apresentada na Tabela 4.6, para cada um dos modelos, um nome curto (que faz referência à equação de Poisson-Boltzmann), bem como uma breve descrição, as equações, as condições de contorno e a forma de solução de cada um. São no total seis modelos, que vão desde alguns bastante robustos, até outros relativamente simples, lembrando que a isoterma em si é a mesma. O que os difere são as equações utilizadas para o cálculo do potencial químico ( $\mu$ ), do potencial elétrico na superfície adsorvente ( $\psi_s$ ) e do potencial elétrico em  $z = D$  ( $\psi_D$ ).

Tabela 4.6 – Descrição dos modelos monocomponentes de isoterma de Poisson-Boltzmann.

Nome	Descrição	Equações	Condições de contorno	Forma de solução
PB1	Modelo de Poisson-Boltzmann na forma diferencial com $\psi_D \neq 0$ .	(II.1) (II.2) (II.5)	$\left(\frac{d\psi}{dz}\right)_{z=D} = 0$ $\psi(z=D) = \psi_D$	Uso de diferenças finitas para solução numérica da equação diferencial como descrito no Apêndice II.
PB2	Modelo de Poisson-Boltzmann na forma diferencial com $\psi_D = 0$ .	(II.1) (II.2) (II.5)	$\left(\frac{d\psi}{dz}\right)_{z=D} = 0$ $\psi(z=D) = 0$	Uso de diferenças finitas para solução numérica da equação diferencial como descrito no Apêndice II.
PB3	Modelo de Poisson-Boltzmann na forma integral com $\psi_D \neq 0$ .	(3.41) (3.44) (3.47)	$\left(\frac{d\psi}{dz}\right)_{z=D} = 0$ $\psi(z=D) = \psi_D$	Uso das aproximações das integrais apresentadas no Apêndice I, e do método de Broyden (1965) para solução do conjunto de equações não lineares.
PB4	Modelo de Poisson-Boltzmann na forma integral com $\psi_D = 0$ .	(3.50) (3.51)	$\left(\frac{d\psi}{dz}\right)_{z=D} = 0$ $\psi(z=D) = 0$	Uso do método de Broyden (1965) para solução do conjunto de equações não lineares.
PB5	Modelo de Poisson-Boltzmann com aproximação de Debye-Hückel e $\psi_D \neq 0$ .	(3.58) (3.59) (3.60)	$\left(\frac{d\psi}{dz}\right)_{z=D} = 0$ $\psi(z=D) = \psi_D$	Uso do método de Broyden (1965) para solução do conjunto de equações não lineares.
PB6	Modelo de Poisson-Boltzmann com aproximação de Debye-Hückel e $\psi_D = 0$ .	(3.62) (3.63)	$\left(\frac{d\psi}{dz}\right)_{z=D} = 0$ $\psi(z=D) = 0$	Uso do método de Broyden (1965) para solução do conjunto de equações não lineares.

A Tabela 4.7 apresenta os parâmetros calculados para os modelos apresentados na Tabela 4.6 aplicados a sistemas monocomponentes de biossorção dos íons cobre e cromo pela alga *Sargassum* sp. e de troca iônica dos íons ferro e zinco pela zeólita NaY.

Observa-se nesta mesma tabela que o desempenho tem uma dependência muito pequena em relação ao modelo utilizado. A maior variação, mesmo assim pequena, se dá quando é usada a aproximação de Debye-Hückel. Portanto, pode-se afirmar que a escolha entre os dois conjuntos de condições de contorno propostos muda bastante o equacionamento do modelo, mas não tem influência expressiva sobre os resultados numéricos. Desta forma, torna-se sensato escolher o modelo

mais simples, ou seja, quando válida a aproximação de Debye-Hückel deve-se escolher o modelo PB6 e, caso contrário, o modelo PB4.

**Tabela 4.7 – Parâmetros dos modelos monocomponentes de isoterma de Poisson-Boltzmann calculados para dados dos íons cobre, cromo, ferro e zinco.**

Modelo	Cobre	Cromo	Ferro	Zinco
PB1	$F_{obj} = 0,0266$	$F_{obj} = 0,0156$	$F_{obj} = 0,0422$	$F_{obj} = 0,0844$
	$R^2 = 0,883$	$R^2 = 0,960$	$R^2 = 0,987$	$R^2 = 0,968$
	$R^2_{ajus} = 0,860$	$R^2_{ajus} = 0,952$	$R^2_{ajus} = 0,985$	$R^2_{ajus} = 0,963$
	$A_S (dm^2 g^{-1}) = 1,74$	$A_S = 2,89$	$A_S = 0,760$	$A_S = 2,37$
	$N_S (meq dm^{-2}) = 1,24$	$N_S = 0,937$	$N_S = 4,74$	$N_S = 1,30$
PB2	$F_{obj} = 0,0266$	$F_{obj} = 0,0156$	$F_{obj} = 0,0422$	$F_{obj} = 0,0844$
	$R^2 = 0,883$	$R^2 = 0,960$	$R^2 = 0,987$	$R^2 = 0,968$
	$R^2_{ajus} = 0,860$	$R^2_{ajus} = 0,952$	$R^2_{ajus} = 0,985$	$R^2_{ajus} = 0,963$
	$A_S (dm^2 g^{-1}) = 1,74$	$A_S = 2,89$	$A_S = 0,760$	$A_S = 2,37$
	$N_S (meq dm^{-2}) = 1,24$	$N_S = 0,937$	$N_S = 4,74$	$N_S = 1,30$
PB3	$F_{obj} = 0,0265$	$F_{obj} = 0,0156$	$F_{obj} = 0,0414$	$F_{obj} = 0,0857$
	$R^2 = 0,883$	$R^2 = 0,960$	$R^2 = 0,987$	$R^2 = 0,968$
	$R^2_{ajus} = 0,860$	$R^2_{ajus} = 0,952$	$R^2_{ajus} = 0,985$	$R^2_{ajus} = 0,963$
	$A_S (dm^2 g^{-1}) = 1,74$	$A_S = 2,89$	$A_S = 0,770$	$A_S = 2,38$
	$N_S (meq dm^{-2}) = 1,24$	$N_S = 0,937$	$N_S = 4,66$	$N_S = 1,29$
PB4	$F_{obj} = 0,0266$	$F_{obj} = 0,0156$	$F_{obj} = 0,0422$	$F_{obj} = 0,0844$
	$R^2 = 0,883$	$R^2 = 0,960$	$R^2 = 0,987$	$R^2 = 0,968$
	$R^2_{ajus} = 0,860$	$R^2_{ajus} = 0,952$	$R^2_{ajus} = 0,985$	$R^2_{ajus} = 0,963$
	$A_S (dm^2 g^{-1}) = 1,74$	$A_S = 2,89$	$A_S = 0,760$	$A_S = 2,37$
	$N_S (meq dm^{-2}) = 1,24$	$N_S = 0,937$	$N_S = 4,74$	$N_S = 1,30$
PB5	$F_{obj} = 0,0266$	$F_{obj} = 0,0156$	$F_{obj} = 0,0402$	$F_{obj} = 0,0896$
	$R^2 = 0,883$	$R^2 = 0,960$	$R^2 = 0,988$	$R^2 = 0,966$
	$R^2_{ajus} = 0,859$	$R^2_{ajus} = 0,952$	$R^2_{ajus} = 0,985$	$R^2_{ajus} = 0,961$
	$A_S (dm^2 g^{-1}) = 1,73$	$A_S = 2,88$	$A_S = 0,790$	$A_S = 2,40$
	$N_S (meq dm^{-2}) = 1,25$	$N_S = 0,944$	$N_S = 4,48$	$N_S = 1,27$
PB6	$F_{obj} = 0,0266$	$F_{obj} = 0,0156$	$F_{obj} = 0,0402$	$F_{obj} = 0,0896$
	$R^2 = 0,883$	$R^2 = 0,960$	$R^2 = 0,988$	$R^2 = 0,966$
	$R^2_{ajus} = 0,859$	$R^2_{ajus} = 0,952$	$R^2_{ajus} = 0,985$	$R^2_{ajus} = 0,961$
	$A_S (dm^2 g^{-1}) = 1,73$	$A_S = 2,88$	$A_S = 0,790$	$A_S = 2,40$
	$N_S (meq dm^{-2}) = 1,25$	$N_S = 0,944$	$N_S = 4,48$	$N_S = 1,27$

Os desempenhos destes modelos contendo dois parâmetros ajustáveis têm qualidades muito próximas do modelo estudado inicialmente que possui quatro parâmetros ajustáveis. Sendo este um indício de que a escolha dos parâmetros ajustáveis foi correta.

Comparando-se os resultados apresentados na Tabela 4.7 com os resultados apresentados no item 4.1.1 pelas Tabelas 4.1, 4.2, 4.3 e 4.4, verifica-se que o modelo de isoterma de Poisson-Boltzmann para sistemas monocomponentes fornece desempenho equivalente aos modelos contendo dois e, em alguns casos, três parâmetros ajustáveis. A maior prova da qualidade da isoterma de Poisson-Boltzmann é que, para os dados experimentais de troca iônica do íon ferro pela zeólita NaY, o valor de  $R_{ajus}$  é maior que qualquer outra isoterma apresentada na Tabela 4.3.

As curvas do modelo PB6 para os dados de biossorção monocomponente dos íons cobre e cromo pela alga *Sargassum* sp. e de troca iônica monocomponente dos íons ferro e zinco pela zeólita NaY são apresentadas, respectivamente, nas Figuras 4.9 e 4.10.

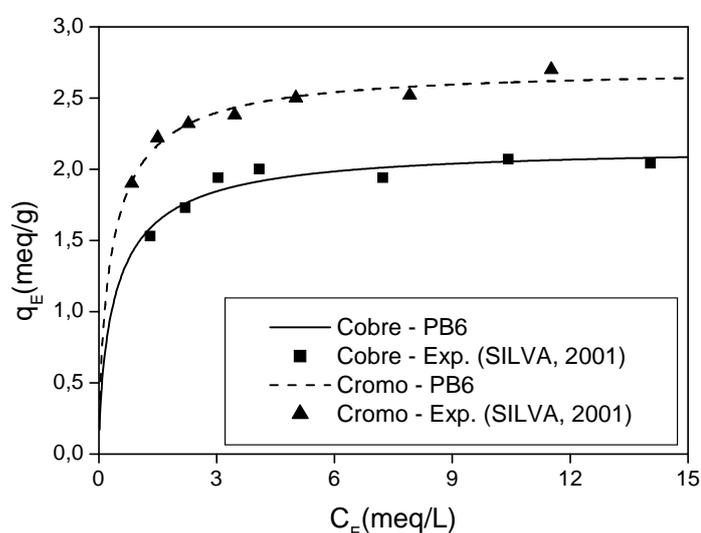


Figura 4.9 – Isotermas de biossorção dos íons cobre e cromo pela alga *Sargassum* sp. (modelo PB6).

Os resultados apresentados nas Figuras 4.9 e 4.10 confirmam o bom desempenho dos modelos apresentados na Tabela 4.7. É importante ressaltar que nestas figuras é apresentado apenas o modelo PB6 por não haver diferença significativa (numérica e visual) entre os seis modelos estudados.

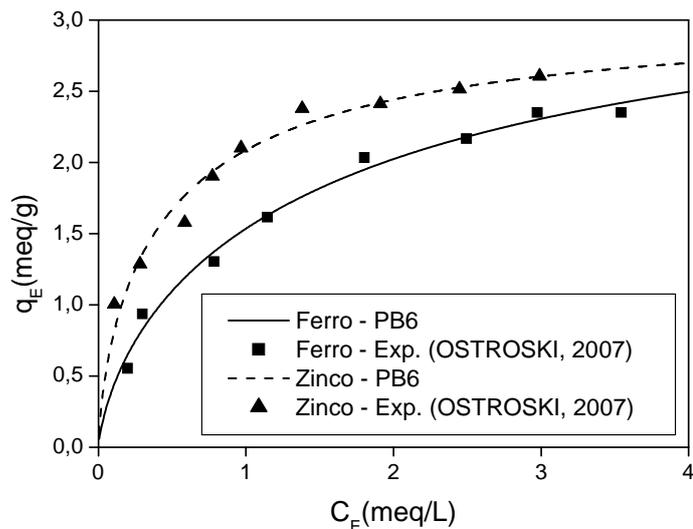


Figura 4.10 – Isotermas de troca iônica dos íons ferro e zinco pela zeólita NaY (modelo PB6).

As Figuras 4.11 e 4.12 apresentam, respectivamente, os perfis dos potenciais elétricos nas superfícies adsorventes e os perfis dos potenciais químicos, calculados com os parâmetros obtidos para o modelo PB6, ambos aplicados a dados experimentais de biossorção monocomponente dos íons cobre e cromo pela alga *Sargassum* sp. e de troca iônica monocomponente dos íons ferro e zinco pela zeólita NaY.

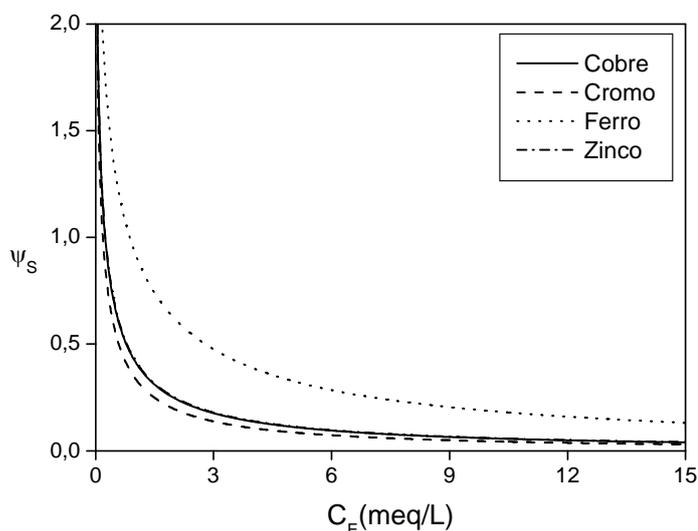
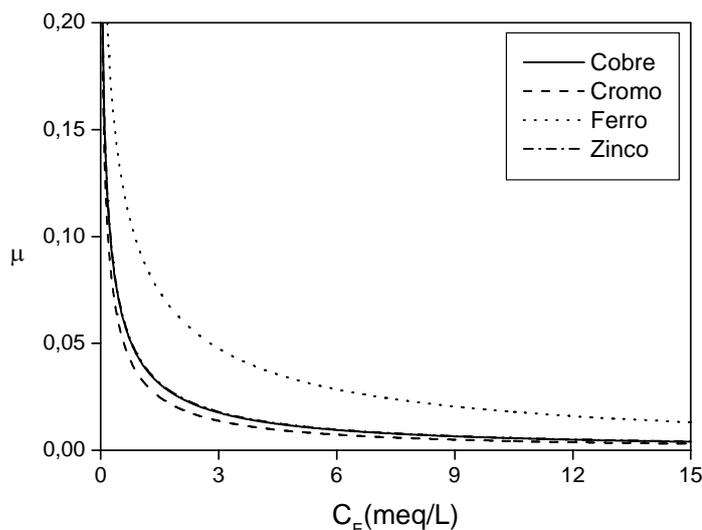


Figura 4.11 – Potencial elétrico na superfície adsorvente das isotermas de biossorção dos íons cobre e cromo alga *Sargassum* sp. e de troca iônica dos íons ferro e zinco pela zeólita NaY (modelo PB6).



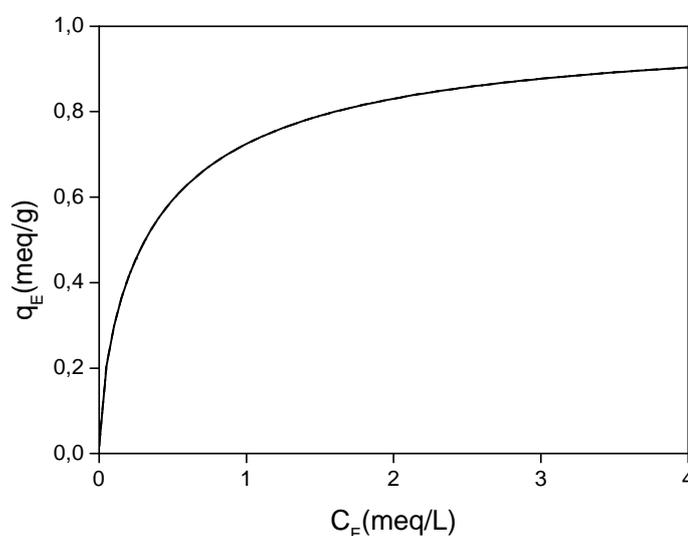
**Figura 4.12 – Potencial químico das isotermas de bioadsorção dos íons cobre e cromo pela alga *Sargassum* sp. e de troca iônica dos íons ferro e zinco pela zeólita NaY (modelo PB6).**

Nas Figuras 4.11 e 4.12 observa-se claramente a dependência dos perfis de  $\psi_s$  e  $\mu$  com o parâmetro  $N e^{-A}$ , ou seja, quanto maior o valor de  $N e^{-A}$  maiores os valores de  $\psi_s$  e  $\mu$ , além disso, observa-se que os perfis de  $\psi_s$  e  $\mu$ , para a bioadsorção do cobre e a troca iônica do zinco, praticamente coincidem, por apresentarem valores de  $N e^{-A}$  muito próximos. Observa-se também que os formatos das curvas de  $\psi_s$  e  $\mu$  são idênticos, no entanto,  $\psi_s$  apresenta uma proporção de aproximadamente dez vezes o valor de  $\mu$ .

Tem-se, portanto, um modelo com dois parâmetros ajustáveis, que possuem significado físico e com desempenho equivalente às isotermas clássicas (com o mesmo número de parâmetros ajustáveis) de ampla utilização na representação de dados experimentais de adsorção, sendo que as formulações mais simples podem ser utilizadas sem prejuízo na qualidade. Isto nos levaria a concluir que a análise do modelo estaria finalizada, todavia ainda há outros dois pontos importantes a serem analisados: o valor do comprimento intrínseco do problema ( $L$ ), que até este ponto não foi discutido, e a área superficial adsorvente ( $A_s$ ) que pode ser obtida por meio de dados experimentais.

Com o intuito de avaliar a relação entre os parâmetros  $N_s$ ,  $A_s$  e  $L$ , foram realizadas simulações para três conjuntos de valores destes parâmetros. O primeiro conjunto é formado pelos valores  $N_s = 1,0 \text{ meq/dm}^2$ ,  $L = 1,0 \text{ dm}$  e  $A_s = 1,0 \text{ dm}^2/\text{g}$ , o segundo por  $N_s = 0,1 \text{ meq/dm}^2$ ,  $L = 0,1 \text{ dm}$  e  $A_s = 10 \text{ dm}^2/\text{g}$ , e o terceiro por  $N_s = 10$

$\text{meq/dm}^2$ ,  $L = 10 \text{ dm.e}$  e  $A_s = 0,1 \text{ dm}^2/\text{g}$ . Os resultados destas simulações são apresentados na Figura 4.13.



**Figura 4.13** – Isoterma de Poisson-Boltzmann para três conjuntos de valores dos parâmetros  $A_s$ ,  $N_s$  e  $L$ .

As curvas das isotermas apresentadas na Figura 4.13 são idênticas para os três conjuntos de valores dos parâmetros  $N_s$ ,  $A_s$  e  $L$ , o que mostra uma correlação entre estes parâmetros. Avaliando tal resultado é possível considerar dois parâmetros ajustáveis, a saber  $N_s A_s$  e  $L A_s$ , pois se o valor de  $A_s$  for multiplicado um fator  $f$  e os valores de  $L$  e  $N_s$  forem divididos pelo mesmo fator  $f$ , o resultado obtido pela isoterma de Poisson-Boltzmann é o mesmo. Os parâmetros  $N_s A_s$  e  $L A_s$  foram calculados para os modelos PB4 e PB6 aplicados a sistemas monocomponentes de bioadsorção dos íons cobre e cromo pela alga *Sargassum* sp. e de troca iônica dos íons ferro e zinco pela zeólita NaY. Os valores obtidos são apresentados na Tabela 4.8.

Esta mesma tabela permite evidenciar a semelhança entre os termos  $N_s A_s$  do modelo de isoterma de Poisson-Boltzmann e  $q_{Max}$  da isoterma de Langmuir. Tal semelhança é mais evidente para os dados de bioadsorção dos íons cobre e cromo pela alga *Sargassum* sp.. Verifica-se também na Tabela 4.8 que, apesar da mudança nos parâmetros ajustáveis, o desempenho dos modelos continua o mesmo. Assim, tem-se um modelo de dois parâmetros ajustáveis, obtido com base teórica consistente.

Tabela 4.8 – Parâmetros dos modelos PB4 e PB6 calculados para dados dos íons cobre, cromo, ferro e zinco.

Modelo	Cobre	Cromo	Ferro	Zinco
PB4	$F_{obj} = 0,0266$	$F_{obj} = 0,0156$	$F_{obj} = 0,0422$	$F_{obj} = 0,0844$
	$R^2 = 0,883$	$R^2 = 0,960$	$R^2 = 0,987$	$R^2 = 0,968$
	$R^2_{ajus} = 0,860$	$R^2_{ajus} = 0,952$	$R^2_{ajus} = 0,985$	$R^2_{ajus} = 0,963$
	$L A_S (dm^3 g^{-1}) = 1,74$	$L A_S = 2,89$	$L A_S = 0,760$	$L A_S = 2,37$
	$N_S A_S (meq g^{-1}) = 2,16$	$N_S A_S = 2,71$	$N_S A_S = 3,61$	$N_S A_S = 3,07$
PB6	$F_{obj} = 0,0266$	$F_{obj} = 0,0156$	$F_{obj} = 0,0402$	$F_{obj} = 0,0896$
	$R^2 = 0,883$	$R^2 = 0,960$	$R^2 = 0,988$	$R^2 = 0,966$
	$R^2_{ajus} = 0,859$	$R^2_{ajus} = 0,952$	$R^2_{ajus} = 0,985$	$R^2_{ajus} = 0,961$
	$L A_S (dm^3 g^{-1}) = 1,73$	$L A_S = 2,88$	$L A_S = 0,790$	$L A_S = 2,40$
	$N_S A_S (meq g^{-1}) = 2,16$	$N_S A_S = 2,71$	$N_S A_S = 3,54$	$N_S A_S = 3,06$

#### 4.1.3 Modelos de isotermas de adsorção monocomponente semi-empírica

Como já citado anteriormente, a isoterma de Poisson-Boltzmann pode ser dividida em três partes, sendo que duas delas ( $A_S N_S$ ) formam um termo equivalente à capacidade máxima teórica de sorção e a outra ( $e^{\mu-\psi_S}$ ) fornece o comportamento de  $q_E$  entre zero e a capacidade máxima teórica de sorção. Na Figura 4.14 é apresentado o termo  $-(\mu-\psi_S)$  em função da concentração da fase fluída para os parâmetros obtidos para a bioadsorção do íon cobre pela alga *Sargassum* sp..

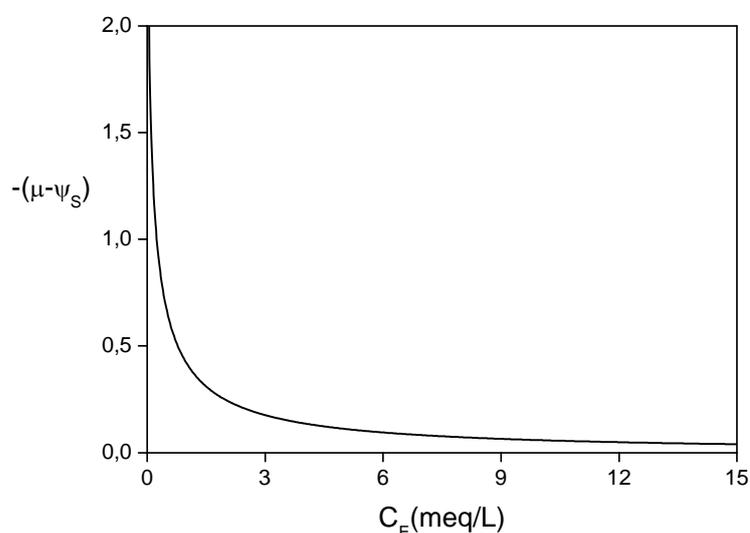


Figura 4.14 – Perfil de  $-(\mu-\psi_S)$  em função de  $C_E$  para bioadsorção do íon cobre.

Com base no perfil apresentado na Figura 4.14, pode-se propor uma isoterma semi-empírica que tem a seguinte forma:

$$q_E = q_{Max} e^{-f(C_E)} \quad (4.11)$$

em que  $q_{Max}$  é a capacidade máxima teórica de adsorção e a função  $f(C_E)$  deve ter um comportamento similar ao do gráfico da Figura 4.14. Uma possibilidade é:

$$f(C_E) = \frac{a}{C_E^n} \quad (4.12)$$

assim, a proposta de isoterma semi-empírica é expressa por:

$$q_E = q_{Max} \exp\left(-\frac{a}{C_E^n}\right) \quad (4.13)$$

portanto, tem-se nesta isoterma semi-empírica três parâmetros ajustáveis:  $q_{Max}$ ,  $a$  e  $n$ . Sendo que o parâmetro  $q_{Max}$  tem interpretação semelhante ao parâmetro da isoterma de Langmuir, e os parâmetros  $a$  e  $n$  remete à isoterma de Freundlich.

Outra função que pode ser usada como  $f(C_E)$  é semelhante àquela apresentada pela Equação (3.49), pois o perfil de um gráfico obtido com esta equação é análogo àquele apresentado na Figura 4.14. Assim, tem-se uma aplicação interessante por somar mais uma característica da equação de Poisson-Boltzmann à isotérmica semi-empírica proposta. Portanto:

$$q_E = q_{Max} \left( \frac{1 - e^{-b C_E}}{1 + e^{-b C_E}} \right)^n \quad (4.14)$$

em que  $q_{Max}$ ,  $b$  e  $n$  são parâmetros ajustáveis do modelo.

Assim como feito para os diferentes modelos de isoterma de Poisson-Boltzmann, foram dados nomes simbólicos a cada uma destas isotermas semi-empíricas para facilitar a referência. São apresentados na Tabela 4.9 os nomes representativos de cada uma das isotermas semi-empíricas, como também as equações que as representam e os respectivos valores dos parâmetros calculados aplicando as isotermas a dados de bioadsorção monocomponente dos íons cobre e

chromo pela alga *Sargassum* sp. e troca iônica monocomponente dos íons ferro e zinco pela zeólita NaY.

**Tabela 4.9 – Parâmetros das isotermas semi-empíricas calculados para dados dos íons cobre, cromo, ferro e zinco.**

Modelo	Cobre	Cromo	Ferro	Zinco
<b>SEPB1</b> Eq. (4.13)	$F_{obj} = 0,0155$ $R^2 = 0,932$ $R_{ajus}^2 = 0,898$ $q_{Max} (meq g^{-1}) = 2,06$ $a (meq dm^{-3}) = 0,460$ $n = 1,51$	$F_{obj} = 0,0133$ $R^2 = 0,966$ $R_{ajus}^2 = 0,949$ $q_{Max} = 2,86$ $a = 0,357$ $n = 0,601$	$F_{obj} = 0,0400$ $R^2 = 0,988$ $R_{ajus}^2 = 0,983$ $q_{Max} = 5,46$ $a = 1,26$ $n = 0,341$	$F_{obj} = 0,0764$ $R^2 = 0,971$ $R_{ajus}^2 = 0,961$ $q_{Max} = 7,76$ $a = 1,34$ $n = 0,206$
	$F_{obj} = 0,0135$ $R^2 = 0,941$ $R_{ajus}^2 = 0,911$ $q_{Max} (meq g^{-1}) = 2,03$ $b (dm^3 meq^{-1}) = 0,858$ $n = 0,429$	$F_{obj} = 0,0228$ $R^2 = 0,942$ $R_{ajus}^2 = 0,913$ $q_{Max} = 2,65$ $b = 0,343$ $n = 0,154$	$F_{obj} = 0,0347$ $R^2 = 0,989$ $R_{ajus}^2 = 0,985$ $q_{Max} = 2,49$ $b = 0,888$ $n = 0,558$	$F_{obj} = 0,0483$ $R^2 = 0,982$ $R_{ajus}^2 = 0,976$ $q_{Max} = 2,68$ $b = 1,11$ $n = 0,378$

Observa-se na Tabela 4.9 que os modelos SEPB1 e SEPB2 apresentam bom desempenho, ressaltando que seus resultados foram semelhante às isotermas de Tóth, Radke-Prausnitz, Sips, Redlich-Peterson e Khan que se destacaram nas análises estatística apresentadas nas Tabelas 4.1, 4.2, 4.3 e 4.4.

Para os dados de troca iônica do íon ferro, o modelo SEPB 2 apresenta valor de  $R_{ajus}^2$  maior que qualquer outro modelo apresentado na Tabela 4.3 e igual aos modelos de isotermas de Poisson-Boltzmann apresentados na Tabela 4.7. Para os dados de troca iônica do íon zinco, o modelo SEPB2 apresenta  $R_{ajus}^2$  maior que qualquer outro modelo de isoterma apresentado na Tabela 4.4. Os dados acima confirmam a excelente qualidade dos modelos de isotermas semi-empíricas propostos.

Percebe-se que quando se aplica o modelo SEPB1 a dados experimentais que abrangem uma faixa pequena de  $C_E$ , como é o caso dos dados de troca iônica dos íons ferro e zinco, o valor obtido para o parâmetro  $q_{Max}$  é relativamente alto, fugindo um pouco do significado físico do parâmetro.

As Figuras 4.15, 4.16, 4.17 e 4.18 apresentam os gráficos das isotermas semi-empíricas (SEPB1 e SEPB2), respectivamente, para os dados de bioadsorção do íon cobre pela alga *Sargassum* sp., de bioadsorção do íon cromo pela alga *Sargassum* sp., de troca iônica do íon ferro pela zeólita NaY e de troca iônica do íon zinco pela zeólita NaY,

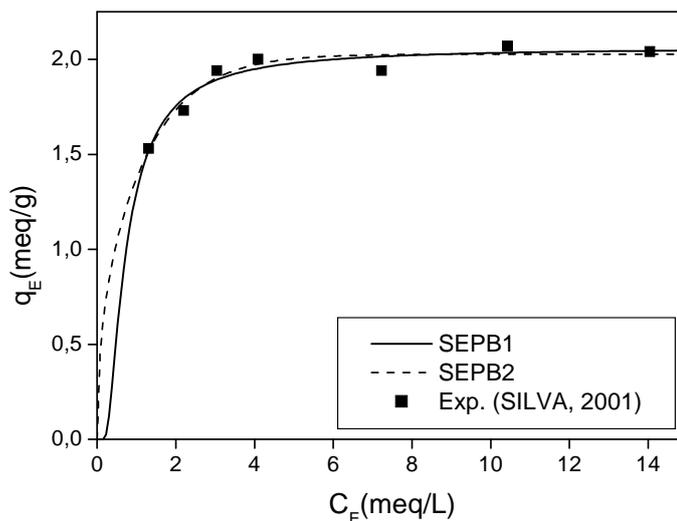


Figura 4.15 – Isotermas de bioadsorção do íon cobre pela alga *Sargassum* sp. (modelos semi-empíricos).

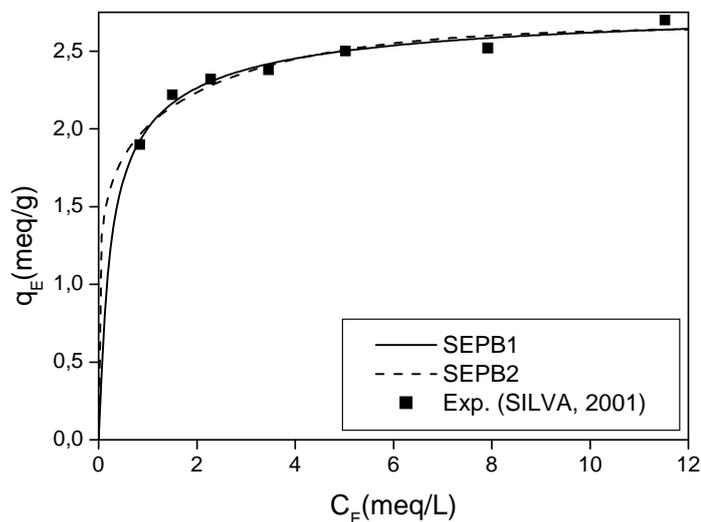


Figura 4.16 – Isotermas de bioadsorção do íon cromo pela alga *Sargassum* sp (modelos semi-empíricos).

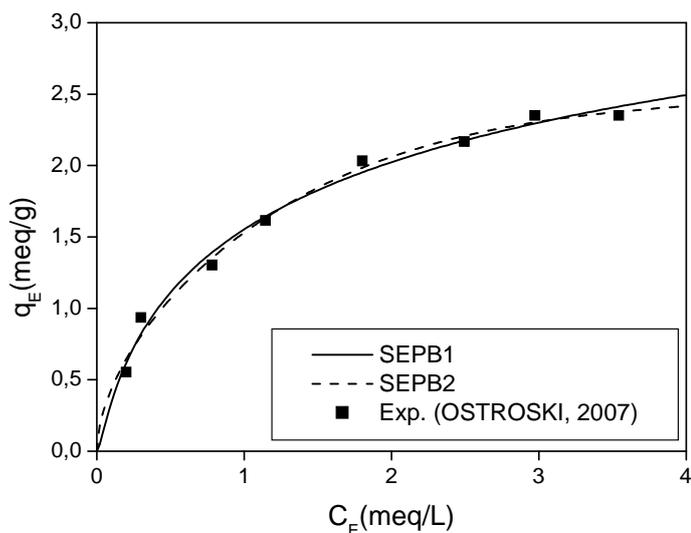


Figura 4.17 – Isotermas de troca iônica do íon ferro pela zeólita NaY (modelos semi-empíricos).

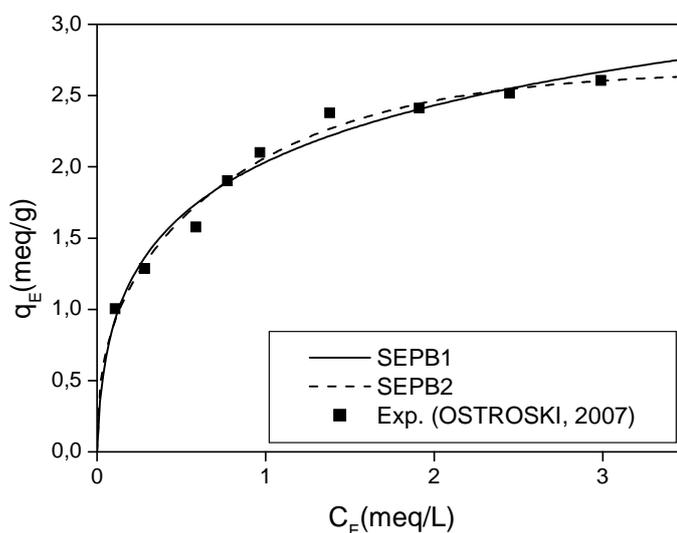


Figura 4.18 – Isotermas de troca iônica do íon zinco pela zeólita NaY (modelos semi-empíricos).

As Figuras 4.15, 4.15, 4.17 e 4.18 confirmam tudo aquilo que foi exposto anteriormente, ou seja, a excelente qualidade dos modelos semi-empíricos. Igualmente, é possível observar nas figuras 4.17 e 4.18 os altos valores de  $q_{Max}$  do modelo SEP-B1 obtidos para os dados de troca iônica dos íons ferro e zinco pela zeólita NaY.

A proposta destas isotermas semi-empíricas ilustra a diferença no grau de dificuldade de se propor uma isoterma com fundamentação teórica ou baseando-se apenas na observação do comportamento de um sistema.

## 4.2 ISOTERMAS MULTICOMPONENTES

Nesta seção, apresentam-se os estudos relativos ao conjunto de dados experimentais de bioadsorção pela alga *Sargassum* sp. em um sistema binário composto pelos íons cobre e cromo, conforme dados por Silva (2001). No item 4.2.1 foi realizada uma avaliação do desempenho dos modelos de adsorção para sistemas binários citados no capítulo 3 deste trabalho. No item 4.2.2 efetuou-se um estudo acerca de modelos binários preditivos. No item 4.2.3 foram discutidos os resultados obtidos para os modelos de isoterma de adsorção de íons para sistemas binários utilizando a equação de Poisson-Boltzmann. E finalmente, no item 4.2.4 delineou-se a aplicação de uma regra de mistura nos modelos de isoterma de adsorção de íons para sistemas binários utilizando a equação de Poisson-Boltzmann.

### 4.2.1 Isotermas de adsorção binárias disponíveis na literatura

Nesta subseção avaliar-se-á o desempenho dos modelos de isotermas de adsorção binária citados no capítulo 3. A Tabela 4.10 apresenta os valores calculados dos parâmetros destas isotermas aplicadas para dados experimentais de bioadsorção binária dos íons cobre e cromo pela alga *Sargassum* sp. (SILVA, 2001). Atribuiu-se índice 1 para o íon cromo e índice 2 para o íon cobre.

**Tabela 4.10 – Parâmetros calculados para dados de bioadsorção binária dos íons cromo (1) e cobre (2) pela alga *Sargassum* sp., obtidos por Silva (2001).**

Langmuir	Sips	Redlich-Peterson
$F_{obj} = 4,92$	$F_{obj} = 1,21$	$F_{obj} = 4,86$
$DMA = 0,201$	$DMA = 0,0921$	$DMA = 0,197$
$DMR = 0,253$	$DMR = 0,0824$	$DMR = 0,252$
$q_{Max} (meq g^{-1}) = 2,51$	$q_{Max} (meq g^{-1}) = 3,60$	$q_{Max} (meq g^{-1}) = 2,20$
$b_1 (dm^3 meq^{-1}) = 6,16$	$b_1 (dm^3 meq^{-1}) = 1,30$	$b_1 (dm^3 meq^{-1}) = 30,4$
$b_2 (dm^3 meq^{-1}) = 0,929$	$b_2 (dm^3 meq^{-1}) = 0,291$	$b_2 (dm^3 meq^{-1}) = 4,56$
	$k_1 = 0,413$	$k_1 = 0,911$
	$k_2 = 0,649$	$k_2 = 0,946$

O melhor desempenho apresentado na Tabela 4.10 é fornecido pela isoterma binária de Sips. O ajuste da isoterma binária de Redlich-Peterson apresenta-se ligeiramente melhor que a isoterma multicomponente de Langmuir, apesar do maior número de parâmetros. As Figuras 4.19 e 4.20 expressam as relações entre as capacidades de bioadsorção no equilíbrio e a calculada pelos modelos binários de Langmuir, Sips e Redlich-Peterson, respectivamente, para os íons cromo e cobre.

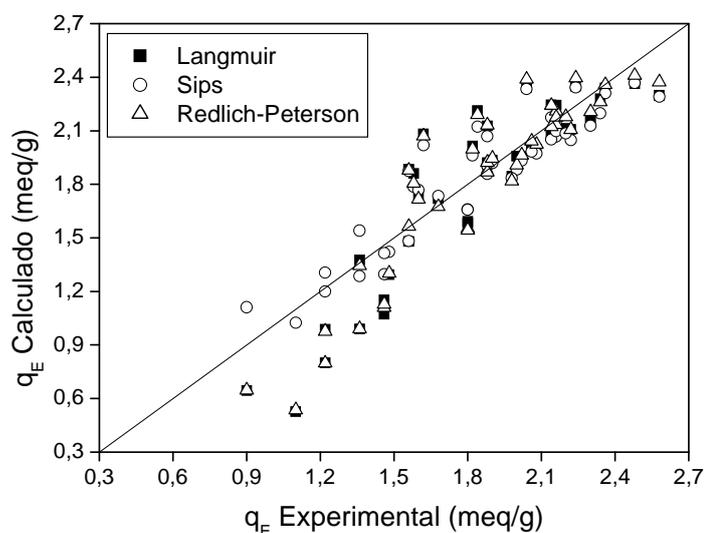


Figura 4.19 – Relação entre as capacidades de bioadsorção binária (cromo e cobre) no equilíbrio e calculada pelos modelos de Langmuir, Sips e Redlich-Peterson, para o íon cromo.

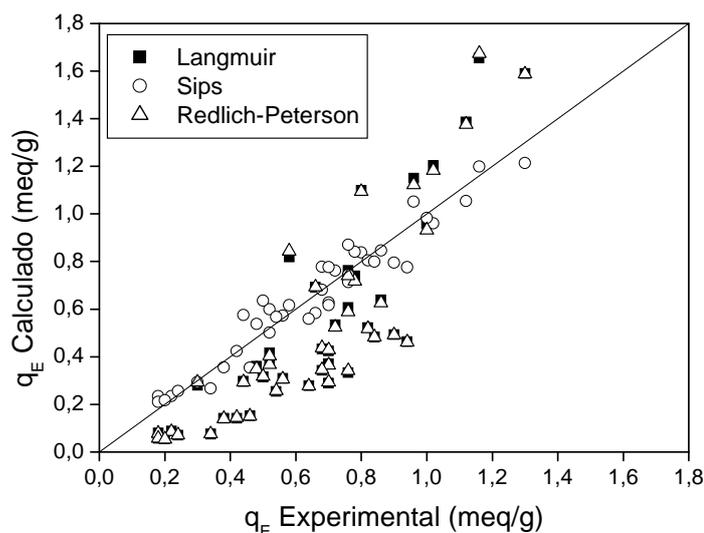


Figura 4.20 – Relação entre as capacidades de bioadsorção binária (cromo e cobre) no equilíbrio e calculada pelos modelos de Langmuir, Sips e Redlich-Peterson, para o íon cobre.

Os resultados apresentados nas Figuras 4.19 e 4.20 ilustram o melhor ajuste do modelo de Sips, principalmente para os dados de bioadsorção do íon cobre na Figura 4.20. Nestas figuras, percebe-se também a qualidade muito próxima entre os modelos de Langmuir e Redlich-Peterson, visto que muitos pontos destes dois modelos quase coincidem, o que se deve aos valores dos parâmetros  $k_1$  e  $k_2$  próximos da unidade.

#### 4.2.2 Modelos preditivos

Pelos resultados obtidos para os modelos monocomponentes, é conveniente que sejam estendidos a sistemas binários apenas os modelos PB4 e PB6. Para facilitar a referência as extensões destes modelos para sistemas binários recebem os nomes representativos PBM4 e PBM6, respectivamente.

Serão testados aqui alguns modelos preditivos, dentre os quais, além da isoterma de Poisson-Boltzmann, estão a extensão do modelo de Langmuir (1918) para sistema binário preditivo e o modelo de Jain e Snoeyink (1973), já apresentados no capítulo 3. Nos modelos preditivos utilizam-se os parâmetros calculados a partir dos dados experimentais nos sistemas monocomponentes de seus respectivos modelos; o modelo de Jain e Snoeyink (1973) utiliza os parâmetros do modelo monocomponente de Langmuir. Os resultados dos desempenhos dos modelos preditivos são apresentados na Tabela 4.11.

**Tabela 4.11 – Desempenho dos modelos preditivos na representação de dados de bioadsorção binária dos íons cromo e cobre pela alga *Sargassum* sp., obtidos por Silva (2001).**

Modelo	$SQ_{Res}$	DMA	DMR
Langmuir	27,3	0,485	0,441
Jain e Snoeyink	17,9	0,397	0,388
PBM1	59,8	0,730	1,21
PBM2	59,7	0,729	1,20

Nota-se que os modelos preditivos testados apresentam resultados ruins, em especial os de Poisson-Boltzmann (PBM4 e PBM6). O modelo de Jain e Snoeyink (1973) consegue melhorar um pouco a predição de Langmuir, contudo ainda está longe de ser satisfatória.

A fim de entender melhor as capacidades preditivas, as Figuras 4.21 e 4.22 apresentam as relações entre as capacidades de bioissorção no equilíbrio e calculada pelos modelos preditivos acima citados, respectivamente, para os íons cromo e cobre.

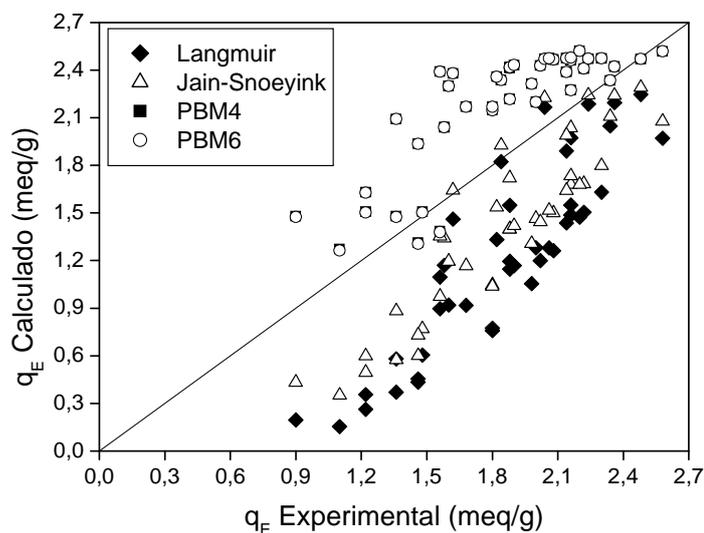


Figura 4.21 – Relação entre as capacidades de bioissorção binária (cromo e cobre) no equilíbrio e calculada pelos modelos preditivos, para o íon cromo.

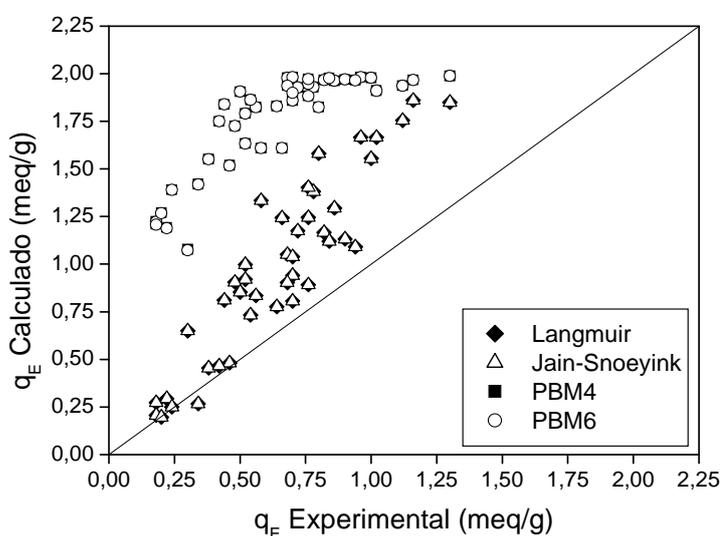


Figura 4.22 – Relação entre as capacidades de bioissorção binária (cromo e cobre) no equilíbrio e calculada pelos modelos preditivos, para o íon cobre.

As Figuras 4.21 e 4.22 indicam que os modelos PBM4 e PBM6 não apresentam diferenças significativas entre si e que o modelo de Jain e Snoeyink (1973) não apresenta diferenças do modelo de Langmuir quanto à bioissorção do íon cobre, sendo que sua correção ocorre sobre a predição de bioissorção do íon cromo,

como já esperado devido à formulação destes modelos. Os valores inadequados dos parâmetros estatísticos para os modelos PBM4 e PBM6, apresentados na Tabela 4.11, são confirmados pelos resultados apresentados nas Figuras 4.21 e 4.22, merecendo destaque a predição da bioadsorção do íon cobre.

#### 4.2.3 Isotermas de adsorção de íons para sistemas binários utilizando a equação de Poisson-Boltzmann

São apresentados neste item os resultados obtidos para modelos de isoterma de adsorção de íons para sistemas binários utilizando a equação de Poisson-Boltzmann. A Tabela 4.12 apresenta os valores dos parâmetros dos modelos de isotermas PBM4 e PBM6 aplicados a dados experimentais de bioadsorção binária dos íons cobre e cromo pela alga *Sargassum* sp. obtidos por Silva (2001). Atribuiu-se índice 1 para o íon cromo e índice 2 para o íon cobre.

**Tabela 4.12 – Parâmetros dos modelos PBM4 e PBM6 calculados para dados de bioadsorção binária dos íons cromo (1) e cobre (2) pela alga *Sargassum* sp., obtidos por Silva (2001).**

PBM4	PBM6
$F_{obj} = 9,42$	$F_{obj} = 9,42$
$DMA = 0,270$	$DMA = 0,270$
$DMR = 0,359$	$DMR = 0,359$
$LA_S (dm^3 g^{-1}) = 783$	$LA_S (dm^3 g^{-1}) = 793$
$N_{S1} A_S (meq g^{-1}) = 1,85$	$N_{S1} A_S (meq g^{-1}) = 1,85$
$N_{S2} A_S (meq g^{-1}) = 0,651$	$N_{S2} A_S (meq g^{-1}) = 0,651$

Percebe-se na Tabela 4.12 que, assim como em sistemas monocomponentes, os ajustes não sofrem grande variação com o modelo. No entanto, os valores dos parâmetros calculados são de ordens de grandeza diferentes quando comparados aos valores obtidos para sistemas monocomponentes. Ainda mais importante é o desempenho inadequado que apresentam pelos modelos PBM4 e PBM6. A princípio, poderia se pensar que isto ocorre devido a um problema de ajuste, mas esta hipótese é descartada, haja vista que os parâmetros estatísticos apresentados na Tabela 4.12 são melhores que os obtidos para modelos preditivos.

A baixa qualidade destes ajustes é facilmente compreendida. Basta lembrar que o formato da curva é dado pelo termo  $e^{\mu_i - \psi_s}$  e que foi verificado no modelo monocomponente que  $\psi_s$  tem valores aproximadamente dez vezes acima do valor de  $\mu$ . Ou seja, o termo de maior influência no modelo é igual para todos os componentes. As Figuras 4.23 e 4.24 apresentam as relações entre as capacidades de bioadsorção no equilíbrio e a calculada pelos modelos binários PBM4 e PBM6, respectivamente, para os íons cromo e cobre.

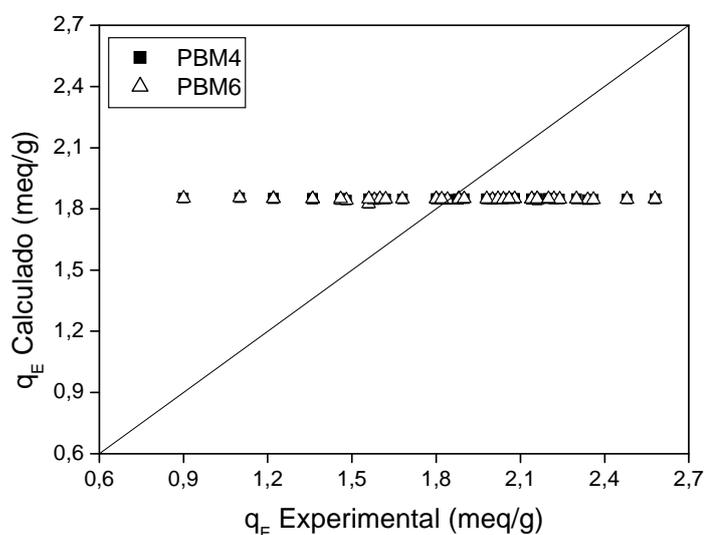


Figura 4.23 – Relação entre as capacidades de bioadsorção binária (cromo e cobre) no equilíbrio e calculada pelos modelos PBM4 e PBM6, para o íon cromo.

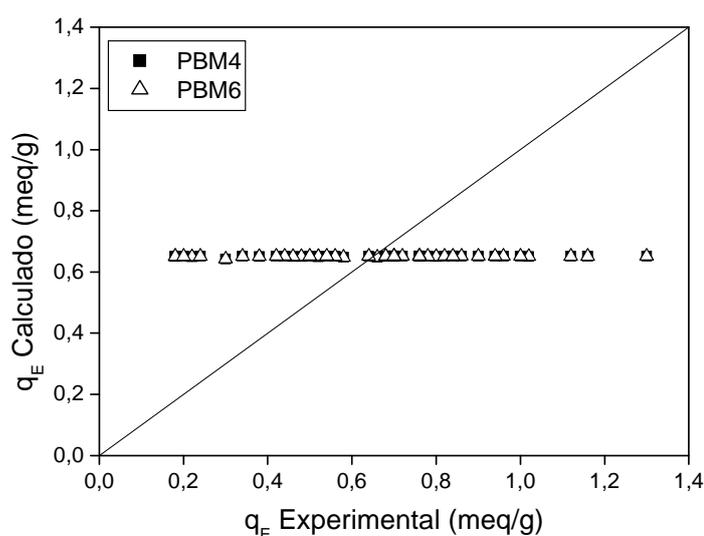


Figura 4.24 – Relação entre as capacidades de bioadsorção binária (cromo e cobre) no equilíbrio e calculada pelos modelos PBM4 e PBM6, para o íon cobre.

Nas Figuras 4.23 e 4.24 observa-se facilmente a razão dos altos valores dos parâmetros estatísticos apresentados na Tabela 4.12. As respostas fornecidas pelos modelos são praticamente linhas retas horizontais, isso está relacionado às características do modelo em torno do termo  $e^{\mu_i - \psi_s}$  acima citadas. Conforme visto no modelo monocomponente, quanto menor o valor do parâmetro  $N_s$ , menores são os valores resultantes de  $\psi_s$  e  $\mu$ , assim, durante o processo de cálculo dos valores ótimos dos parâmetros, o algoritmo torna os parâmetros  $N_{s_i} A_s$  os menores possíveis para que o termo  $e^{\mu_i - \psi_s}$  praticamente não tenha influência sobre o cálculo de  $q_{Ei}$ . Isto explica o fato de os valores de  $q_{Ei}$  serem praticamente constantes, independentemente de  $C_{Ei}$ . Como o termo  $e^{\mu_i - \psi_s}$  não apresenta influência significativa, o cálculo praticamente se resume à  $q_{Ei} \approx N_{s_i} A_s$ . Uma possível interpretação física para esta limitação matemática da isoterma de Poisson-Boltzmann é a dependência do parâmetro de “energia de ativação da adsorção” ( $A$ ) com a fração de cada íon adsorvido em base de equivalentes.

#### 4.2.4 Regras de mistura

Nesta subseção é estudada a aplicação de uma regra de mistura nos modelos de isoterma de sorção de íons para misturas binárias utilizando a equação de Poisson-Boltzmann.

O modelo de Poisson-Boltzmann representa satisfatoriamente os dados experimentais de adsorção monocomponente. O mesmo não se pode afirmar, porém, quando se trata de dados experimentais de misturas binárias. Uma possível explicação para isso é a dependência da “energia de ativação da sorção” ( $A$ ) com a fração de equivalentes de íons adsorvidos, ou seja, assim como uma propriedade termodinâmica ( $M$ ) de mistura, a referida “energia de ativação da sorção” sofre influência da composição da mistura. Na Figura 4.25 é apresentada uma ilustração das grandezas numa mistura binária (1, 2) em função da composição da espécie 1.

Assim, propõe-se a utilização de uma regra de mistura para o parâmetro  $A$ . Esta regra terá por base uma formulação semelhante às regras de misturas de propriedades parciais molares, no entanto, a unidade utilizada para concentrações é

equivalentes, assim tem-se propriedades parciais equivalentes. As frações de equivalentes de íons adsorvidos para sistemas binários, são dadas por:

$$x_1 = \frac{q_{E1}}{q_{E1} + q_{E2}} \quad (4.15)$$

$$x_2 = 1 - x_1 \quad (4.16)$$

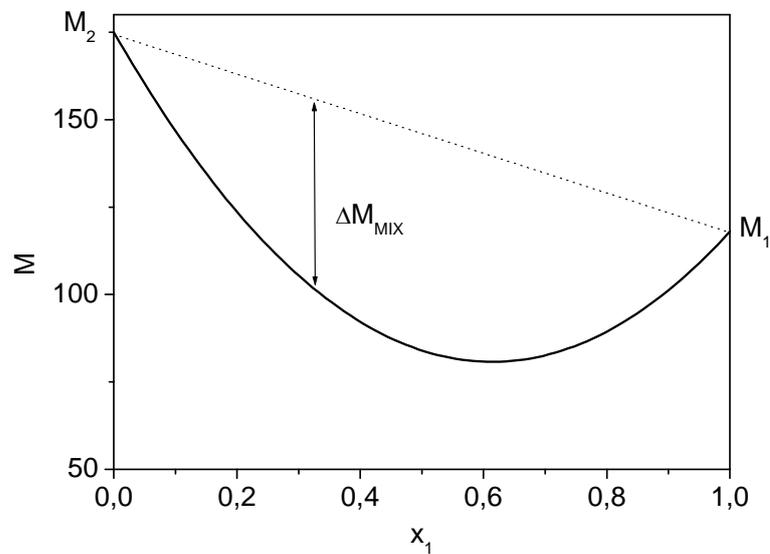


Figura 4.25 – Grandeza de mistura de uma solução binária.

Considerando  $M$  uma propriedade termodinâmica qualquer, tem-se que

$$M_{mix} = x_1 M_1 + (1 - x_1) M_2 + \Delta M_{mix} = x_1 \bar{M}_1 + (1 - x_1) \bar{M}_2 \quad (4.17)$$

em que  $M_{mix}$  é a propriedade da mistura,  $M_i$  a propriedade do componente  $i$  puro e  $\bar{M}_i$  a propriedade parcial equivalente do componente  $i$ , que podem ser obtidas pelas seguintes equações,

$$\bar{M}_1 = M_{mix} + (1 - x_1) \left. \frac{\partial M_{mix}}{\partial x_1} \right|_{T,P} \quad (4.18)$$

$$\bar{M}_2 = M_{mix} - x_1 \left. \frac{\partial M_{mix}}{\partial x_1} \right|_{T,P} \quad (4.19)$$

Usando-se a expansão de Redlich e Kister (1948), com três parâmetros

$$\Delta M_{mix} = x_1 (1 - x_1) \left[ B + C (2 x_1 - 1) + D (2 x_1 - 1)^2 + \dots \right], \quad (4.20)$$

para representar  $\Delta M_{mix}$ , tem-se que

$$\bar{M}_1 = M_1 + (1 - x_1)^2 \left[ B + C (2 x_1 - 1) + D (2 x_1 - 1)^2 \right] + x_1 (1 - x_1)^2 \left[ 2 C + 4 D (2 x_1 - 1) \right] \quad (4.21)$$

$$\bar{M}_2 = M_2 + x_1^2 \left[ B + C (2 x_1 - 1) + D (2 x_1 - 1)^2 \right] - x_1^2 (1 - x_1) \left[ 2 C + 4 D (2 x_1 - 1) \right] \quad (4.22)$$

Portanto, nesta seção são utilizados os dados obtidos nos ajustes monocomponentes, e aplicadas as regras de misturas das Equações 4.21 e 4.22 no parâmetro  $A$ , sendo  $B$ ,  $C$  e  $D$ , parâmetros ajustáveis.

Os resultados dos cálculos dos parâmetros da regra de mistura de Redlich e Kister (1948), com 1, 2 e 3 parâmetros são apresentados na Tabela 4.13.

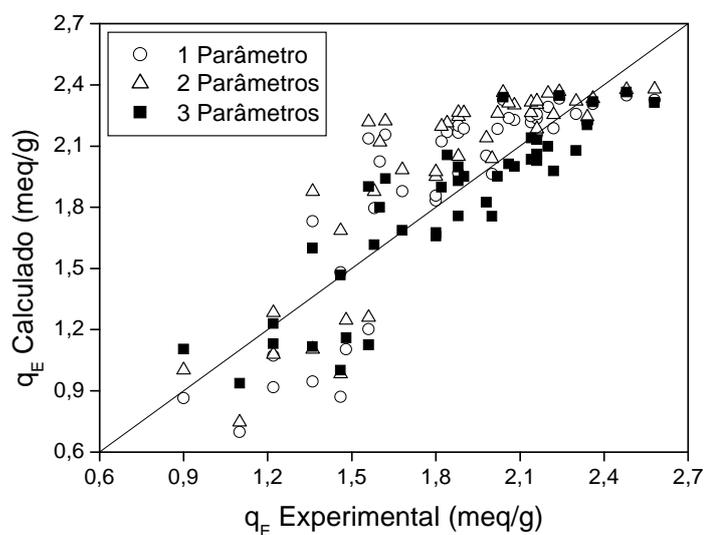
**Tabela 4.13 – Parâmetros da regra de mistura de Redlich e Kister (1948), calculados para os modelos PBM4 e PBM6 aplicados para dados de bio sorção binária dos íons cromo e cobre.**

Nº de parâmetros	PBM4	PBM6
1	$F_{obj} = 5,75$	$F_{obj} = 5,76$
	$DMA = 0,208$	$DMA = 0,208$
	$DMR = 0,289$	$DMR = 0,289$
	$B = 1,87$	$B = 1,87$
2	$F_{obj} = 5,27$	$F_{obj} = 5,29$
	$DMA = 0,203$	$DMA = 0,203$
	$DMR = 0,274$	$DMR = 0,274$
	$B = 1,88$ $C = -0,228$	$B = 1,88$ $C = -0,226$
3	$F_{obj} = 2,34$	$F_{obj} = 2,35$
	$DMA = 0,133$	$DMA = 0,133$
	$DMR = 0,144$	$DMR = 0,144$
	$B = 2,38$ $C = -0,485$ $D = 1,32$	$B = 2,38$ $C = -0,484$ $D = 1,32$

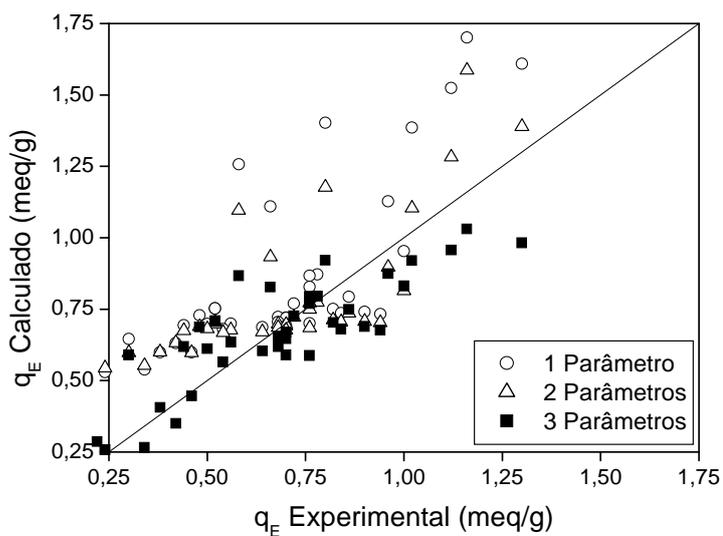
Observa-se na Tabela 4.15 que com 1 e 2 parâmetros a regra de mistura melhora bastante a predição do modelo, mas ainda não é satisfatório se comparado

com os ajustes das isotermas multicomponentes de Langmuir, Sips e Redlich-Peterson. A capacidade de predição do modelo passa a ter bom desempenho com o uso de três parâmetros na regra de mistura, apresentando resultados melhores que as isotermas binárias de Langmuir e Redlich-Peterson.

As Figuras 4.26 e 4.27 apresentam as relações entre as capacidades de bioadsorção no equilíbrio e a calculada pelo modelo PBM4, contendo 1, 2 e 3 termos na regra de mistura, respectivamente, para os íons cromo e cobre.



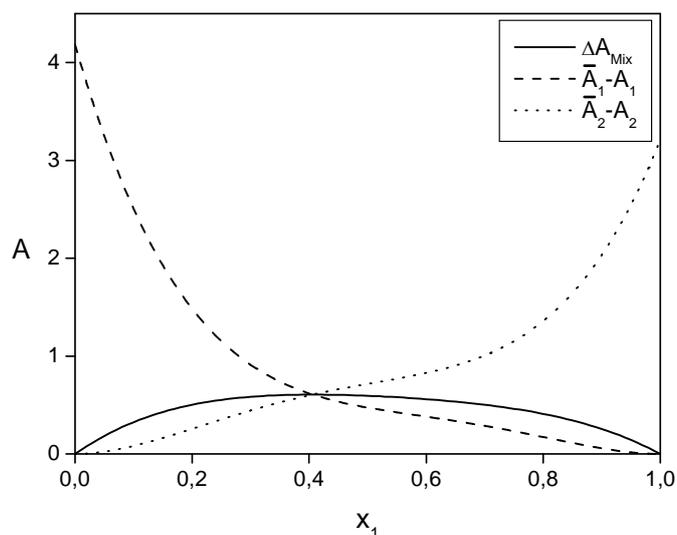
**Figura 4.26 – Relação entre as capacidades de bioadsorção binária (cromo e cobre) no equilíbrio e calculada pelo modelo PBM4 contendo regra de mistura, para o íon cromo.**



**Figura 4.27 – Relação entre as capacidades de bioadsorção binária (cromo e cobre) no equilíbrio e calculada pelo modelo PBM4 contendo regra de mistura, para o íon cobre.**

Nota-se nas Figuras 4.26 e 4.27 a qualidade superior do modelo contendo regra de mistura com três parâmetros. Somando-se os fatos apresentados acima, pode-se dizer que há um forte indício da dependência da “energia de ativação da sorção” ( $A$ ) com a fração de equivalentes de íons adsorvidos.

São apresentadas, na Figura 4.28, as propriedades de mistura e parciais equivalentes, obtidas para o modelo PBM4 usando três parâmetros na regra de mistura de Redlich e Kister (1948).



**Figura 4.28 – Propriedades de mistura e parciais equivalentes para regra de mistura de Redlich e Kister (1948) com três termos.**

Na Figura 4.28, é possível ver um comportamento não linear das propriedades parciais equivalentes, uma característica típica de propriedades parciais. Tem-se, portanto, mais um forte indício da dependência da “energia de ativação da sorção” com a fração de equivalentes de íons adsorvidos.

## 5 CONCLUSÕES

Neste trabalho, foi proposto uma adaptação do modelo de bioadsorção monocomponente de Mafra et al. (2010). Modelo este, baseado na equação de Poisson-Boltzmann a qual utiliza a modelagem matemática de energias potenciais e energia relacionada à adsorção para descrever a distribuição dos íons e a quantidade adsorvida. A principal mudança no modelo acima citado foi realizada, no que diz respeito aos parâmetros ajustáveis da isoterma, de forma a escolher apenas dois parâmetros com significado físico relevante. Foram propostos modelos monocomponente e binário, sendo que para o modelo monocomponente foram propostas seis formas diferentes de solução da equação de Poisson-Boltzmann e para o modelo multicomponente foram utilizadas apenas duas formas de solução. Os modelos propostos foram aplicados a dados experimentais de bioadsorção monocomponente, troca iônica monocomponente e bioadsorção em sistema binário. Para o modelo monocomponente, os resultados se mostraram em concordância com os dados experimentais, no entanto, para o modelo binário os resultados não foram adequados. Este problema foi contornado utilizando-se uma regra de mistura no parâmetro de “energia de ativação da adsorção”.

As diferentes formas de solução da equação de Poisson-Boltzmann não apresentaram diferenças significativas nos desempenhos. Assim, propõe-se utilizar a forma mais simples, ou seja, o modelo PB6 quando a aproximação de Debye-Hückel é válida, caso contrário, o modelo PB4. Conseqüentemente, apenas estes dois modelos foram estendidos para sistemas multicomponentes.

O modelo proposto é de natureza fenomenológica e leva em conta a interação entre as partículas adsorvidas. Sendo assim, o mesmo tem o diferencial de ser obtido pela modelagem dos fenômenos envolvidos no processo de adsorção, apresentando uma base teórica consistente.

O desempenho apresentado pelos modelos de isoterma de Poisson-Boltzmann para sistema monocomponente é equivalente a isotermas que possuem dois parâmetros ajustáveis e, em alguns casos, equivalente aquelas que possuem três parâmetros.

Para tornar mais claro o objetivo deste trabalho quanto ao significado físico do modelo, propuseram-se também isotermas semi-empíricas baseadas no

comportamento das energias potenciais utilizadas na modelagem da isoterma de Poisson-Boltzmann. Apesar do processo de obtenção das isotermas semi-empíricas ser mais fácil e as resultantes não terem parâmetros que nos forneçam com tamanha riqueza as informações sobre o processo como o modelo de Poisson-Boltzmann, as isotermas semi-empíricas apresentam ajustes ainda melhores que a própria isoterma na qual foi baseada.

Ao finalizar este estudo, pode-se destacar algumas sugestões para trabalhos futuros, de forma que a o modelo tenha um emprego mais amplo:

- testar uma grande quantidade de sistemas para se ter um conhecimento melhor das possíveis aplicações do modelo;
- inserir no modelo a contribuição do tamanho do íon;
- estender o modelo para modelagem de troca iônica;
- estender o modelo para sistemas ternários.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AHARONI, C.; UNGARISH, M. **Kinetics of Activated Chemisorption Part 2 - Theoretical Models.** *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions.* v. 73, p. 456-464, 1977.
- ALIJÓ, P.H.R.; TAVARES, F.W.; BISCAIA JR. E.C. **Double layer interaction between charged parallel plates using a modified Poisson–Boltzmann equation to include size effects and ion specificity.** *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* v. 412, p. 29-35, 2012.
- BARBERO, G.; BATALIOTO, F.; EVANGELISTA, L.R. **Fermi-like description of the adsorption phenomenon.** *Physics Letters A,* v. 283, n. 3-4, p. 257-269, 2001.
- BARBERO, G.; EVANGELISTA, L.R. **Adsorption Phenomena and Anchoring Energy in Nematic Liquid Crystals.** London: CRC Press/Taylor and Francis, 2006.
- BARBERO, G.; ZVEZDIN, A.K.; EVANGELISTA, L.R. **Ionic adsorption and equilibrium distribution of charges in a nematic cell.** *Physical Review E,* v. 59, n. 2, p. 1846-1849, 1999.
- BORUKHOV, I.; ANDELMAN, D.; ORLAND, H. **Adsorption of large ions from an electrolyte solution: a modified Poisson–Boltzmann equation.** *Electrochimica Acta.* v. 46, n. 2-3, p. 221-229, 2000.
- BROYDEN, C. G. **A class of methods for solving nonlinear simultaneous equations.** *Mathematics of Computation,* v. 19, n. 92, p. 577-593, 1965.
- CAI, Q.; YE, X.; WANG, J.; LUO, R. **Dielectric boundary force in numerical Poisson–Boltzmann methods: Theory and numerical strategies.** *Chemical Physics Letters.* v. 514, n. 4-6, p. 368-373, 2011.
- CARMO, F.P. **A Equação de Poisson e a Decomposição de Helmholtz-Hodge com Operadores SPH.** 2008. 132f. Tese (Doutorado em Matemática Aplicada) – Departamento de Matemática do Centro Técnico Científico da PUC–Rio, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- CARNIE, S.L.; CHAN, D.Y.C. **Interaction Free Energy between Identical Spherical Colloidal Particles: The Linearized Poisson-Boltzmann Theory.** *Journal of Colloid and Interface Science.* v. 155, n. 2, p. 297-312, 1993.

- CARNIE, S.L.; CHAN, D.Y.C.; STANKOVICH, J. **Computation of Forces between Spherical Colloidal Particles: Nonlinear Poisson-Boltzmann Theory.** *Journal of Colloid and Interface Science.* v. 165, n. 1, p. 116-128, 1994.
- CERCIGNANI, C.; GAMBA, I.M.; LEVERMORE, C.D. **High field approximations to a Boltzmann-Poisson system and boundary conditions in a semiconductor.** *Applied Mathematics Letters.* v. 10, n. 4, p. 111-117, 1997.
- CHAVES, A. **Física Básica: Eletromagnetismo.** Rio de Janeiro: LTC, 2007, 269 p.
- CHENG, Y.; GAMBA, I.M.; MAJORANA, A.; SHU, C.-W. **A discontinuous Galerkin solver for Boltzmann-Poisson systems in nano devices.** *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering.* v. 198, n. 37-40, p. 3130-3150, 2009.
- CHENG, Y.; GAMBA, I.M.; REN, K. **Recovering doping profiles in semiconductor devices with the Boltzmann-Poisson model.** *Journal of Computational Physics.* v. 230, n. 9, p. 3391-3412, 2011.
- CHUN, M.-S.; BOWEN W.R. **Rigorous calculations of linearized Poisson-Boltzmann interaction between dissimilar spherical colloids and osmotic pressure in concentrated dispersions.** *Journal of Colloid and Interface Science.* v. 272, n. 2, p. 330-339, 2004.
- DAS, S.K.; GUHA, A.K. **Biosorption of chromium by *Termitomyces clypeatus*.** *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces.* v. 60, p. 46-54, 2007.
- DAVIS, T.A.; VOLESKY, B.; MUCCI A. **A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae.** *Water Research.* v. 37, p. 4311-4330, 2003.
- DOBNIKAR, J.; HALOŽAN, D.; BRUMEN, M.; GRÜNBERG, H.-H.; RZEHAČ, R. **Poisson-Boltzmann Brownian dynamics of charged colloids in suspension.** *Computer Physics Communications.* v. 159, n. 2, p. 73-92, 2004.
- DUBININ, M.M.; RADUSHKEVICH, L.V. **Equation of the characteristic curve of activated charcoal.** *Chemie in unserer Zeit.* v. 1, p. 875-889, 1947.
- D'YACHKOV, L.G. **Screening of macroions in colloidal plasmas: Accurate analytical solution of the Poisson-Boltzmann equation.** *Physics Letters A.* v. 340, n. 5-6, p. 440-448, 2005.

DYSHLOVENKO, P. **Numerical simulation of colloidal interaction.** *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment.* v. 502, n. 2-3, p. 651-653, 2003.

EVANGELISTA, L. R.; BARBERO, G. **Adsorption phenomenon and external field effect on an isotropic liquid containing impurities.** *Physical Review E,* v. 64, n. 2, p. 021101(1)-021101(7), 2001.

FERREIRA, O.P.; ALVEZ, O.L.; MACEDO, J.S.; GIMENEZ, I.F.; BARRETO, L.S. **Ecomateriais: Desenvolvimento e Aplicação de Materiais Porosos Funcionais.** *Química Nova,* v. 30, n. 2, p. 464-467, 2007.

FLORY, P.J. **Thermodynamics of High Polymer Solutions.** *The Journal of Chemical Physics.* v. 10, p. 51-61, 1942.

FÖRSTNER, U.; WITTMAN G.T.W. **Metal Pollution in the Aquatic Environment.** Berlin: Springer-Verlag, 1979. 486 p.

FREIRE, F.C.M. **Dinâmica de Íons em Células Eletrolíticas.** 2008. 113f. Tese (Doutorado em Física) – Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá.

FREUNDLICH, H.M.F. **Über die adsorption in lösungen.** *Zeitschrift für Physikalische Chemie.* v. 57, p. 385-470, 1906.

FRITZ, W.; SCHLUENDER, E.-U. **Simultaneous adsorption equilibria of organic solutes in dilute aqueous solutions on activated carbon.** *Chemical Engineering Science.* v. 29, p. 1279-1282, 1974.

FRUMKIN, A. **Electrocapillary Curve of Higher Aliphatic Acids and the State Equation of the Surface Layer.** *Zeitschrift für Physikalische Chemie.* v. 116, p. 466-470, 1925.

GALLER, M.; SCHÜRRER, F. **A direct multigroup-WENO solver for the 2D non-stationary Boltzmann–Poisson system for GaAs devices: GaAs-MESFET.** *Journal of Computational Physics.* v. 212, n. 2, p. 778-797, 2006.

HEDSTRÖM, M.; KARNLAND, O. **Ca/Na selectivity coefficients from the Poisson–Boltzmann theory.** *Physics and Chemistry of the Earth.* v. 36, n. 17-18, p. 1559-1563, 2011.

HELGAÐÓTTIR, Á.; GIBOU F. **A Poisson–Boltzmann solver on irregular domains with Neumann or Robin boundary conditions on non-graded adaptive grid.** *Journal of Computational Physics.* v. 230, n. 10, p. 3830–3848, 2011.

HOSSEINI, M.; MERTENS, S.F.L.; GHORBANI, M.; ARSHADI, M.R. **Asymmetrical Schiff bases as inhibitors of mild steel corrosion in sulphuric acid media.** *Materials Chemistry and Physics.* v. 78, p. 800-808, 2003.

HUGGINS, M.L. **Some Properties of Solutions of Long-chain Compounds.** *The journal of Physical Chemistry.* v. 46, p. 151–158, 1942.

IGARASHI, R.N. **Extensão do Modelo de Adsorção com Inclusão da Força de van der Waals em Cristais Líquidos Nemáticos.** 2007. 89f. Dissertação (Mestrado em Física) – Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá.

IGARASHI, R.N.; PEREIRA, H.A.; LENZI, E.K.; EVANGELISTA, L.R. **A Model for Selective Ion Adsorption Including van der Waals Interaction.** *Journal of Physical Chemistry.* v. 112, n. 6, p. 1693-1698, 2008.

IMSL: Math/ Library , Houston: Visual Numerics, Inc., 1997.

ISRAELACHVILI, J.N. **Intermolecular and Surface Forces**, 2 ed., San Diego: Academic Press, 1991.

JAIN, J.S.; SNOEYINK, V.L. **Adsorption from biosolute systems on active carbon.** *Journal (Water Pollution Control Federation).* v. 45, n. 12, p. p. 2463-2479, 1973.

JARROUDI, M. E.; BRILLARD, A. **Asymptotic analysis of the Poisson–Boltzmann equation in biological membrane channels.** *Mathematical Biosciences.* v. 243, n. 1, p. 46-56, 2013.

KHAN, A.R.; ATAULLAH, R.; AL-HADDAD, A. **Equilibrium Adsorption Studies of Some Aromatic Pollutants from Dilute Aqueous Solutions on Activated Carbon at Different Temperatures.** *Journal of Colloid and Interface Science.* v. 194, p. 154-165, 1997.

KRATOCHVIL, D.; VOLESKY, B. **Advances in the biosorption of heavy metals.** *Trends Biochnology.* v. 16, p. 291-300, 1998.

KUYUCAK, N.; VOLESKY, B. **Biosorbents for recovery of metals from Industrial solutions.** *Biotechnology Letters.* v. 10, n. 2, p. 137-142, 1988.

LANGMUIR, I. **The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum.** *Journal of the American Chemical Society*, v. 40, p. 1361-1403, 1918.

LAVARDA, F. L. **Estudo do Potencial de Biossorção dos Íons Cd (II), Cu (II) e Zn (II) pela Macrófita Eichhornia crassipes.** 2010. 114f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Engenharia e Ciências Exatas, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo.

LIDE, D.R. **CRC Handbook of Chemistry and Physics.** 89. ed. (Internet Version), Boca Raton: CRC Press/Taylor and Francis, 2009.

LIMA, E.R.A. **Cálculo De Propriedades Físico-Químicas de Sistemas Coloidais via Equação de Poisson-Boltzmann.** 2008. 144f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia (COPPE), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

LIMA, E.R.A.; BOSTRÖM, M.; SERNELIUS, B.E.; HORINEK, D.; NETZ, R.R.; BISCAIA-JR, E.C.; KUNZ, W.; TAVARES F.W. **Forces between air-bubbles in electrolyte solution.** *Chemical Physics Letters*. v. 458, n. 4-6, p. 299-302, 2008.

LIMA, E.R.A.; TAVARES, F.W.; BISCAIA-JR, E.C. **Finite volume solution of the modified Poisson–Boltzmann equation for two colloidal particles.** *Physical Chemistry Chemical Physics*, v.9, p. 3174-3180, 2007.

LIU, J.L. **Numerical methods for the Poisson–Fermi equation in electrolytes.** *Journal of Computational Physics*. v. 247, p. 88-99, 2013

LIU, Y., LIU, Y.-J., **Biosorption isotherms, Kinetics and Thermodynamics,** *Separation and Purification Technology*, v. 61, p. 229-242, 2008.

LU, B.Z.; ZHOU, Y. C.; J.HOLST, M.; MCCAMMON J.A. **Recent Progress in Numerical Methods for the Poisson-Boltzmann Equation in Biophysical Applications.** *Communications in Computational Physics*. v. 3, n. 5, p. 973-1009, 2008.

MAFRA, M.R.; CARDOZO-FILHO, L.; VOLL, F.A.P.; EVANGELISTA, L.R.; GUIRARDELLO, R.; BARBERO, G. **A model for selective adsorption with a localized adsorption energy.** *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. v. 358, n. 1-3, p. 149-152, 2010.

MARTINS, M.C.; PEREIRA, C.M.; SANTOS, H.A.; DABIRIAN, R.; SILVA, F.; GARCIA-MORALES, V.; MANZANARES, J.A. **Analysis of adsorption of phospholipids at the 1,2-dichloroethane/water interface by electrochemical**

**impedance spectroscopy: A study of the effect of the saturated alkyl chain.** *Journal of Electroanalytical Chemistry*. v. 599, n. 2, p. 367-375, 2007.

MCCABE, W.L., SMITH, J.C., HARRIOTT, P., “**Unit Operations of Chemical Engineering: Cap.25**”, 5 ed., McGraw-Hill, 1993.

MOREIRA, I.S.; FERNANDES, P.A.; RAMOS, M.J. **Accuracy of the numerical solution of the Poisson–Boltzmann equation.** *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*. v. 729, n. 1-2, p. 11-18, 2005.

OSTROSKI, I.C. **Mecanismo de retenção de Fe(III) e Zn(II) em zeólita NaY.** 2007. 96f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá.

PANDA, G.C.; DAS, S.K.; BANDOPADHYAY, T.S.; GUHA A.K. **Adsorption of Nickel on Husk of *Lathyrus sativus*: Behavior and Binding Mechanism.** *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. v. 57, p. 135-142, 2007.

PARKER, G.R. **Optimum isotherm equation and thermodynamic interpretation for aqueous 1,1,2-trichloroethene adsorption isotherms on three adsorbents.** *Adsorption* 1, v. 1, n. 2, p. 113-132, 1995.

PAZIANOTTO, R.A.A. **Aplicação da equação de Poisson-Boltzmann com condição de contorno para regulação carga-potencial a sistemas polieletrólíticos.** 2007. 72f. Dissertação (Mestrado em Biofísica Molecular) – Departamento de Física do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, São José do Rio Preto.

PIETROBELLI, J.M.T.A. **Avaliação do Potencial de Biossorção dos Íons Cd (II), Cu (II) e Zn (II) pela Macrófita *Egeria Densa*.** 2002. 87f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Engenharia e Ciências Exatas, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo.

PINHEIRO, C.H.R. **Zn, Ni, Cr, Cu, Fe e S em lodo de esgoto: comportamento químico, adsorção e proposta de tratamento.** 2007. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo.

PIVOVAROV, S. **Diffuse sorption modeling: Apparent H/Na, or the same, Al/Na exchange on clays.** *Journal of Colloid and Interface Science*. v. 336, n. 2, p. 989-901, 2009.

PIVOVAROV, S. **Diffuse sorption modeling: Ionic adsorption on silica.** *Journal of Colloid and Interface Science*. v. 352, n. 1, p. 158-162, 2010.

POLAT, M.; POLAT, H. **Analytical solution of Poisson-Boltzmann equation for interacting plates of arbitrary potentials and same sign.** *Journal of Colloid and Interface Science.* v. 341, n. 1, p. 178-185, 2010.

POWELL, M.J.D. **Restart procedures for the conjugate gradient method.** *Mathematical Programming.* v.12, n.1, p. 241-254, 1977.

QIAN, Y.; BOWEN, W.R. **Accuracy Assessment of Numerical Solutions of the Nonlinear Poisson-Boltzmann Equation for Charged Colloidal Particles.** *Journal of Colloid and Interface Science.* v. 201, n. 1, p. 7-12, 1998.

RADKE, C.J.; PRAUSNITZ, J.M. **Adsorption of Organic Solutes from Dilute Aqueous Solution on Activated Carbon.** *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals.* v. 11, n. 4, p. 445-451, 1972.

REDLICH, O.; KISTER, A.T. **Algebraic Representation of Thermodynamic Properties and the Classification of Solutions.** *Industrial and Engineering Chemistry.* v. 40, n. 2, p. 345-348, 1948.

REDLICH, O.; PETERSON, D.L. **A Useful Adsorption Isotherm.** *The journal of Physical Chemistry.* v. 63, p. 1024–1024, 1959.

RIBEIRO DE ALMEIDA, R.R.; PEREIRA, H.A.; EVANGELISTA, L.R. **Ion adsorption and external electric field effects on isotropic liquids using a Fermi-like distribution.** *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* v. 388, n. 1-3, p. 77-83, 2011.

RIBEIRO DE ALMEIDA, EVANGELISTA, L.R.; BARBERO, G. **A Poisson–Boltzmann description for the double-layer capacitance of an electrolytic cell.** *Physics Letters A.* v. 376, n. 45, p. 3382-3385, 2012.

ROTH, C.M.; SADER, J.E.; LENHOFF, A.M. **Electrostatic Contribution to the Energy and Entropy of Protein Adsorption.** *Journal of Colloid and Interface Science.* v. 203, n. 1, p. 218-221, 1998.

RUTHVEN, D.M. **Principles of Adsorption and Adsorption Process.** New York: John Wiley e Sons, 1984.

SCHIEWER, S.; PATIL, S.B. **Pectin-rich fruit wastes as biosorbents for heavy metal removal: Equilibrium and kinetics.** *Bioresource Technology.* v. 99, p. 1896-1903, 2008.

SCHIEWER, S.; VOLESKY, B. **Modelins of the Proton-Metal Ion Exchange in Biosorption.** *Environmental Science & Technology.* v. 29, p. 3049-3058, 1995.

SEADER, J.D.; HENLEY, E.J. **Separation process principles.** New York: John Wiley e Sons, 1998.

SHAW, D.J. **Introduction to Colloid & Surface Chemistry.** 4 ed., New York: Butterworth-Heinemann, 1992.

SILVA, E.A. **Estudo da remoção dos íons Cromo(III) e Cobre(II) em colunas de leito fixo pela alga marinha *Sargassum* sp.** 2001. 165f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

SIPS, R. **On the Structure of a Catalyst Surface.** *The Journal of Chemical Physics.* v. 16, p. 490-495, 1948.

STEFFEN, V.; CARDOZO-FILHO, L.; RIBEIRO DE ALMEIDA, R.R.; EVANGELISTA, L.R.; BARBERO, G. **Role of Van der Waals Interaction on Selective Ion adsorption in Liquid Crystals.** *Molecular Crystals and Liquid Crystals.* v. 576, p. 118-126, 2013.

TÓTH, J. **Gas-(DAMPF-) Adsorption an festen oberflächen inhomogener aktivität, I.** *Acta Chimica Academiae Scientarium Hungaricae.* v. 30, n. 4, p. 415-430, 1962.

TUINIER, R. **Approximate solutions to the Poisson–Boltzmann equation in spherical and cylindrical geometry.** *Journal of Colloid and Interface Science.* v. 258, n.1, p. 45-49, 2003.

VEGLIO', F.; BEOLCHINI, F. **Removal of metals by biosorption: a review.** *Hydrometallurgy.* v. 44, p. 301-316, 1997.

VIJAYARAGHAVAN, K.; PADMESH, T.V.N.; PALANIVELU, K.; VELAN, M. **Biossorption of nickel(II) ions onto *Sargassum wightii*: Aplication of two-parameter and three-parameter isotherm models.** *Journal of Hazardous Materials.* v. 133, p. 304-308, 2006.

VOLESKY, B.; HOLAN, Z.R. **Biosorption of Heavy Metals.** *Biotechnology Progress.* v. 11, n. 3. p. 235-250, 1995.

WANG, C.; WANG, J.; CAI, Q.; LI, Z.; ZHAO, H.-K.; LUO R. **Exploring accurate Poisson–Boltzmann methods for biomolecular simulations.** *Computational and Theoretical Chemistry*. v. 1024, p. 34-44, 2013.

WANG, J.; WANG, M.; LI, Z. **Lattice evolution solution for the nonlinear Poisson–Boltzmann equation in confined domains.** *Communications in Nonlinear Science and Numerical Simulation*. v. 13, n. 3, p. 575–583, 2008.

WELTER, R.A. **Estudo de Equilíbrio dos Sistemas Binários e Ternário de Troca Iônica dos Íons Cobre, Cádmio e Cálcio pelo Biopolímero Alginato.** 2009. 197 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

WIDOM, B. **Statistical Mechanics: A Concise Introduction for Chemists.** New York: Cambridge University Press, 2002. 170 p.

XIAO, L.; CAI, Q.; YE, X.; WANG, J.; LUO, R. **Electrostatic forces in the Poisson-Boltzmann systems.** *The Journal of Chemical Physics*. v. 139, n. 9, p. 094106(1)-094106(12) , 2013.

ZHANG, J.; DRECHSLER, A.; GRUNDKE, K.; KWOK, D.Y. **The similarity of electric double-layer interaction from the general Poisson-Boltzmann theory.** *Journal of Colloid and Interface Science*. v. 300, n. 1, p. 391-395, 2006

ZHOLKOVSKIJ, E.K.; DUKHIN, S.S.; MISHCHUK, N.A.; MASLIYAH, J.H.; CZARNECKI, J. **Poisson-Boltzmann equation for spherical cell model: approximate analytical solution and applications.** *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. v. 192, n. 1-3, p. 235-251, 2001.

## APÊNDICE I – Integrais da isoterma de Poisson-Boltzmann

Em uma das formulações da isoterma de Poisson-Boltzmann propostas neste trabalho, tem-se duas integrais, a saber:

$$I_1 = \int_{\psi_D}^{\psi_S} \frac{d\psi}{\sqrt{\cosh(\psi) - \cosh(\psi_D)}} \quad (1.1)$$

$$I_2 = \int_{\psi_D}^{\psi_S} \frac{\cosh(\psi) d\psi}{\sqrt{\cosh(\psi) - \cosh(\psi_D)}} \quad (1.2)$$

Estas integrais não possuem solução analítica, e apresentam singularidades, com isto, torna-se necessário um tratamento matemático para contornar este problema. O uso de algumas transformações de variáveis mostrou-se promissor em contornar estas características indesejadas.

São necessárias três transformações de variáveis, são elas:

$$u = \sinh\left(\frac{\psi}{2}\right) \quad (1.3)$$

$$v = \sqrt{u^2 - \sinh^2(\psi_D/2)} \quad (1.4)$$

$$x = \frac{v}{\sinh(\psi_D/2)} \quad (1.5)$$

Aplicando as transformações de variáveis representadas pelas Equações (1.3), (1.4) e (1.5) nas integrais das Equações (1.1) e (1.2), tem-se:

$$I_1 = \sqrt{2} \int_0^{\sqrt{\frac{\sinh^2(\psi_S/2)}{\sinh^2(\psi_D/2)} - 1}} \frac{dx}{\sqrt{(x^2 + 1) \sinh^2(\psi_D/2) + 1} \sqrt{x^2 + 1}} \quad (1.6)$$

$$I_2 = 2\sqrt{2} \sinh^2(\psi_D/2) \int_0^{\sqrt{\frac{\sinh^2(\psi_S/2)}{\sinh^2(\psi_D/2)} - 1}} \frac{\sqrt{x^2+1} dx}{\sqrt{(x^2+1) \sinh^2(\psi_D/2) + 1}} + \sqrt{2} \int_0^{\sqrt{\frac{\sinh^2(\psi_S/2)}{\sinh^2(\psi_D/2)} - 1}} \frac{dx}{\sqrt{(x^2+1) \sinh^2(\psi_D/2) + 1} \sqrt{x^2+1}} \quad (1.7)$$

Nas Equações (1.1) e (1.2), as funções a serem integradas

$$f_1(\psi) = \frac{1}{\sqrt{\cosh(\psi) - \cosh(\psi_D)}} \quad (1.8)$$

$$f_2(\psi) = \frac{\cosh(\psi)}{\sqrt{\cosh(\psi) - \cosh(\psi_D)}} \quad (1.9)$$

como já citado anteriormente, apresentam singularidades:

$$\lim_{\psi \rightarrow \psi_D} f_1(\psi) = \lim_{\psi \rightarrow \psi_D} f_2(\psi) = \infty \quad (1.10)$$

Tais singularidades não são apresentadas nas funções obtidas após as transformações de variáveis:

$$g_1(x) = \frac{1}{\sqrt{(x^2+1) \sinh^2(\psi_D/2) + 1} \sqrt{x^2+1}} \quad (1.11)$$

$$g_2(x) = \frac{\sqrt{x^2+1}}{\sqrt{(x^2+1) \sinh^2(\psi_D/2) + 1}} \quad (1.12)$$

$$\lim_{x \rightarrow 0} g_1(x) = \lim_{x \rightarrow 0} g_2(x) = \frac{1}{\sqrt{\sinh^2(\psi_D/2) + 1}} \quad (1.13)$$

As Figuras (1.1), (1.2), (1.3) e (1.4) apresentam os gráficos das funções  $f_1(x)$ ,  $f_2(x)$ ,  $g_1(x)$  e  $g_2(x)$ , respectivamente. Pode-se notar, nestas figuras, a diferença no comportamento destas funções antes e depois das mudanças de variáveis.

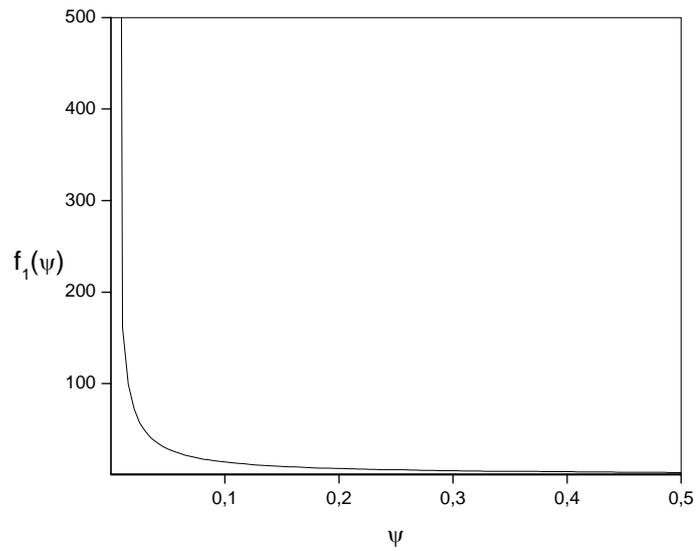


Figura I.1 – Gráfico da função  $f_1$ .

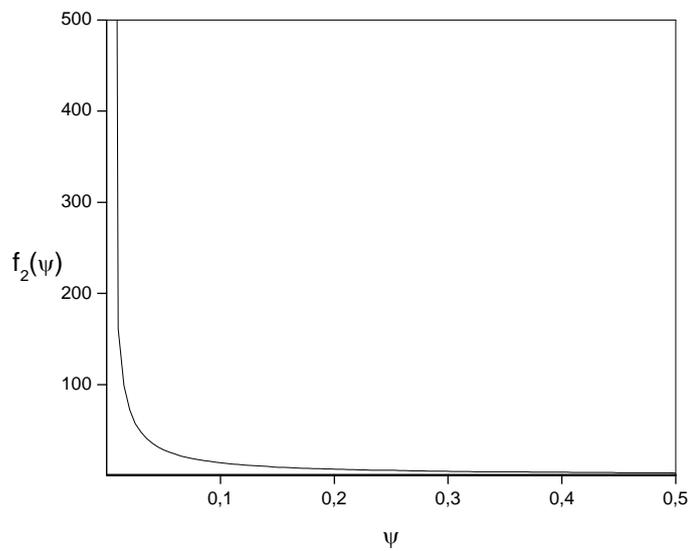


Figura I.2 – Gráfico da função  $f_2$ .

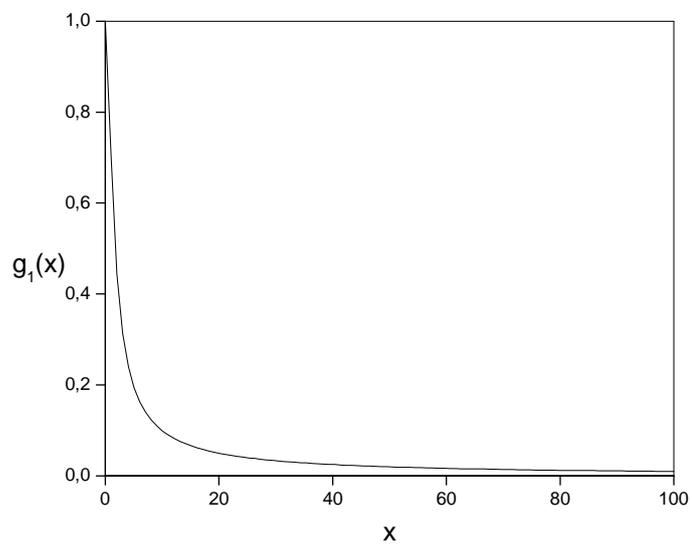


Figura I.3 – Gráfico da função  $g_1$ .

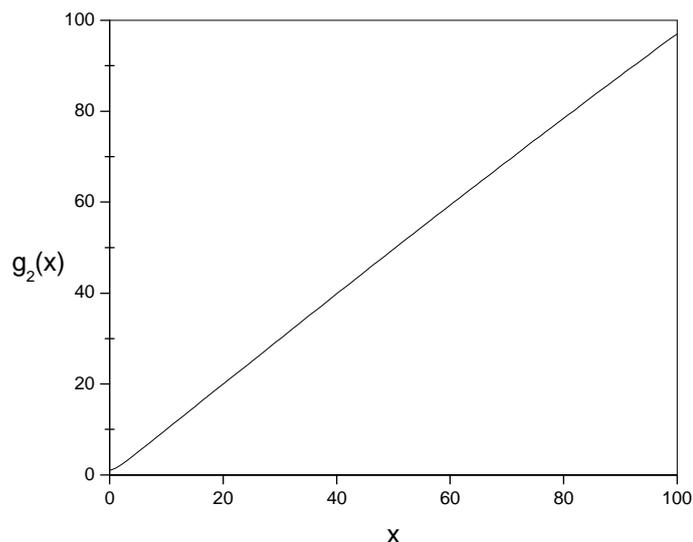


Figura I.4 – Gráfico da função  $g_2$ .

A função  $g_2(x)$  apresenta um comportamento quase linear e a função  $g_1(x)$  tem comportamento semelhante às funções  $f_1(x)$  e  $f_2(x)$ , mas com variação menos acentuada. E o mais importante das funções  $g_1(x)$  e  $g_2(x)$  é que não apresentam o inconveniente de o valor da função tender a infinito no limite inferior de integração.

Devido ao baixo valor de  $\psi_D$  não é difícil notar o porquê da função  $g_2(x)$  apresentar comportamento linear, logo, o comportamento da função  $g_1(x)$  é explicado pela seguinte relação:

$$g_1(x) = \frac{g_2(x)}{x^2 + 1} \quad (I.14)$$

Os valores de  $\psi_D$  obtidos nos sistemas estudados são muito baixos, com isto, é possível fazer a seguinte simplificação para  $\psi_D \approx 0$ , resultando em expressões algébricas para as integrais das Equações (I.6) e (I.7):

$$I_1 = \sqrt{2} \ln \left( \sqrt{\frac{\sinh^2(\psi_S/2)}{\sinh^2(\psi_D/2)} - 1} + \frac{\sinh(\psi_S/2)}{\sinh(\psi_D/2)} \right) \quad (I.15)$$

$$I_2 = \sqrt{2} \sinh(\psi_D/2) \sinh(\psi_S/2) \sqrt{\frac{\sinh^2(\psi_S/2)}{\sinh^2(\psi_D/2)} - 1} + \sqrt{2} \ln \left( \sqrt{\frac{\sinh^2(\psi_S/2)}{\sinh^2(\psi_D/2)} - 1} + \frac{\sinh(\psi_S/2)}{\sinh(\psi_D/2)} \right) \quad (I.16)$$

Para ilustrar a validade das aproximações acima sugeridas, consideram-se as seguintes funções:

$$h_1(x) = g_1(x) \sqrt{x^2 + 1} \quad (I.17)$$

$$h_2(x) = \frac{g_2(x)}{\sqrt{x^2 + 1}} \quad (I.18)$$

As Figuras (I.5) e (I.6) apresentam os gráficos das funções  $h_1(x)$  e  $h_2(x)$ , respectivamente.

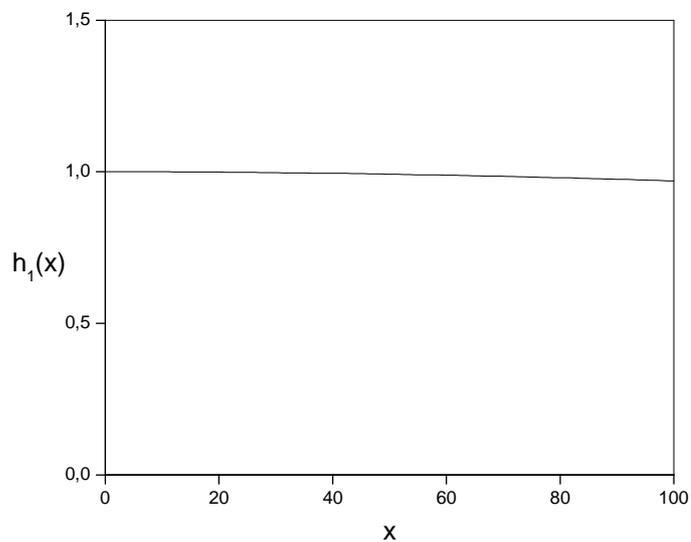
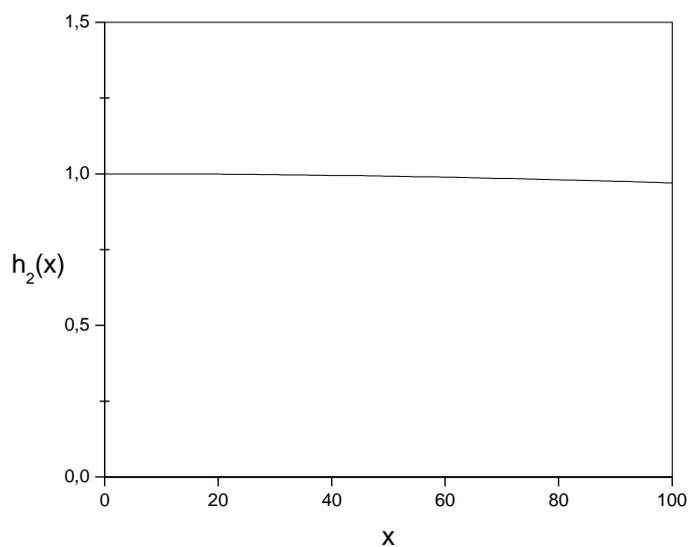


Figura I.5 – Gráfico da função  $h_1$ .



**Figura I.6 – Gráfico da função  $h_2$ .**

A consideração de que  $\psi_D = 0$  seria o mesmo que fixar os valores de  $h_1(x)$  e  $h_2(x)$  iguais à unidade, portanto, as aproximações são razoáveis, visto que apenas próximo do limite superior de integração os valores das funções  $h_1(x)$  e  $h_2(x)$  apresentam um pequeno desvio da aproximação proposta.

## APÊNDICE II – Solução numérica da isoterma de Poisson-Boltzmann

A solução numérica das equações que governam o modelo de isoterma de adsorção/biossorção, baseada na equação de Poisson-Boltzmann, tem sua essência na discretização da equação diferencial:

$$\frac{d^2\psi}{dz^2} = \frac{e^\mu}{L^2} \sinh(\psi) \quad (\text{II.1})$$

A discretização deve ser feita entre  $z=0$  e  $z=D$ , portanto, nestes extremos utilizar-se-á equações do modelo específicas para estes pontos (condições de contorno). Em  $z=0$  utiliza-se a equação que modela o campo elétrico na superfície adsorvente, dada por:

$$\left(\frac{d\psi}{dz}\right)_{z=0} = -\frac{N e^{\mu-A-\psi_s}}{2 C_E L^2} \quad (\text{II.2})$$

Já em  $z=D$ , deve-se lembrar que são consideradas duas possibilidades para os valores de  $\psi_D$  ( $\psi_D \neq 0$  e  $\psi_D = 0$ ), assim sendo, para cada uma destas possibilidades tem-se um modelo diferente. Sendo, respectivamente:

$$\left(\frac{d\psi}{dz}\right)_{z=D} = 0 \quad (\text{II.3})$$

e

$$\psi_D = 0 \quad (\text{II.4})$$

E, por fim, tem-se a equação de conservação da quantidade de íons no sistema:

$$C_E e^\mu \int_0^D \cosh(\psi) dz - \frac{N e^{\mu-A-\psi_s}}{2} = C_E D \quad (\text{II.5})$$

Nota-se que a única característica que diferencia os dois modelos é a condição utilizada para modelar o potencial elétrico em  $z=D$ .

A solução segue o seguinte esquema: primeiramente calculam-se os valores dos potenciais elétricos entre  $z=0$  e  $z=D$  utilizando-se da Equação (II.1) e, como condições de contorno, as Equações (II.2) e (II.3) ou (II.2) e (II.4). Feitos os cálculos dos potenciais elétricos calcula-se o potencial químico utilizando-se da equação (II.5).

Para facilitar esta solução, foram introduzidos alguns parâmetros adimensionais:

$$Z = \frac{z}{D} \quad (\text{II.6})$$

$$b_1 = \frac{D}{L} \quad (\text{II.7})$$

$$b_2 = \frac{N}{C_E D} \quad (\text{II.8})$$

Substituindo os parâmetros adimensionais acima apresentados, nas equações que governam o modelo, obtém-se:

$$\frac{d^2\psi}{dZ^2} = b_1^2 e^\mu \sinh(\psi) \quad (\text{II.9})$$

$$\int_0^1 \cosh(\psi) dZ - \frac{b_2 e^{-A-\psi_s}}{2} = e^{-\mu} \quad (\text{II.10})$$

$$\left( \frac{d\psi}{dZ} \right)_{Z=0} = -\frac{b_1^2 b_2 e^{\mu-A-\psi_s}}{2} \quad (\text{II.11})$$

$$\left( \frac{d\psi}{dZ} \right)_{Z=1} = 0 \quad (\text{II.12})$$

$$\psi_{Z=1} = 0 \quad (\text{II.13})$$

Para calcular os potenciais elétricos entre  $Z=0$  e  $Z=1$  faz-se uso das diferenças finitas. Portanto, o primeiro passo é definir a malha de discretização. A

Figura II.1 apresenta um esquema representando como a malha de discretização é dividida em  $n+1$  pontos.

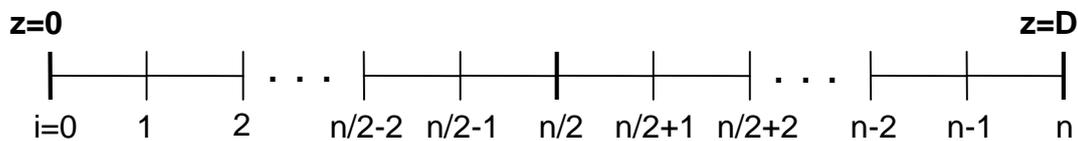


Figura II.1 – Esquema de representação da malha de discretização.

Quando se faz uso do método das diferenças finitas normalmente são aplicadas aproximações para derivadas de diferentes ordens e com diferentes formatos (avançada, central ou atrasada), portanto, para se obter bons resultados é necessário o cuidado em usar todas as aproximações com a mesma precisão. As diferenças finitas utilizadas para aproximação das derivadas neste problema são: diferença avançada de primeira ordem, diferença central de segunda ordem e diferença atrasada de primeira ordem, representadas respectivamente por:

$$y'_j \approx \frac{-3y_j + 4y_{j+1} - y_{j+2}}{2h} + O(h^2) \quad (\text{II.14})$$

$$y''_j \approx \frac{y_{j+1} - 2y_j + y_{j-1}}{h^2} + O(h^2) \quad (\text{II.15})$$

$$y'_j \approx \frac{3y_j - 4y_{j-1} + y_{j-2}}{2h} + O(h^2) \quad (\text{II.16})$$

em que  $h$  é o tamanho do passo usado na malha de discretização, representado por:

$$h = \Delta Z = \frac{1}{n} \quad (\text{II.17})$$

Com a discretização e o uso das diferenças finitas obtém-se o seguinte conjunto de  $n+1$  equações não-lineares:

$$F(\Psi) = \begin{bmatrix} f_0(\Psi) \\ f_1(\Psi) \\ \vdots \\ f_i(\Psi) \\ \vdots \\ f_{n-1}(\Psi) \\ f_n(\Psi) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -2\psi_0 + \alpha_0 e^{-\psi_0} + 2\psi_1 - \alpha_1 \sinh(\psi_1) \\ \psi_2 - 2\psi_1 + \psi_0 - \alpha_1 \sinh(\psi_1) \\ \vdots \\ \psi_{i+1} - 2\psi_i + \psi_{i-1} - \alpha_i \sinh(\psi_i) \\ \vdots \\ \psi_n - 2\psi_{n-1} + \psi_{n-2} - \alpha_{n-1} \sinh(\psi_{n-1}) \\ 2\psi_n - 2\psi_{n-1} + \alpha_{n-1} \sinh(\psi_{n-1}) \end{bmatrix} = 0 \quad (\text{II.18})$$

Para o caso em que  $\psi_D = 0$ , tem-se:

$$F(\Psi) = \begin{bmatrix} f_0(\Psi) \\ f_1(\Psi) \\ \vdots \\ f_i(\Psi) \\ \vdots \\ f_{n-1}(\Psi) \\ f_n(\Psi) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -2\psi_0 + \alpha_0 e^{-\psi_0} + 2\psi_1 - \alpha_1 \sinh(\psi_1) \\ \psi_2 - 2\psi_1 + \psi_0 - \alpha_1 \sinh(\psi_1) \\ \vdots \\ \psi_{i+1} - 2\psi_i + \psi_{i-1} - \alpha_i \sinh(\psi_i) \\ \vdots \\ \psi_n - 2\psi_{n-1} + \psi_{n-2} - \alpha_{n-1} \sinh(\psi_{n-1}) \\ \psi_n \end{bmatrix} = 0 \quad (\text{II.19})$$

em que

$$\alpha_0 = \frac{b_1^2 b_2 e^{\mu-A}}{n} \quad (\text{II.20})$$

$$\alpha_i = \frac{b_1^2 e^{\mu}}{n^2} \quad (\text{II.21})$$

e  $\Psi$  é o conjunto de  $n+1$  incógnitas:

$$\Psi = \begin{bmatrix} \psi_0 \\ \psi_1 \\ \vdots \\ \psi_i \\ \vdots \\ \psi_{n-1} \\ \psi_n \end{bmatrix} \quad (\text{II.22})$$

Para resolver este sistema com  $n+1$  incógnitas usa-se o método de Broyden (1965). Como a matriz Jacobiana obtida para este sistema de equações não-lineares é tridiagonal, utiliza-se o algoritmo de Thomas para resolver, com menor esforço

computacional, o sistema de equações lineares a cada iteração do método de Broyden.

Calculados os valores dos potenciais elétricos é feito, então, uso da equação da conservação de quantidade de íons a fim de calcular o potencial químico. Para solução desta equação em relação ao potencial químico, consideram-se constantes os valores dos potenciais elétricos e aplica-se o método de Newton, obtendo-se:

$$\mu_{i+1} = \mu_i - e^\mu \int_0^1 \cosh(\psi) dZ + \frac{b_2 e^{\mu-A-\psi_s}}{2} + 1 \quad (\text{II.23})$$

em que

$$\int_0^1 \cosh[\psi(Z)] dZ \approx \frac{\Delta Z}{2} \left[ \cosh(\psi_0) + 2 \sum_{i=1}^{n-1} \cosh(\psi_i) + \cosh(\psi_n) \right] \quad (\text{II.24})$$

A solução destas equações é um processo iterativo que se repete até que a variação dos valores dos potenciais elétricos e químico seja muito pequena.

### APÊNDICE III – Adsorção Seletiva de Íons em Cristais Líquidos

Neste apêndice será apresentado um modelo para o fenômeno de adsorção seletiva de íons em cristais líquidos levando em consideração interações de van der Waals entre os íons e a superfície adsorvente, com base na equação de Poisson-Boltzmann. São consideradas diferentes formas de energia de interação. Com a consideração das interações de van der Waals, a energia de adsorção deixa de ser localizada na superfície adsorvente e passa a ser delocalizada.

O fenômeno de adsorção em células de cristais líquidos nemáticos tem sido investigado, principalmente em conexão com seus efeitos na energia de adsorção na superfície. Isto acontece porque as interações de um cristal líquido nemático com o substrato sólido podem ser aproximadas por uma energia localizada. Na maioria dos casos, o mecanismo que controla a orientação em cristais líquidos nemático resulta de forças de curto alcance, assim, espera-se que a força da energia de adsorção resultante seja quase-local na interface sólido-cristal líquido (IGARASHI et al., 2008).

A assimetria em campos elétricos que resultam quando um campo externo é combinado com o campo interno, devido à adsorção na superfície, é um mecanismo importante para explicar a resposta do campo elétrico em células de cristais líquidos nemáticos (BARBERO; EVANGELISTA, 2006). Neste sentido, serão consideradas superfícies adsorventes diferentes.

O modelo de adsorção apresentado aqui é uma modificação do modelo localizado proposto por Barbero, Zvezdin e Evangelista (1999) e generalizado por Evangelista e Barbero (2001). Este modelo foi aplicado em uma análise prévia por Igarashi et al. (2008) com o objetivo de estudar os efeitos de uma interação delocalizada entre os íons e a superfície, usando uma forma simplificada de interação, a qual possibilitou a solução analítica das equações.

Considera-se uma célula na qual suas extremidades são duas placas planas separadas por uma distância  $d$  (como aquela ilustrada na Figura 3.1), e preenchida com um líquido isotrópico caracterizado por uma constante dielétrica  $\varepsilon$  (medida em unidades de  $\varepsilon_0$ ), na qual há presença de impurezas que, por meios de reação química envolvendo uma energia de ativação,  $E_{ativ}$ , dão origem aos íons na amostra. Devido ao fenômeno de adsorção, a distribuição das cargas dá origem a um líquido

localmente carregado, enquanto permanece globalmente neutro. No equilíbrio, a uma temperatura  $T$ , a distribuição dos íons positivos e negativos é dada por:

$$n_{\pm}(z) = n_0 e^{\mu - \Delta \mp \psi(z) - U_{\pm}(z)} \quad (\text{III.1})$$

em que  $\mu$  é o potencial químico, em unidades de  $k_B T$ , e  $\psi(z) = qV(z)/k_B T$  é a energia eletrostática da carga  $q$ , em unidades de  $k_B T$ . A interação superficial delocalizada,  $U_{\pm}(z) = U(z) = u(z)/k_B T$ , é considerada a mesma para ambos os íons, positivos e negativos, em que  $u(z)$  é a interação intermolecular. Considera-se  $n_0$  a densidade de impurezas para uma amostra infinita. A energia de ativação também é medida em unidades de  $k_B T$  como  $\Delta = E_{\text{ativ}}/k_B T$

A densidade líquida de cargas do sistema é dada por:

$$\rho(z) = q[n_+(z) - n_-(z)] = -2n_0 e^{\mu - \Delta - U(z)} \sinh[\psi(z)] \quad (\text{III.2})$$

A distribuição de cargas e o potencial elétrico estão conectados pela equação de Poisson

$$\frac{d^2 V}{dz^2} = -\frac{\rho(z)}{\varepsilon} \quad (\text{III.3})$$

que pode ser representada na forma:

$$\frac{d^2 \psi}{dz^2} = \frac{e^{\mu - \Delta}}{L^2} e^{-U(z)} \sinh[\psi(z)] \quad (\text{III.4})$$

em que  $L$  é o comprimento intrínseco

$$L^2 = \frac{\varepsilon k_B T}{2 n_0 q^2} \quad (\text{III.5})$$

conectado ao comprimento de Debye,  $\lambda_D$ , por meio da relação  $L = \lambda_D e^{-\Delta/2}$  (BARBERO; ZVEZDIN; EVANGELISTA, 1999).

Esta equação diferencial não linear de Poisson-Boltzmann deve ser resolvida com as seguintes condições de contorno no campo elétrico:

$$E(z = \mp d/2) = -\frac{k_B T}{q} \left( \frac{d\psi}{dz} \right)_{z=\mp d/2} = \pm \frac{q \sigma_{1,2}}{\varepsilon} \quad (\text{III.6})$$

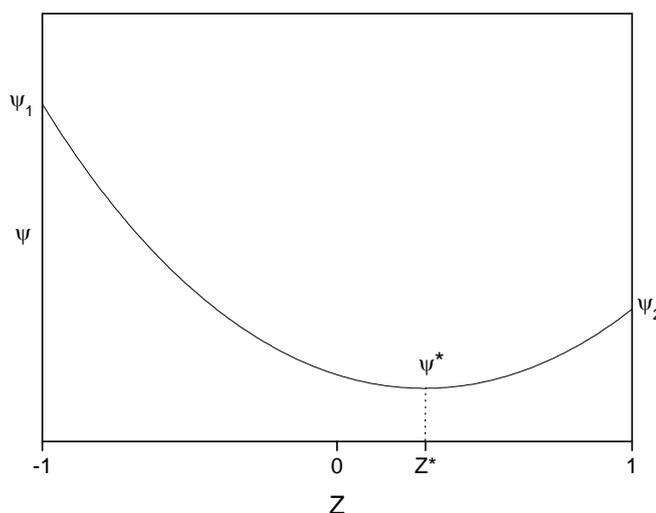
em que

$$\sigma_i = N_i e^{\mu - \psi_i} \quad (\text{III.7})$$

para  $i=1$  ou  $2$ , são as densidades superficiais de cargas adsorvidas, sendo  $N_i$  o número de sítios por unidade de área, em cada superfície, e  $\psi_1 = \psi(z = -d/2)$  e  $\psi_2 = \psi(z = +d/2)$  são os valores dos potenciais elétricos nas superfícies adsorventes. Além disso, a equação diferencial Eq. (III.4) deve ser resolvida de maneira que o valor do potencial seja mínimo em um ponto da coordenada  $z$  no interior da amostra, ou seja,

$$\left( \frac{d\psi}{dz} \right)_{z=z^*} = 0 \quad (\text{III.8})$$

Considerando-se um modelo em que as paredes adsorventes são diferentes, o perfil do potencial elétrico resultante tem formato assimétrico, como ilustrado na Figura III.1.



**Figura III.1 – Perfil de potencial elétrico para superfícies diferentes.**

A última equação que governa o problema é dada pela conservação do número de partículas, representada pela expressão matemática:

$$\frac{N_+ + N_-}{2} + N_B + \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2} = n_0 d \quad (\text{III.9})$$

em que

$$N_{\pm} = \int_{-d/2}^{d/2} n_{\pm}(z) dz \quad (\text{III.10})$$

e

$$N_B = \int_{-d/2}^{d/2} n_0 e^{\mu} dz \quad (\text{III.11})$$

representam, respectivamente, a quantidade total de íons  $\pm$  por unidade de área presentes no meio e o número de partículas por unidade de área não dissociadas.

Levando-se em consideração as expressões acima pode-se escrever:

$$e^{-\mu} = 1 + \frac{1}{2 n_0 d} (N_1 e^{-\psi_1} + N_2 e^{-\psi_2}) + e^{-\Delta} \frac{1}{d} \int_{-d/2}^{+d/2} e^{-U(z)} \cosh[\psi(z)] dz \quad (\text{III.12})$$

As quatro equações fundamentais que governam o comportamento dos potenciais elétricos e químico na amostra são, portanto, as Equações (III.4), (III.6) e (III.12), pois permitem o cálculo de  $\psi^*$ ,  $\psi_1$ ,  $\psi_2$  e  $\mu$ . Estas equações são resolvidas segundo um esquema numérico, semelhante àquele apresentado no Apêndice II.

O conjunto de equações fundamentais acima citado é resolvido numericamente para três diferentes formas representativas de energia de adsorção delocalizada  $U(z)$  (IGARASHI et al., 2008; STEFFEN et al., 2013), a saber:

$$U_a(z) = \begin{cases} \left[ 1 - \frac{d}{2 \lambda_s} (Z+1) \right] U_0 & \text{para } -1 \leq Z \leq \frac{2 \lambda_s}{d} - 1 \\ 0 & \text{para } \frac{2 \lambda_s}{d} - 1 < Z < 1 - \frac{2 \lambda_s}{d} \\ \left[ 1 + \frac{d}{2 \lambda_s} (Z-1) \right] U_0 & \text{para } 1 - \frac{2 \lambda_s}{d} \leq Z \leq 1 \end{cases} \quad (\text{III.13})$$

$$U_b(z) = U_0 \frac{\cosh\left(Z \frac{d}{2\lambda_s}\right)}{\cosh\left(\frac{d}{2\lambda_s}\right)} \quad (\text{III.14})$$

$$U_c(z) = \frac{B}{\left[Z - \left(1 + \frac{2\lambda_s}{d}\right)\right]^3} - \frac{B}{\left[Z + \left(1 + \frac{2\lambda_s}{d}\right)\right]^3} \quad (\text{III.15})$$

em que

$$B = \frac{\left(\frac{2\lambda_s}{d}\right)^3 \left[\left(\frac{2\lambda_s}{d}\right) + 2\right]^3}{2 \left[\left(\frac{2\lambda_s}{d}\right)^3 + 3\left(\frac{2\lambda_s}{d}\right)^2 + 6\left(\frac{2\lambda_s}{d}\right) + 4\right]} U_0 \quad (\text{III.16})$$

Nas expressões acima,  $U_0$  é a força do potencial de van der Waals,  $-1 \leq Z = 2z/d \leq 1$  é a coordenada reduzida, e  $U_\alpha(Z = \pm 1) = U_0 < 0$ , em que  $\alpha = a, b$  ou  $c$ . Além disso,  $\lambda_s$  é um comprimento sobre o qual a energia de interação decai. Os potenciais atingem o menor valor absoluto no centro da célula e são altamente atrativos próximo da superfície, como ilustrado na Figura III.2.

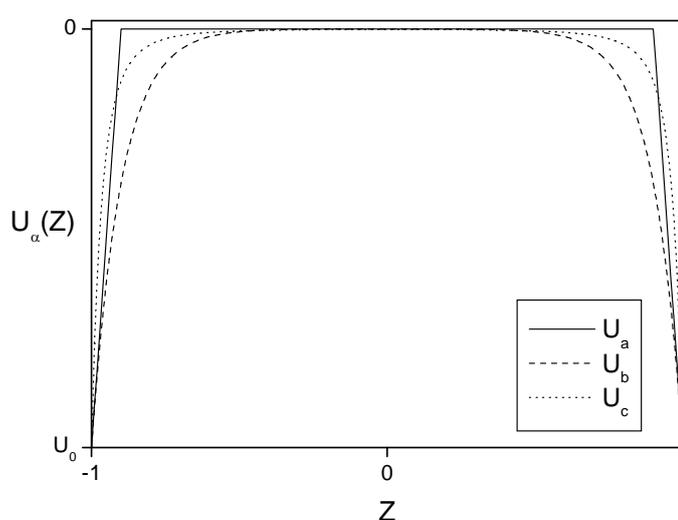


Figura III.2 – Potenciais de adsorção.

A seguir são apresentadas algumas figuras que ilustram o comportamento dos potenciais químico e elétricos, com a variação de alguns parâmetros do modelo, a saber,  $d/2L$ ,  $\Delta$  e  $U_0$ . As Figuras III.3 e III.4 apresentam respectivamente os comportamentos dos potenciais elétricos e químico com a variação de  $d/2L$ . Para os cálculos, foram utilizados os valores  $\Delta = 4$ ,  $U_0 = -0,01$ ,  $L/\lambda_s = 1$ ,  $N_1/2n_0L = 15$  e  $N_2/2n_0L = 5$ . Como o valor de  $U_0$ , utilizado na solução das equações, é pequeno, as diferenças nos resultados obtidos para as três diferentes formas de energia de adsorção delocalizada são muito pequenas, não sendo possível notar tais diferenças graficamente, por isso é apresentada apenas uma curva para cada potencial, sendo válida para as três energias de adsorção.

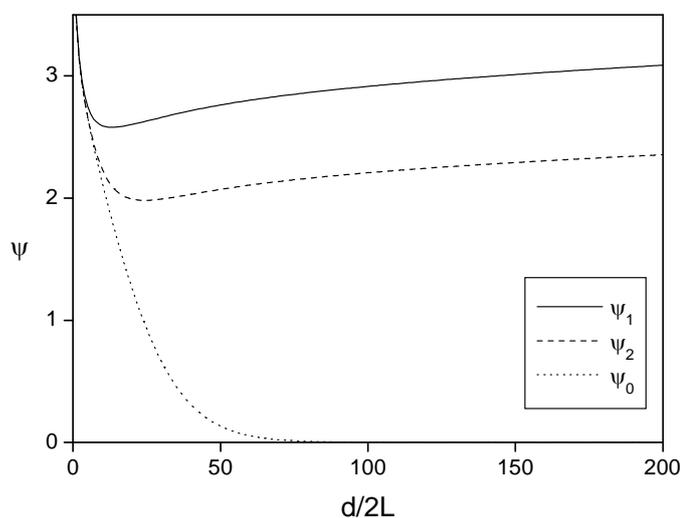


Figura III.3 – Potenciais elétricos nas superfícies e no centro da célula vs  $d/2L$ .

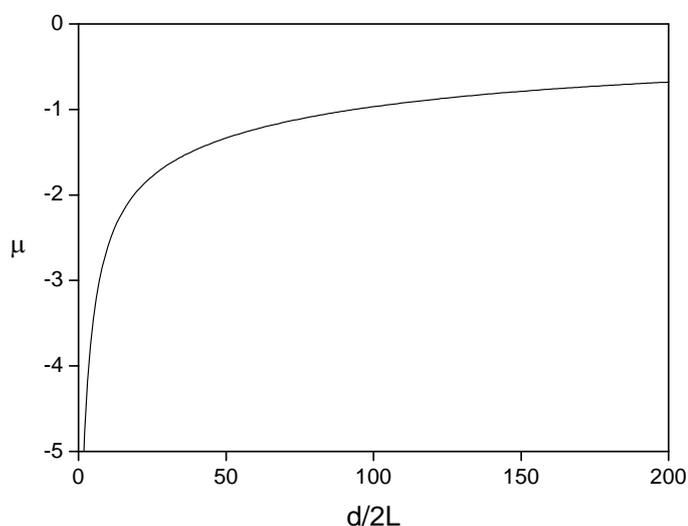


Figura III.4 – Potencial químico vs  $d/2L$ .

Nota-se na Figura III.3 que com o aumento de  $d/2L$  inicialmente os potenciais elétricos nas paredes diminuem bruscamente até atingir o valor mínimo, e após este valor mínimo ser atingido os valores dos potenciais elétricos nas paredes passam a aumentar discretamente. O potencial elétrico no centro da amostra tende a zero com o aumento de  $d/2L$ . Para valores baixos de  $d/2L$  a diferença entre os potenciais nas paredes é praticamente nula, mas esta diferença entre os potenciais elétricos aumenta bruscamente até atingir um valor que passa a ser quase constante. Para valores pequenos de  $d/2L$  a diferença entre os três potenciais elétricos apresentados na Figura III.3 é praticamente nula, ou seja, o potencial elétrico é praticamente constante ao longo de toda a célula. Nota-se na Figura III.4 que, assim como os valores dos potenciais elétrico, o potencial químico tem um variação brusca com o aumento de  $d/2L$  apenas para valores pequenos de  $d/2L$ .

As Figuras III.5 e III.6 apresentam respectivamente as curvas dos potenciais elétricos e químico com a variação de  $\Delta$ . Para os cálculos foram, utilizados os valores  $d/2L=10$ ,  $U_0=-0,01$ ,  $L/\lambda_s=1$ ,  $N_1/2n_0L=15$  e  $N_2/2n_0L=5$ . Novamente, deve-se destacar que o baixo valor de  $U_0$ , utilizado na solução das equações, fornece diferenças muito pequenas nos resultados obtidos para as três diferentes formas de energia de adsorção delocalizada, portanto, apenas uma curva para cada potencial é apresentada.

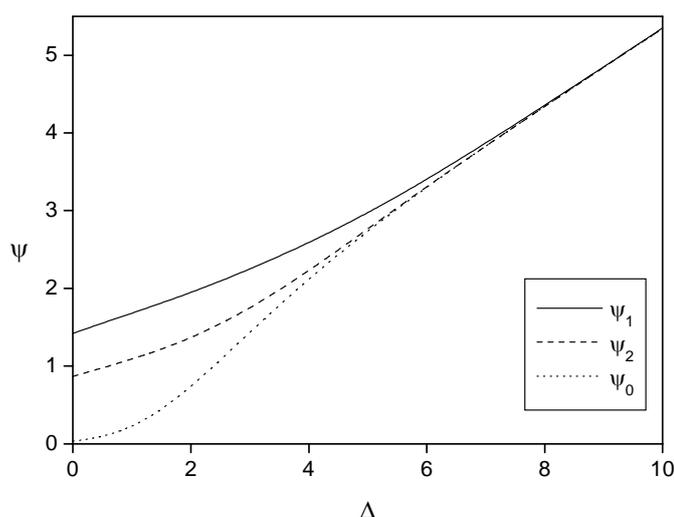


Figura III.5 – Potenciais elétricos nas superfícies e no centro da célula vs  $\Delta$ .

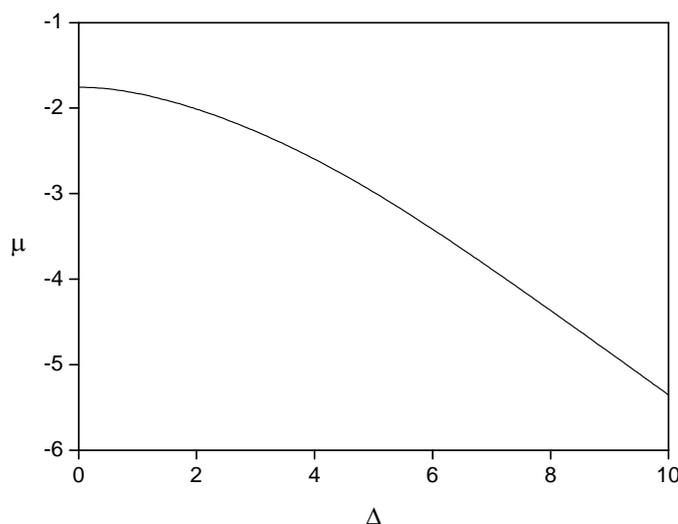


Figura III.6 – Potencial químico vs  $\Delta$ .

Nota-se nas Figuras III.5 e III.6 que o potencial químico diminui com o aumento de  $\Delta$ , já os potenciais elétricos aumentam com o aumento de  $\Delta$ . Percebe-se também que, com o aumento de  $\Delta$ , a diferença entre os potenciais elétricos nas duas superfícies tende a zero, o mesmo pode-se dizer da diferença entre os potenciais nas superfícies e o potencial no centro da amostra, com isto tem-se que, para altos valores de  $\Delta$  o valor do potencial elétrico é praticamente o mesmo ao longo de toda a célula, ou seja, o perfil do potencial elétrico é representado por uma curva que é quase uma linha reta horizontal. Este comportamento é facilmente explicado se analisarmos a Equação (III.4), para altos valores de  $\Delta$  o termo  $e^{-\Delta}$ , presente nesta equação, torna os valores do termo do lado direito da equação muito pequenos, ou seja, a variação do potencial elétrico é muito pequeno o que leva a obter um perfil com variação quase nula.

As Figuras III.7 e III.8 apresentam respectivamente as curvas dos potenciais elétricos e químico com a variação de  $U_0$ . Para os cálculos, foram utilizados os valores  $d/2L = 200$ ,  $\Delta = 4$ ,  $L/\lambda_s = 1$ ,  $N_1/2n_0L = 0,01$  e  $N_2/2n_0L = 0,03$ . Como visto na Figura III.3, para valores altos de  $d/2L$  o potencial elétrico no centro da células tende a zero, logo  $\psi_0$  não será apresentado na Figura III.7. Com a variação de  $U_0$  será possível verificar a influência dos diferentes formatos de energia de adsorção delocalizada.

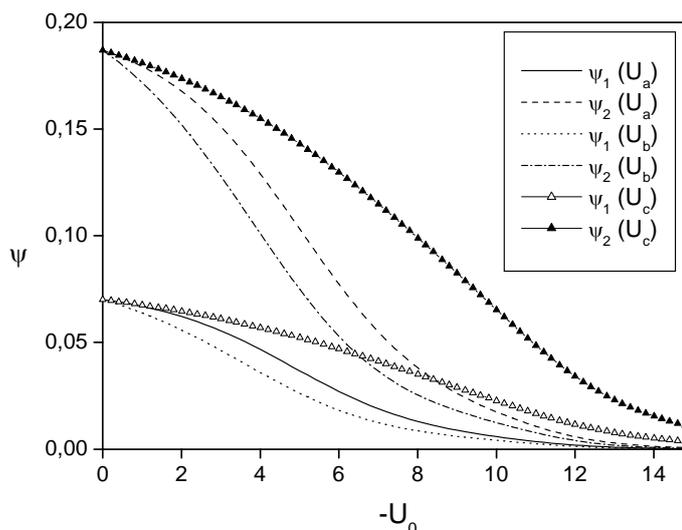


Figura III.7 – Potenciais elétricos nas superfícies vs  $-U_0$ .

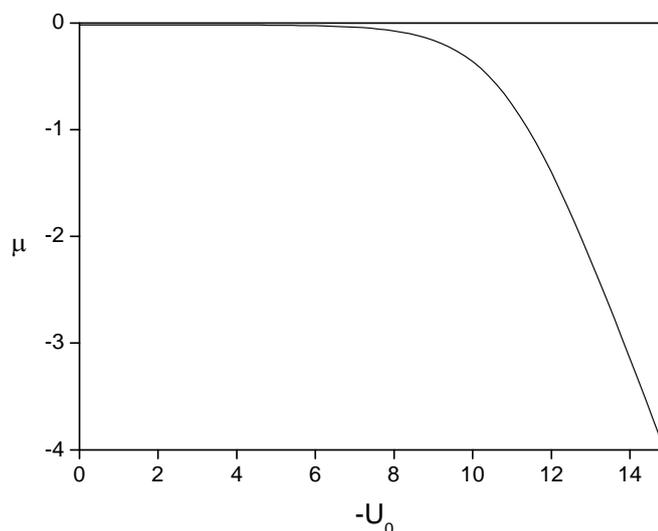


Figura III.8 – Potencial químico vs  $-U_0$ .

O potencial químico praticamente não sofre influência do modelo de energia de adsorção delocalizado utilizado nos cálculos, mesmo para valores altos de  $-U_0$ , tal que as curvas se sobrepõem e, por isso, é apresentada apenas uma curva na Figura III.8. Observa-se na Figura III.7 que para valores de  $-U_0$  próximos de zero, os potenciais elétricos nas superfícies tendem a um único valor para os três modelos de energia de adsorção delocalizada, isto já era esperado, visto que para  $U_0 = 0$  a influência da energia de adsorção é nula, com isto, independente do modelo utilizado, o resultado será o mesmo. Para valores altos de  $-U_0$  os potenciais elétricos tendem a zero. Observa-se também que a diminuição dos valores dos potenciais com o aumento de  $-U_0$  segue a seguinte regra  $U_b > U_a > U_c$ , que é a

mesma regra para o decaimento dos próprios perfis das energias de adsorção para pequenas distâncias das superfícies adsorventes.

## ANEXO A – Equação de Poisson

A equação de Poisson é uma equação em derivadas parciais de fundamental importância e com uma ampla utilidade em várias áreas de pesquisa, entre elas: matemática, física e engenharia (CARMO, 2008). Seu nome deve-se ao matemático, geômetra e físico francês Siméon-Denis Poisson.

A equação de Poisson define-se como:

$$\bar{\nabla}^2 \phi = f \quad (\text{A.1})$$

em que  $\bar{\nabla}^2$  é o operador laplaciano,  $f$  e  $\phi$  são funções reais ou complexas. Em um sistema de coordenadas cartesianas tridimensional, a equação de Poisson toma a forma:

$$\left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \phi(x, y, z) = f(x, y, z) \quad (\text{A.2})$$

Se  $f = 0$  a equação se reduz a equação de Laplace:

$$\bar{\nabla}^2 \phi = 0 \quad (\text{A.3})$$

Em uma de suas aplicações, a equação de Poisson relaciona o potencial elétrico com a densidade de cargas em um sistema. Esta relação pode ser obtida a partir da lei de Gauss, lei que define o fluxo do campo elétrico, em qualquer superfície fechada, igual à razão entre carga total no seu interior e a permissividade elétrica do meio que contém as cargas. A Lei de Gauss, na forma diferencial, é representada pela Equação (A.4):

$$\bar{\nabla} \cdot \vec{E} = \frac{\rho}{\varepsilon} \quad (\text{A.4})$$

em que  $\vec{E}$  é o campo elétrico,  $\rho$  a densidade de cargas dentro da superfície e  $\varepsilon$  a permissividade elétrica no meio.

O potencial elétrico é a capacidade que um corpo energizado tem de realizar trabalho, ou seja, atrair ou repelir outras cargas elétricas. Conhecendo o campo elétrico em todos os pontos do espaço, pode-se calcular o potencial elétrico também em qualquer ponto. A recíproca é verdadeira, ou seja, conhecendo o potencial em

todos os pontos do espaço pode-se calcular o campo, também em qualquer ponto. De fato, a diferencial do potencial é dada por (CHAVES, 2007):

$$dV = -\vec{E}(r) \cdot d\vec{r} = -E_x dx - E_y dy - E_z dz \quad (\text{A.5})$$

Por outro lado:

$$dV = \frac{\partial V}{\partial x} dx + \frac{\partial V}{\partial y} dy + \frac{\partial V}{\partial z} dz \quad (\text{A.6})$$

Com base na comparação das Equações (A.5) e (A.6), pode-se escrever:

$$\vec{E} = E_x \vec{i} + E_y \vec{j} + E_z \vec{k} = -\frac{\partial V}{\partial x} \vec{i} - \frac{\partial V}{\partial y} \vec{j} - \frac{\partial V}{\partial z} \vec{k} \quad (\text{A.7})$$

Lembrando também que o gradiente de uma função escalar  $f(r) = f(x, y, z)$  é definido da seguinte forma:

$$\vec{\nabla}f = \frac{\partial f}{\partial x} \vec{i} + \frac{\partial f}{\partial y} \vec{j} + \frac{\partial f}{\partial z} \vec{k} \quad (\text{A.8})$$

e, portanto, a partir da comparação entre as Equações (A.7) e (A.8) conclui-se que:

$$\vec{E} = -\vec{\nabla}V \quad (\text{A.9})$$

ou seja, o campo elétrico em um dado ponto é igual ao negativo do gradiente do potencial elétrico neste mesmo ponto. Substituindo a Equação (A.9) na Lei de Gauss (Eq. A.4) obtém-se:

$$\vec{\nabla}^2 V = -\frac{\rho}{\epsilon} \quad (\text{A.10})$$

Em uma única dimensão, por exemplo  $z$ , a Equação (A.10) torna-se:

$$\frac{d^2 V}{dz^2} = -\frac{\rho}{\epsilon} \quad (\text{A.11})$$

Sendo a densidade de cargas ( $\rho$ ) dada por:

$$\rho = q[n_+(z) - n_-(z)] \quad (\text{A.12})$$

logo,

$$\frac{d^2V}{dz^2} = -\frac{q}{\varepsilon} [n_+(z) - n_-(z)] \quad (\text{A.13})$$

em que  $q$  é a carga do íon e  $n_{\pm}(z)$  a densidade de cargas  $\pm$  na posição  $z$ .

Com isto, nota-se que calcular os valores do potencial elétrico é necessário uma relação entre a distribuição da densidade de cargas e o potencial elétrico. Uma das ferramentas mais utilizadas para fornecer esta relação é a distribuição de Boltzmann.

## ANEXO B – Distribuição de Boltzmann

A mecânica estatística é um aparato teórico com o qual se pode estudar as propriedades de sistemas macroscópicos – sistemas formados por muitos átomos ou moléculas – e relaciona aquelas propriedades com a distribuição microscópica do sistema. Uma ramificação do assunto, chamada de Termodinâmica Estatística, é dedicada ao cálculo de funções termodinâmicas de um sistema de composição dada quando as forças de interações inter e intra moléculas constituintes do sistema são dadas ou presumidamente conhecidas (WIDOM, 2002).

Na física e na matemática, a distribuição de Boltzmann é uma função distribuição ou medida de probabilidade para a distribuição de estados do sistema. Em uma matemática mais geral, a distribuição de Boltzmann é também conhecida como medida de Gibbs.

Para um sistema simples em uma temperatura bem definida, a distribuição de Boltzmann nos dá a probabilidade de o sistema estar em um determinado estado. Esta distribuição se aplica apenas para partículas em temperaturas suficientemente altas e densidades suficientemente baixas para que os efeitos quânticos possam ser ignorados.

A distribuição de Boltzmann é uma expressão para distribuição de sistemas em equilíbrio como uma função da energia, na qual o número de sistemas em um estado de energia  $E$  é proporcional a  $\exp(-E/k_B T)$ , onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann ( $k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J / K} = 1,38 \times 10^{-16} \text{ erg / K}$ ) e  $T$  é a temperatura absoluta (LIDE, 2009).

Sendo então  $N$  o número de sistemas no estado de energia  $E$  e  $N_0$  o número de sistemas no estado de energia  $E_0$ , tem-se:

$$\frac{N}{N_0} = \frac{e^{-E/(k_B T)}}{e^{-E_0/(k_B T)}} = e^{-(E-E_0)/(k_B T)} = e^{-\Delta E/(k_B T)} \quad (\text{B.1})$$

Quando a energia é simplesmente a energia cinética de uma partícula, tem-se que:

$$E = \frac{1}{2} m v^2 \quad (\text{B.2})$$

Obtendo-se, desta forma, à distribuição de Maxwell-Boltzmann das velocidades das moléculas do gás, predita, anteriormente à distribuição de Boltzmann, por Maxwell em 1859. A distribuição de Boltzmann é, entretanto, muito mais geral. Por exemplo, ela também pode prever a relação da densidade de partículas com a altura em um campo gravitacional:

$$E = m g h \quad (\text{B.3})$$

Muitas, das mais familiares, leis da físico-química são casos especiais óbvios da lei da distribuição de Boltzmann. Um exemplo é a distribuição de velocidades de Maxwell. Sendo  $v$  um dos componentes da velocidade ( $v_x$ ,  $v_y$  ou  $v_z$ ) de uma molécula em um fluido (gás ideal, gás real, ou líquido – não importa),  $m$  é a massa da molécula, e  $f(v)dv$  é a probabilidade de  $v$  ser encontrado no intervalo infinitesimal  $v$  a  $v+dv$ . A função  $f(v)$  é uma das funções de distribuição de velocidades que tem papel importante na teoria cinética dos gases (WIDOM, 2002). Uma ilustração de  $f(v)$  é apresentada na Figura B.1.

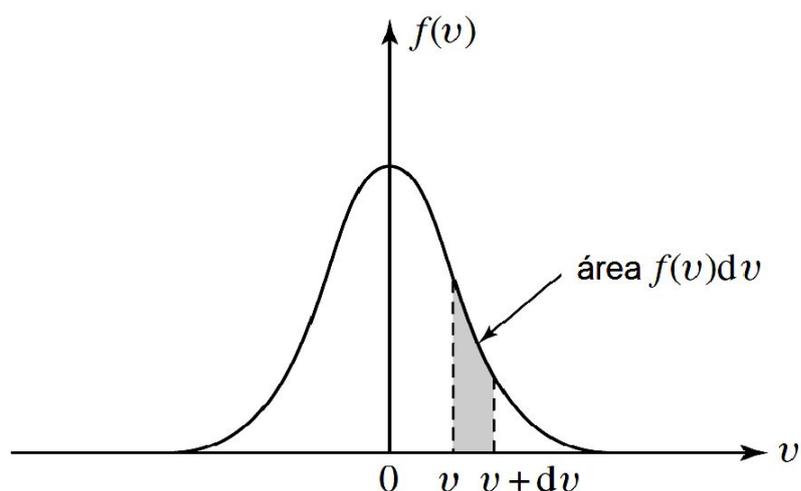


Figura B.1 – Função distribuição das velocidades de Maxwell (WIDOM, 2002).

Grosseiramente falando, esta função fornece a frequência de ocorrência do valor de  $v$  para o componente escolhido da velocidade. Mais precisamente, a probabilidade  $f(v)dv$  (que é a área abaixo da curva de  $f(v)$  entre  $v$  e  $v+dv$ ) é a

fração de tempo, tomando a média para grandes valores de tempo, que qualquer molécula tem para que um de seus componentes de velocidade apresente um valor no intervalo de  $v$  a  $v+dv$ . (As velocidades individuais das moléculas mudam continuamente com o tempo devido às moléculas continuamente colidirem e/ou interagirem umas com as outras.) De forma alternativa, mas equivalente, em qualquer instante a fração infinitesimal  $f(v)dv$  de todas as moléculas, são aquelas moléculas que têm para aquele componente de sua velocidade um valor no intervalo de  $v$  a  $v+dv$ . A função distribuição das velocidades  $f(v)$  é (WIDOM, 2002):

$$f(v) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} e^{-mv^2/2k_B T} \quad (\text{B.4})$$

Como a energia associada com aquele componente de velocidade tendo o valor de  $v$  é  $E = mv^2/2$ , a distribuição de velocidades de Maxwell é obviamente um caso especial da distribuição de Boltzmann (WIDOM, 2002).

Outro caso especial da distribuição de Boltzmann é a distribuição barométrica, que fornece a densidade  $\rho(h)$  (número de moléculas por unidade de volume) de um gás ideal de temperatura uniforme  $T$  como uma função da altura  $h$  em um campo gravitacional. (Poderia ser a atmosfera da Terra, assumindo que a temperatura não varia muito com a altura – embora seja uma aproximação questionável para a atmosfera.) Uma coluna de tal gás de área seccional arbitrária  $A$  é descrita na Figura B.2. Para este exemplo, supõe-se que o gás é ideal, pois assim desprezam-se os efeitos quânticos da mesma forma que na distribuição de Boltzmann.

O volume da área (sombreada na Figura B.2) que está entre  $h$  e  $h+dh$  é  $A dh$  e sua massa então é  $m \rho(h) A dh$ , sendo  $m$  a massa da molécula do gás. Com a aceleração gravitacional agindo no sentido de cima para baixo, o elemento infinitesimal de gás, por causa do seu peso, exerce uma força  $m g \rho(h) A dh$  na coluna de gás abaixo dele. A pressão de excesso na altura  $h$  sobre aquela na altura  $h+dh$  é desta forma (WIDOM, 2002):

$$p_h - p_{h+dh} = -dp = m g \rho(h) dh \quad (\text{B.5})$$

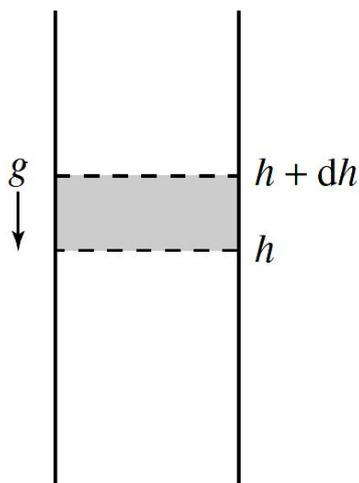


Figura B.2 – Coluna de gás em um campo gravitacional (WIDOM, 2002).

Isto é válido não importa qual o fluido esteja na coluna; mas para um gás ideal a pressão  $p$  e a densidade de moléculas  $\rho$  são relacionadas por  $p = \rho k_B T$ . (Esta relação vem da lei dos gases ideais  $pV = nRT$ , onde  $n$  é o número de moles e  $R$  a constante dos gases ideais, junto com  $n = N/N_A$ , onde  $N$  é o número de moléculas e  $N_A$  é o número de Avogadro, com  $k_B = R/N_A$ , e  $\rho = N/V$ .) Portanto a equação diferencial pode ser expressa na forma:

$$\frac{d\rho(h)}{dh} = -\frac{mg}{k_B T} \rho(h) \quad (\text{B.6})$$

A solução para esta equação diferencial é:

$$\rho(h) = \rho(h_0) e^{-\frac{mg(h-h_0)}{k_B T}} \quad (\text{B.7})$$

em que  $h_0$  é uma altura arbitrariamente fixada.

A Equação (B.7) fornece a distribuição barométrica. Neste caso, a energia é  $E = mgh$  (energia potencial gravitacional associada à molécula em questão). Se o gás é uma mistura de diferentes espécies com diferentes massas moleculares, cada uma tem sua própria distribuição.