

## CARACTERIZAÇÃO DE ERROS EXPERIMENTAIS EM PROCESSOS DE ADSORÇÃO

### Characterization of Experimental Errors in Adsorption Processes

Raphael Lima SANTOS<sup>1\*</sup>; João Baptista SEVERO JÚNIOR<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Engenharia Química/Labitec/Universidade Federal de Sergipe, 49100-000, São Cristóvão-Sergipe, Brasil

<sup>2</sup>Departamento de Engenharia Química/Labitec/Universidade Federal de Sergipe, 49100-000, São Cristóvão-Sergipe, Brasil

\*raphael\_\_11@hotmail.com

(Recebido em 30 de março de 2016; aceito em 04 de 11 de 2016)

---

Este trabalho teve como objetivo caracterizar erros experimentais em processos de adsorção, investigando a influência de variáveis como granulometria e massa de adsorvente na determinação da concentração de equilíbrio. Foram realizados testes com uma solução de violeta cristal de 5g/L, utilizando diferentes granulometrias de carvão ativado (de 8 à 500 *mesh*), com agitação permanente e controle de temperatura (35°C) por 24 horas. Foi possível observar que os erros estão correlacionados com a quantidade removida de corante, ou seja, utilizar uma maior massa de adsorvente, por vezes, acarreta em uma maior variabilidade. A determinação do desvio percentual mostrou que, nas faixas de granulometria centrais (12-48 *mesh*), os erros passam por um mínimo. Palavras-chave: adsorção, erros experimentais, análise estatística.

This study aimed to characterize experimental errors in adsorption processes, investigating the influence of variables such as particle size and mass of adsorbent in determining the equilibrium concentration. Tests were conducted with a solution of violet crystal 5g/L, using different grain sizes of activated charcoal (8 to 500 mesh) with constant stirring and temperature control (35°C) for 24 hours. It was observed that errors are correlated with the amount of dye removed, which means, using larger mass of adsorbent, leads to a greater variability. The determination of the percentage deviation showed that for the central particle size ranges (12-48 mesh), errors go through a minimum.

Keywords: adsorption, experimental errors, statistical analysis.

---

## 1. INTRODUÇÃO

A adsorção é um fenômeno de superfície, no qual um sólido é utilizado para separar, adsorver, um fluido (seja ele líquido ou gás) de um determinado meio. A afinidade química dos constituintes da superfície do adsorvente com o adsorvato faz desse fenômeno de interface uma boa alternativa no contexto das operações de separação e mistura no que diz respeito ao estudo de amostras simples ou complexas (Camargo *et al.*, 2005; Ruthven, 1984).

Esse processo é utilizado no tratamento de efluentes têxteis industriais, removendo consideravelmente quantidades de corantes despejados, diminuindo, assim, o impacto ambiental causado por esses no meio biológico. É utilizada, também, no tratamento de água, na remoção de metais pesados de leitos fluviais, e, entre outras aplicações, cabe citar exemplos expostos por

Seidel-Morgenstern (2004), Kumar (2005), Ribeiro (2008) as quais introduzem que além do tratamento de efluentes, esse fenômeno pode ser observado também na purificação de produtos para terapêuticos, entre eles, fármacos quirais.

As isotermas de adsorção podem ser representadas por vários modelos. São equações aplicadas à modelagem dos resultados do processo após o adsorvato ter estado em contato com o adsorvente durante tempo suficiente para atingir o equilíbrio, a uma temperatura constante. Os diferentes parâmetros do modelo e o conhecimento da termodinâmica associada à esses modelos de equilíbrio muitas vezes fornecem algumas informações importantes sobre o mecanismo de adsorção, as propriedades de superfície e afinidade com o adsorvente (Kumar & Sivanesan, 2005). A isoterma também mostra as quantidades relativas de soluto adsorvido e que ainda resta em solução. O fenômeno de adsorção, portanto, caminha em conjunto com sua isoterma.

Destacam-se, entre os modelos de isoterma para adsorção sólido-líquido conhecidos na literatura, as isotermas de Langmuir e Freundlich (Ruthven, 1984). Para que eles possam descrever a realidade do processo é necessário admitir alguns fatores: a heterogeneidade do sítio, o tipo de adsorção em mono ou bicamada e a distribuição de energia adsortiva devem ser avaliados. Uma maneira de determinar essas isotermas experimentalmente é utilizando a técnica de banho infinito, realizada sob agitação constante e controle de temperatura, além de permitir variações de certos parâmetros como: concentração, volume da solução e massa do adsorvente.

Os dados experimentais coletados precisam ser confiáveis, afim de que toda análise que recaia sobre o mesmo reflita a realidade do processo. Logo, construir uma base de dados confiável com a finalidade de extrair informações à partir delas, não é uma tarefa nada simples. Apesar disso, muitos trabalhos científicos ainda não abordam tal problema com o rigor necessário, na medida que, ao apresentar dados e tirar conclusões sobre os mesmos, o experimentador admite à comunidade científica que eles são verdadeiros e o comportamento do fenômeno está, de fato, descrito naquele documento.

Diante disso, uma análise estatística adequada é necessária para que haja uma interpretação confiável dos fenômenos envolvidos. Essa qualidade apenas pode ser alcançada quando os erros experimentais do processo são conhecidos. Apesar de conhecer o sistema, os erros experimentais são inerentes à qualquer atividade e podem afetar substancialmente no resultado final dos trabalhos.

Alguns trabalhos científicos já se utilizam de ferramentas estatísticas para identificar esses erros e assim garantir a qualidade dos dados ali expostos. Ferramentas estatísticas simples como os testes de hipóteses “t” de Student e “F” de Fisher são de fundamental importância para esse tipo de análise, claro, quando devidamente aplicada a conjunto de dados amostrais.

Diante das variáveis que influenciam no processo, é necessário conhecer as influências individuais no mesmo, haja vista que mesmo quando conhecemos bastante um sistema, há sempre algum grau de incerteza, de variabilidade, de imprecisão. Nunca é possível garantir com certeza absoluta qual é o resultado de um determinado experimento (Schwaab & Pinto, 2007).

O presente trabalho apresenta a utilização de ferramentas estatísticas para a determinação e caracterização de erros experimentais no processo de adsorção em carvão ativado, com o intuito de verificar como as variáveis granulometria e massa de adsorvente influenciam no comportamento dos erros na determinação da concentração de equilíbrio.

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

Foram realizados experimentos em tanque agitado com carvão ativado (VETEC C-9157) juntamente com o corante violeta cristal (VETEC- Química Fina).

Os experimentos foram conduzidos a partir de amostras do adsorvente contendo diferentes faixas de granulometria, com o intuito de verificar o comportamento da concentração de equilíbrio frente às diferentes condições da área superficial do adsorvente, por meio das diferentes granulometrias utilizadas. Para isso, um lote de carvão com alta heterogeneidade de tamanho de grão foi colocado em um sistema de peneiras de aço inoxidável com diferentes aberturas. Esse sistema foi levado a um agitador mecânico, por 5 minutos. Na Tabela 1, é possível verificar as faixas de granulometria usadas no experimento, bem como sua correspondência na escala Tyler-Mesh de tamanho de grão.

**Tabela 1** - Faixas de granulometria do adsorvente utilizadas nos experimentos.

Faixas de granulometria	Escala padrão (Tyler-Mesh)
1	4-8
2	8-9
3	9-10
4	10-12
5	12-14
6	14-16
7	16-32
8	32-48
9	48-60
10	60-65
11	65-100
12	100-200
13	200-500

Para cada faixa de granulometria, foram utilizadas diferentes condições de massa do adsorvente. Os experimentos, basicamente, foram conduzidos com 0,5 g, 0,2 g e 0,05 g do carvão

para verificar, quais implicações sobre o sistema poderiam ser observadas à partir das diferentes taxas de remoção do corante e concentração de equilíbrio. O volume das soluções a serem adsorvidas foi fixado em 10 mL, bem como a concentração de adsorvato em 5 g/L. A temperatura do sistema foi mantida constante em 35°C, para todas as condições experimentais propostas, durante um tempo estimado de 24 horas.

Para a realização dessas atividades, um aparelho, construído no próprio laboratório, foi utilizado. Com ele, além da manutenção da temperatura do sistema, foi possível, também, mantê-lo sob agitação em regime permanente. Na Figura 1, é possível visualizar o equipamento citado em utilização.



**Figura 1.** Aparelho utilizado nos experimentos em tanque agitado, que de acordo com o método do banho finito, proporciona um controle de agitação e temperatura.

A mistura resultante ao fim das 24 horas, foi centrifugada a 3000 rpm, durante 5 minutos, afim de certificar que os grânulos e cinzas de carvão dispersos fossem completamente separados do analito. As amostras foram analisadas por espectrofotometria (*Cary 50 UV/Vis*- LABITEC-UFS), estabelecendo-se uma curva de calibração com padrões de cristal violeta de 0,001, 0,002, 0,003, 0,004 e 0,005 g/L. Foi utilizado um comprimento de onda de 585 nm, que corresponde ao comprimento de máxima absorção do corante violeta cristal.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

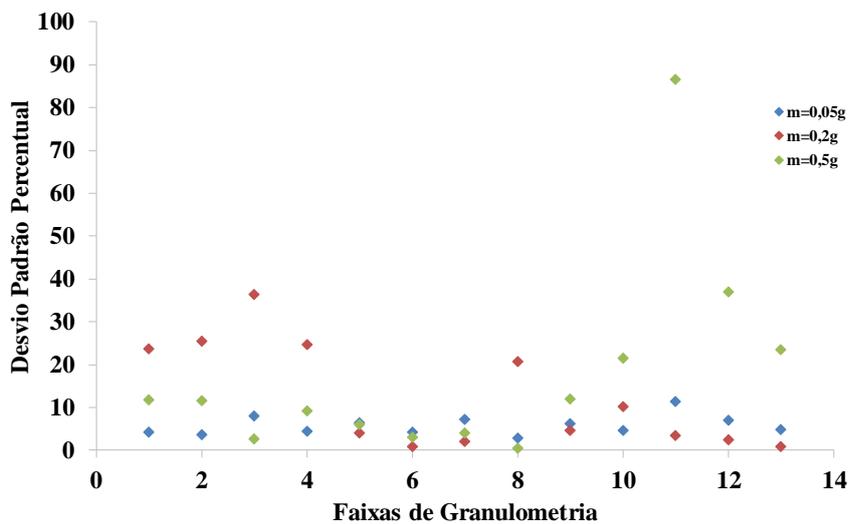
Ao utilizar quantidades distintas de adsorvente, espera-se que, quanto maior for a massa do sólido utilizada, maior serão as taxas de remoção do corante no processo, devido a uma maior transferência de adsorvatos da fase fluida para a fase sólida, pela maior superfície de contato disponível do sólido carvão ativo. Todo procedimento experimental, contudo, está suscetível a erros. Segundo Schwaab & Pinto (2007), esses erros possuem natureza das mais diversas, erros estes que podem estar ligados tanto a instrumentação quanto a fatores humanos, e quando estes

erros não são levados em conta ou caracterizados, pode-se obter conclusões totalmente equivocadas a cerca do processo em estudo.

Assim, apresentação de dados e as conclusões acerca deles exigem um rigor estatístico. Deve-se mostrar que a realidade do fenômeno está sendo descrita. Diante disso, todos os experimentos, para cada condição de massa de granulometria, foram realizados em triplicata. As diferentes condições de massa de adsorvente e, por conseguinte, diferentes taxas de remoção, foram levadas em consideração ao escolher o desvio padrão percentual, equação (01), para comparar os dados obtidos. Observa-se que traz uma relação entre o erro e a concentração de equilíbrio, particulares a cada condição.

$$S_{\text{percentual}} = \frac{s_A}{\bar{C}_{eq}} \quad (01)$$

Sendo que  $s_A$  é o desvio padrão amostral e  $\bar{C}_{eq}$  é a concentração média de equilíbrio calculados à partir da triplicata. Os resultados podem ser visualizados na Figura 2, abaixo.



**Figura 2.** Distribuição do desvio padrão nas diferentes faixas de granulometria em estudo.

Observou-se, de acordo com uma análise visual da figura (02), que os erros são menos expressáveis entre as faixas de granulometria 5 a 9 passando por um mínimo. Ou seja, o adsorvente não possui os maiores tamanhos de partícula, quanto nas primeiras faixas (1-4 *mesh*) nem os menores quanto nas outras (10-13 *mesh*) para produzir dados com menor variabilidade.

Observa-se, então, que certas faixas de granulometria possuem uma maior confiabilidade nas medidas em detrimento de outras. O intuito, a posteriori, era observar a existência de alguma correlação entre a quantidade de corante removido, devido ao incremento de massa de adsorvente, e a distribuição de erros no processo.

Para cada condição experimental entre as 13 faixas de granulometria e as massas de 0,2 g, 0,5 g e 0,05 g de adsorvente, foi calculada, a partir da equação (02), a quantidade percentual retirada, ou remoção percentual de corante, da solução.

$$Q_R(\%) = \frac{(C_0 - \bar{C}_{eq})}{C_0} \cdot 100\% \quad (02)$$

Sendo que  $C_0$  é a concentração inicial de solução do corante, fixadas em 5g/L, para todos os experimentos.

Com isso, pôde-se correlacionar estatisticamente duas grandezas: o desvio padrão percentual, e a remoção percentual de corante em cada condição. Na Figura 3, são mostrados os valores de correlação entre o desvio e a remoção, para uma condição de massa de adsorvente de 0,05 g.

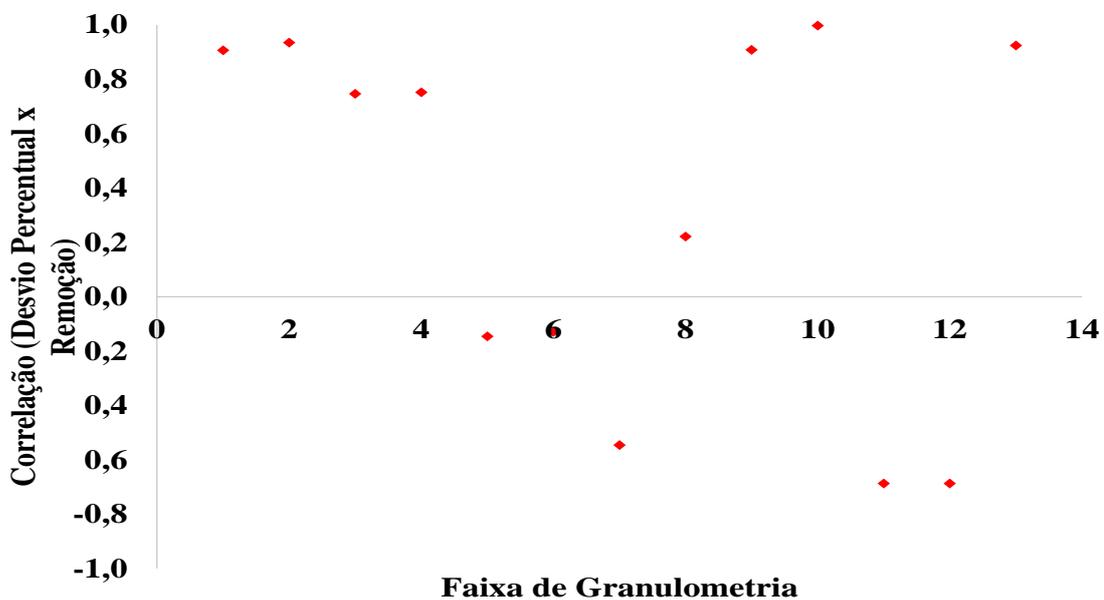


Figura 3. Remoção e desvio percentuais para uma massa de 0,05 g de adsorvente.

Os valores de correlação em torno de 0,7 a 1,0 (em módulo) indicam que há relação linear entre as variáveis, que podem ser direta ou inversamente proporcionais entre duas grandezas (Schwaab & Pinto, 2007). É interessante notar que as faixas que possuem erros mais acentuados, partículas de adsorvente maiores (faixas de 1 a 4 *mesh*) e menores (faixas de 10 a 13 *mesh*), como foi verificado na Figura 3, são mais correlacionadas que as outras. Então, como os erros são mais acentuados nessas faixas apresentadas e nelas há uma forte correlação entre erros e remoção de corante, infere-se que a remoção também será aumentada. Ou seja, a distribuição de erros no processo está ligada à quantidade de corante removida no mesmo. Vale ressaltar que o mesmo comportamento foi verificado para testes com massas de 0,2 g e 0,5 g.

De acordo com a Figura 3, pôde-se verificar, também, que para as faixas centrais, a fraca correlação indica que o um aumento de massa não corresponde a um aumento do erro experimental.

Os erros do processo podem ser avaliados não só através do desvio percentual, assim como foi apresentado, como também podem ser comparados utilizando ferramentas estatísticas. O teste 'F' de Fisher pode ser aplicado para investigar o comportamento dos erros nas faixas de granulometria utilizadas. O teste foi aplicado através do cálculo das variâncias, aplicadas duas a duas em cada condição, como pode ser visualizado na equação (03). A equação (04), por sua vez, compara o valor de F calculado de acordo com uma distribuição normal de probabilidade.

$$F_{xy}^* = \frac{\sigma_x^2}{\sigma_y^2} \quad (03)$$

$$\left( \frac{1}{F_{100-p\%}}, v_2, v_1 \right) < F^* < \left( F_{p\%}, v_1, v_2 \right) \quad (04)$$

Sendo:  $F_{xy}^*$  é o valor de F calculado; e  $\sigma_x^2$  e  $\sigma_y^2$  são as variâncias dos grupos amostrais.  $v_1$  e  $v_2$  representam o grau de liberdade dos conjuntos amostrais analisados e  $F_{p\%}$  e  $F_{100-p\%}$  são valores tabelados de F para 95 % nível de confiança.

Assim, para 95 % de confiança ( $p = 2,5 \%$ ), se o valor do  $F^*$  (F calculado) for maior que  $F_{0,025}$  ou menor que  $1/F_{0,975}$ , ou seja, ficar fora do limite tabelado, isto mostra que os erros não são equivalentes. Vale ressaltar que todos os testes estatísticos mostrados admitem implicitamente que as medidas experimentais estão distribuídas de forma normal (Schwaab & Pinto, 2007).

Observa-se, na Figura 4, os resultados desse cálculo do teste F aplicados à condição de 0,05g de adsorvente. No gráfico, o eixo das ordenadas mostra o valor do F calculado, bem como seus limites tabelados. De acordo com a Equação 03, F representa uma relação de variâncias. Então, o gráfico foi gerado a partir do F calculado pela razão entre as variâncias das faixas que pertencem no eixo das abcissas, por aquelas que pertencem à legenda do gráfico.

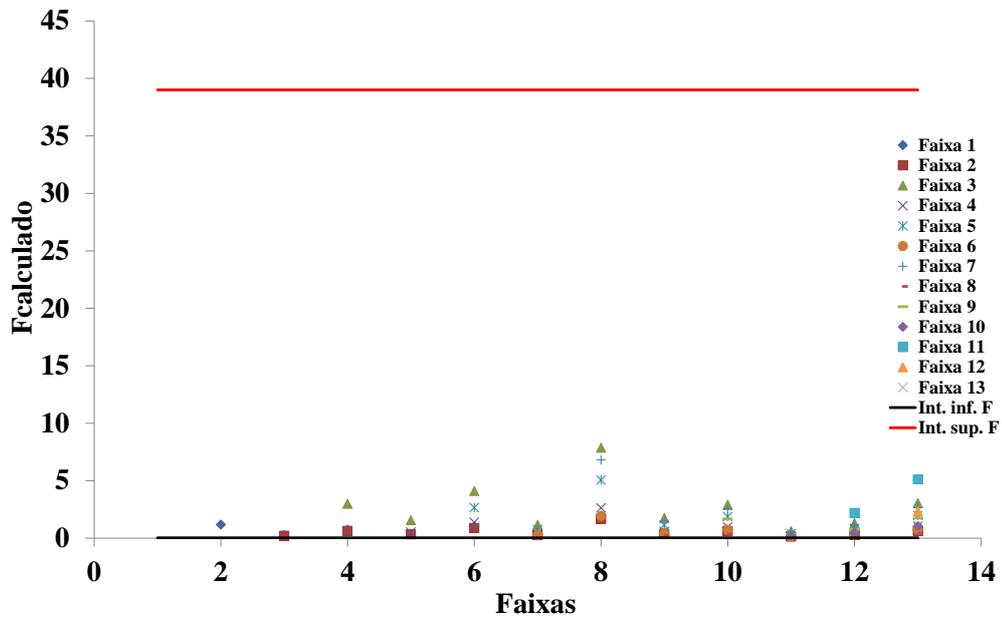


Figura 4. Teste ‘F’ aplicado aos erros de faixas de granulometria, com massa de 0,05g de adsorvente.

Cabe ressaltar que o teste ‘F’ foi realizado para dar uma confiabilidade maior nas comparações feitas com experimentos realizados sob condições distintas. Se o valor de F calculado ( $F_{xy}$ ) estiver entre 0,025 e 39 intervalo calculado através da equação 04, tabelado para 95% de confiança e 2 graus de liberdade, os erros entre os grupos são equivalentes, caso não estejam, não o são. Na Figura 5, foi feita uma aproximação para melhor verificar o limite inferior do teste F.

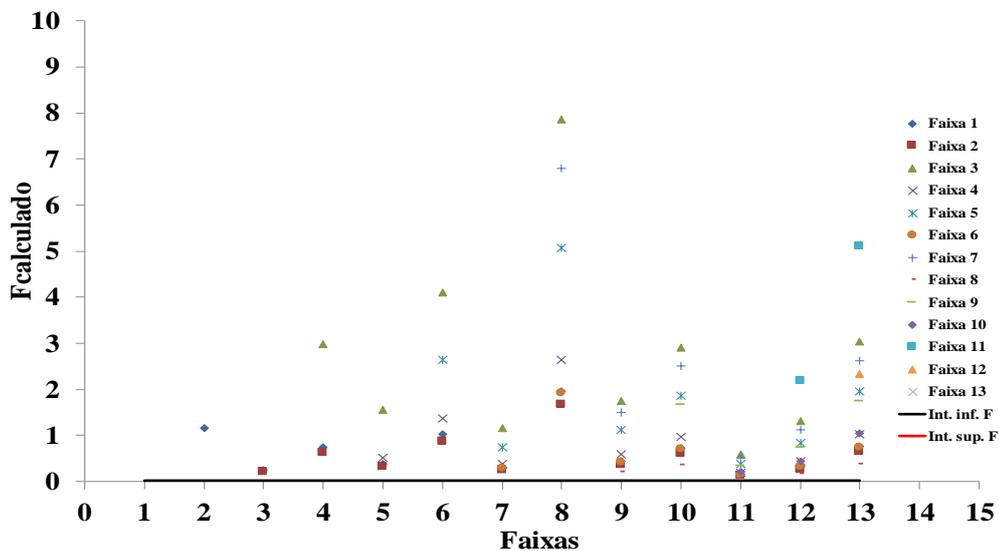


Figura 5. Aproximação do intervalo do Teste ‘F’ aplicado aos erros de faixas de granulometria, com massa de 0,05g de adsorvente, para melhor identificar o intervalo inferior.

Observe que, na Figura 4, os valores de F calculado apresentam-se abaixo do limite superior tabelado de 39 (linha superior vermelha). O limite inferior, por sua vez, pode ser verificado pela Figura 5 e os valores de F calculado estão acima do intervalo inferior de 0,025 (linha destacada

inferior). Isso implica dizer que os erros analisados por todas as faixas de granulometria são equivalentes entre si.

Nas outras situações, para condições de massa de 0,2 g e 0,5g os erros não apresentaram esse tipo de comportamento. Os valores de F calculado ultrapassaram os limites inferior e superior tabelado, na maioria das vezes. Como a variância das faixas de granulometria centrais (5, 6 e 7 *mesh*) são menores que as demais, ao compará-las com as demais faixas que apresentaram variâncias maiores, por esta razão, o teste F mostra que os dados não possuem erros equivalentes entre si ao extrapolar os limites superior e inferior.

Então, as faixas centrais 5, 6 e 7, em especial, por apresentarem uma menor variabilidade apresentação valores de F calculado dentro dos limites do método. Entretanto, ao serem comparadas com outras faixas, menos ou mais heterogêneas não apresentará esse comportamento.

#### 4. CONCLUSÃO

Conclui-se que as ferramentas estatísticas utilizadas, como o desvio padrão percentual, o teste F de Fisher e a correlação, apesar de simples, foram eficazes na identificação e caracterização de erros do processo. Através do cálculo de correlação, por exemplo, foi possível identificar que existe uma relação de proporcionalidade entre o aumento da remoção de corante, que neste trabalho esteve relacionado ao incremento de massa do adsorvente, e a distribuição de erros.

Além disso, calculando o desvio percentual na concentração de equilíbrio, identificou-se que os erros tendem a formar um mínimo nas faixas de granulometria centrais, as quais, neste trabalho, correspondente aos limites de 12 a 48 *mesh* (Faixa 5 a 8). O teste F, por sua vez, trouxe um respaldo estatístico na caracterização dos erros experimentais. As variâncias puderam ser comparadas umas com as outras, inferindo-se que o adsorvente mais homogêneo bem como o mais heterogêneo acarreta em ganho de variabilidade em experimentos de adsorção em tanque agitado.

Conclui-se também que o trabalho apresenta contribuições importantes ao cenário da adsorção. O uso da estatística de forma consciente e pontual no entendimento do processo foi um diferencial. A identificação das dependências de erros com certas variáveis, como foi evidenciado, é necessária quando se tem objetivo de investigar, testar ou até mesmo construir modelos tais que necessitem de uma base de dados confiável. E isso só pode ser feito com respaldo estatístico de caracterização de erros experimentais.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Camargo, J. R. et al. (2005). “An evaporative and desiccant cooling system for air conditioning in humid climates”, *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering*, v. 27, p. 243-247.
- Kumar, K. V., Porkodi, K. & Rocha, F. (2008). “Isotherms and thermodynamics by linear and non-linear regression analysis for the sorption of methylene blue onto activated carbon: Comparison of various error functions”, *Journal of Hazardous Materials*, v. 151, pp. 794-804
- Kumar, K. V., Sivanesan, S. (2008). “Comparison of linear and non-linear method in estimating the sorption isotherm parameters for safranin onto activated carbon”, *Journal of Hazardous Materials*, v. 123, pp. 288–292.
- Ribeiro, A. M., Grande, C. A., Lopes, F. V. S., Loureiro, J. M. & Rodrigues, A. E. (2008). “A parametric study of layered bed PSA for hydrogen purification”, *Chemical Engineering Science*, v. 63, pp. 5258 -5273.
- Ruthven, D. M. (1984). *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. John Wiley & Sons, New York.
- Schwaab, M. (2007). *Desenvolvimento e implementação de novas técnicas de estimação de parâmetros e planejamento sequencial de experimentos*. Tese de D.Sc., PEQ/COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- Schwaab, M. & PINTO, J.C. (2007). *Análise de Dados Experimentais I. Fundamentos de Estatística e Estimação de Parâmetros*. Rio de Janeiro, E-Papers.
- Seidel-Morgenstern, A. (2004). “Experimental determination of single solute and competitive adsorption isotherms”, *Journal of Chromatography A*, v. 1037, pp. 255-272.
- Severo Júnior, J. B., Pinto, J.C., Ferraz, H. C. & Alves, T. L. M. (2011). “Analysis of experimental errors in bioprocesses. 1. Production of lactobionic acid and sorbitol using the GFOR (glucose-fructose oxidoreductase) enzyme from permeabilized cells of *Zymomonas mobilis*”. *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*, v. 38, p.1575-1585.