



08 a 11 de Outubro de 2018
Instituto Federal Fluminense
Búzios - RJ

ANÁLISE DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO APLICADAS AO PROCESSO DE REMOÇÃO DE SO_4^{2-} EM BATELADA

Rhynara Niandra Silva de Carvalho¹ – rhynaraniandra15@hotmail.com

Versiane Leão² – versiane@demet.em.ufop.br

Wellington Betencurte da Silva¹ – wellingtonufes@gmail.com

Julio Cesar Sampaio Dutra¹ – juliosdutra@yahoo.com.br

Damaris Guimarães¹ – guimaraes.damaris@yahoo.com.br

¹ Programa de pós-graduação em Engenharia Química – Alegre, ES, Brasil

² Universidade Federal de Ouro Preto, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais – Ouro Preto, MG, Brasil

Resumo. A adsorção é um fenômeno físico-químico muito empregado no tratamento de efluentes. Frequentemente, as melhores condições desse processo são estudadas por meio de operações em batelada a fim de fornecer informações importantes para que o processo seja operado em maior escala. Nesse sentido, a partir de dados experimentais da literatura, este trabalho tem como objetivo avaliar o melhor ajuste das isotermas obtidas para o processo de adsorção do íon sulfato (SO_4^{2-}) em uma resina adsorvente e analisar se a escolha da isoterma poderá interferir na obtenção do parâmetro de concentração de equilíbrio (C_{eq}). O ajuste das isotermas de Langmuir, Freundlich, Toth, Redlich-Peterson e Radke-Prausnitz aos dados experimentais foi realizado no software Matlab. A partir desse estudo, foi observado que os modelos de isotermas que melhor descrevem o processo de adsorção estudado foram os de Toth ($R^2=0,9556$), Radke-Prausnitz ($R^2=0,9552$) e Langmuir ($R^2=0,9549$). Além disso, o valor de C_{eq} calculado com base nas respectivas equações desses modelos não apresentou mudanças significativas, os quais ficaram próximos de 0,4 mg/L. Esse resultado evidencia que independente da escolha da isoterma, dentre todas as estudadas, o valor de C_{eq} , calculado a partir delas, não apresenta variações expressivas para o processo de adsorção.

Palavras chave: Adsorção, isotermas, calibração de parâmetros.

1. INTRODUÇÃO

Os processos de adsorção em batelada são caracterizados por manter o material adsorvente em contato com o composto que se pretende remover durante um tempo

determinado até que o equilíbrio do sistema seja atingido. Normalmente, as operações em batelada são utilizadas, inicialmente, nos estudos a fim de buscar as melhores condições de operação de processos em maior escala. O comportamento desse sistema pode ser descrito pelas isotermas de adsorção, as quais fornecem importantes informações do sistema (Unuabonah et al., 2010; Woodard; Curran, 2006).

As isotermas de adsorção são modelos matemáticos que possibilitam a obtenção das melhores condições de equilíbrio entre o adsorvente e o adsorvato, para que o processo seja operado de modo a atingir sua melhor eficiência. Assim, ao assumir a condição de equilíbrio, é possível obter a relação da quantidade de soluto adsorvido por grama de adsorvente (q_{eq}) em equilíbrio com a quantidade de soluto que permanece em solução (C_{eq}) (Dabrowski, 2001).

Sobre o processo de adsorção de fases líquido-sólida, as isotermas de Langmuir e Freundlich são bem difundidas na literatura e amplamente aplicadas, como pode ser observado nos estudos de Wu et al. (2013), Guimarães e Leão (2014a), Guimarães e Leão (2014b), Thakare e Jana (2015), além de Kankeu et al. (2017). Além dessas, podem-se citar também as isotermas de: Toth (Wu et al., 2013), Redlich-Peterson (Rengaraj et al., 2007; Thakare; Jana, 2015) e Radke-Prausnitz (Souza; Peruzzo; Souza, 2008).

2. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

O modelo de Langmuir foi originalmente desenvolvido para descrever a adsorção de gás em sólidos, como vidro, mica e prata (Langmuir, 1918). Até os tempos atuais, é um dos modelos teóricos mais utilizados para descrever o comportamento da adsorção no adsorvente e foi empregado com êxito a uma ampla faixa de sistemas (Haghsheno et al., 2009). A sua formulação matemática é dada pela Equação (1) e a definição dos respectivos parâmetros encontra-se no tópico 6 do presente artigo (Ayoob; Gupta, 2008):

$$q_{eq} = \frac{q_{max} b C_{eq}}{1 + b C_{eq}} \quad (1)$$

A isoterma de Freundlich é um modelo de origem empírica utilizada para descrever experimentos de adsorção com superfícies heterogêneas. Além disso, a forma com que a moléculas ocupam os sítios disponíveis é diferente quando comparado ao modelo de Langmuir. Na isoterma de Freundlich, os locais de ligação mais fortes são ocupados primeiro e, em seguida, o grau de ocupação diminui com a força de ligação (Sotelo et al., 2013). Segundo Ayoob e Gupta (2008), o modelo de Freundlich é dado pela Equação (2):

$$q_{eq} = K_F C_{eq}^{1/n} \quad (2)$$

Toth desenvolveu seu modelo com o intuito de melhorar o ajuste do modelo aos dados experimentais, modificando assim a equação de Langmuir. Apesar da correlação de Toth ser derivada de estudos gás/sólido, o modelo pode ser estendido para sistemas de adsorção líquido-sólido e é útil para descrever a adsorção em múltiplas camadas (Rangabhashiyam et al., 2014). O modelo de Toth é dado pela Equação (3) (Fontan et al., 2013):

$$q_{eq} = q_{máx} \frac{b \cdot C_{eq}}{[1 + (b \cdot C_{eq})^\alpha]^{1/\alpha}} \quad (3)$$

O modelo proposto por Redlich e Peterson (1959) forneceu uma equação combinada a partir dos pressupostos de Langmuir e Freundlich. Esse modelo híbrido aborda tanto a relação de Langmuir para superfícies homogêneas quanto Freundlich para superfícies heterogêneas (Redlich; Peterson, 1959). O modelo de Redlich e Peterson é representado pela Equação (4):

$$q_{eq} = \frac{K_R C_{eq}}{1 + a_R C_{eq}^{\beta}} \quad (4)$$

Já Radke e Prausnitz (1972) propuseram um modelo baseado na adsorção de compostos em meio aquoso para fase sólida, considerando como adsorvente carvão ativado. Para a obtenção de tal modelo, foram realizadas alterações no modelo de Langmuir, com o intuito de melhorar o ajuste dos dados experimentais, por meio do acréscimo do coeficiente m_{RP} (Radke; Prausnitz, 1972). O modelo pode ser representado pela Equação (5):

$$q_{eq} = \frac{q_{max} K_{RP} C_{eq}}{1 + K_{RP} C_{eq}^{m_{RP}}} \quad (5)$$

3. METODOLOGIA

Primeiramente, os dados experimentais de C_{eq} e q_{eq} foram obtidos conforme os dados experimentais de batelada de Guimarães e Leão (2014b) e em seguida, foram ajustados às isotermas de Langmuir (Equação 1), Freundlich (Equação 2), Toth (Equação 3), Redlich-Peterson (Equação 4) e Radke-Prausnitz (Equação 5). A escolha de tais isotermas se deu por meio da observação de pesquisas que aplicaram essas isotermas em processos de adsorção de fases líquido-sólida.

O ajuste dos dados foi realizado por meio do software Matlab, fornecendo um valor aleatório inicial para os parâmetros de cada modelo. A partir desse valor inicial, foi utilizada uma função de minimização até obtenção da aproximação dos dados estimados pelo software (q_{eq} estimado) com os dados experimentais (q_{eq} experimental).

Com base nos resultados foi possível extrair os parâmetros de cada isoterma, além do ajuste visualizado por meio do coeficiente de determinação (R^2). Em seguida, os parâmetros de cada isoterma foram inseridos em suas respectivas equações juntamente com o valor da quantidade de adsorvato por unidade de adsorvente ($q_{eq} = 57,25$ mg/L). Esse valor foi obtido utilizando uma média dos pontos de saturação do adsorvente, ou seja, quando a variação na quantidade de adsorvato adsorvida no sólido foi nula, utilizando os dados experimentais de Guimarães e Leão (2014b). Dessa forma, foi possível obter os valores de C_{eq} teóricos, previstos a partir de cada isoterma, e verificar a influência do ajuste na condição de equilíbrio obtida, descrito pelo C_{eq} .

4. RESULTADOS

Como é possível observar, as isotermas possuem diferenças quando comparadas umas com as outras de modo que o modelo possa garantir um melhor ajuste aos dados experimentais. Além disso, como visto na literatura, essas diferenças possibilitam melhorar a compreensão do sistema, quando algum tipo de isoterma não consegue explicar totalmente o sistema. Isso pode ser exemplificado pelo modelo de Redlich-Peterson que une as características da isoterma de Langmuir e Freundlich para explicar o que essas isotermas não abordam separadamente.

Partindo dessa ideia de que uma isoterma pode ajustar-se melhor aos dados experimentais do que outra, tais ajustes foram verificados conforme o coeficiente de determinação (R^2), além da verificação do parâmetro C_{eq} , cuja análise permitirá compreender se o tipo de isoterma a ser utilizado irá interferir na determinação precisa da condição de equilíbrio. Com base nisso, na Tabela 1, são apresentados os parâmetros de ajuste dos dados experimentais às isotermas de Langmuir, Freundlich, Toth, Redlich-Peterson e Radke-Prausnitz.

A análise do coeficiente de correlação é de grande relevância, pois permite compreender a qualidade do ajuste obtido, em uma escala de 0 a 1. Nesse contexto, quanto mais próximo de 1 for o coeficiente R^2 melhor é a qualidade do ajuste, indicando que o modelo consegue explicar bem o comportamento dos dados experimentais. Assim, ao observar a Tabela 1, nota-se que o ajuste das isotermas aos dados experimentais apresentaram valores satisfatórios devido à proximidade 1, exceto para Freundlich e Redlich-Peterson que apresentaram o coeficiente R^2 um pouco inferior aos das demais isotermas, mas ainda com um valor de ajuste aceitável.

Quando se observa o parâmetro C_{eq} , é possível inferir que apesar de algumas isotermas apresentarem melhor ajuste como Toth (0,9556), Radke-Prausnitz (0,9552) e Langmuir (0,9549), o valor de C_{eq} não apresentou mudanças significativas, se concentrando em um valor de 0,4 mg/L. Esse resultado evidencia que independente da escolha da isoterma, dentre as três citadas, a concentração de equilíbrio não apresenta variações expressivas para o processo de adsorção.

Tabela 1–Parâmetros de ajuste das isotermas aos dados experimentais

Isotermas	R^2	C_{eq}	Parâmetros
Langmuir	0,9549	0,4278	$b = 0,04$
			$q_{m\acute{a}x} = 60,32$
Freundlich	0,8730	0,4571	$K_F = 11,71$
			$n = 3,86$
Toth	0,9556	0,3968	$q_{m\acute{a}x} = 62,27$
			$b^* = 0,05$
			$\alpha = 0,87$
Redlich-Peterson	0,8980	0,3534	$k_R = 12,66$
			$a_R = 0,75$
			$\beta = 0,79$
Radke-Prausnitz	0,9552	0,4193	$q_{m\acute{a}x} = 53,84$
			$k_{RP} = 0,05$
			$m_{RP} = 0,98$

5. CONCLUSÕES

O presente trabalho teve por objetivo obter e comparar dados de equilíbrio de adsorção de SO_4^{2-} em resina adsorvente, obtidos a partir das isotermas de adsorção conforme literatura, tendo como base inicial os dados experimentais originalmente gerados por Guimarães e Leão (2014b). Constatou-se, pela análise dos dados obtidos no presente artigo, que apesar dos

dados se ajustarem melhor a algum tipo de isoterma, é possível conseguir resultados satisfatórios até mesmo com o modelo mais simples de isoterma. Isso torna essa afirmativa muito importante, já que neste estudo de caso, não haveria necessidade de um modelo de isoterma muito complexo.

6. NOMENCLATURA

- a_R - constante de Redlich-Peterson (mg^{-1})
- b - constante de Langmuir (m^3/mg)
- b^* - constante da isoterma de Toth (m^3/mg)
- C_{eq} - concentração de equilíbrio do adsorvato em solução (mg/L)
- K_F - capacidade de adsorção do adsorvente de Freundlich (mg/g)
- K_R - constante da isoterma de Redlich-Peterson (m^3/mg)
- K_{RP} - constante de equilíbrio de Radke- Prausnitz (m^3/mg)
- m_{RP} - constante do modelo de Radke- Prausnitz (adimensional)
- n - fator de intensidade da adsorção de Freundlich (adimensional)
- q_{eq} - quantidade de adsorvato adsorvido pelo adsorvente (mg/L)
- $q_{m\acute{a}x}$ - quantidade máxima de adsorvato adsorvida (mg/L)
- α - parâmetro de heterogeneidade de Toth (adimensional)
- β - parâmetro de heterogeneidade e Redlich-Peterson (adimensional)

Acknowledgements

Os autores agradecem o apoio financeiro das agências de fomento brasileiras: FAPES, FAPEMIG, FINEP, CNPq e CAPES, assim como à empresa Vale.

REFERÊNCIAS

- Ayoob, S. and Gupta, A.K. (2008), Insights into isotherm making in the sorptive removal of fluoride from drinking water. *Journal of Hazardous materials*, 152, 976-985.
- Dabrowski A. (2001), Adsorption - from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, 93, 135-224.
- Fontan, R.C.I., Minim, L.A., Bonomo, R.C.F., Silva, L.H.M. da. and Minim, V.P.R. (2013), Adsorption isotherms and thermodynamics of α -lactalbumin on an anionic exchanger. *Fluid Phase Equilibria*, 348, 39-44.
- Guimarães, D. and Leão, V.A. (2014a), Batch and fixed-bed assessment of sulphate removal by the weak base ion exchange resin Amberlyst A21. *Journal of hazardous materials*, 280, 209-215.
- Guimarães, D. and Leão, V.A. (2014b), Fundamental aspects related to batch and fixed-bed sulfate sorption by the macroporous type 1 strong base ion exchange resin Purolite A500. *Journal of environmental management*, 145, 106-112.
- Haghsheno, R., Mohebbi, A., Hashemipour, H. and Sarrafi, A. (2009), Study of kinetic and fixed bed operation of removal of sulfate anions from an industrial wastewater by an anion exchange resin. *Journal of hazardous materials*, 166, 961-966.
- Kankeu, E.F., Mittal, H., Waanders, F. and Ray, S. S. (2017), Thermodynamic properties and adsorption behaviour of hydrogel nanocomposites for cadmium removal from mine effluents. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 48, 151-161.
- Langmuir, I. (1918), The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40, 1361-1403.
- Radke, C.J. and Prausnitz, J.M. (1972), Adsorption of organic solutes from dilute aqueous solution of activated carbon. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 11, 445-451.

- Rangabhashiyam, S., Anu, N., Nandagopal, M.S.G. and Selvaraju, N. (2014), Relevance of isotherm models in biosorption of pollutants by agricultural byproducts. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2, 398-414.
- Redlich, O. and Peterson, D. (1959), Useful adsorption isotherm. *Journal of Physical Chemistry*, 63, 1024-1024.
- Rengaraj, S., Yeon, J.W., Kim, Y., Jung, Y., Ha, Y.K. and Kim, W.H. (2007), Adsorption characteristics of Cu (II) onto ion exchange resins 252H and 1500H: kinetics, isotherms and error analysis. *Journal of Hazardous Materials*, 143, 469-477.
- Sotelo, J.L., Ovejero, G., Rodríguez, A., Álvarez, S. and García, J. (2013), Analysis and modeling of fixed bed column operations on flumequine removal onto activated carbon: pH influence and desorption studies. *Chemical Engineering Journal*, 228, 102-113.
- Souza, S.M.A.G.U. de., Peruzzo, L.C.; Souza, A.A.U. de. (2008), Numerical study of the adsorption of dyes from textile effluents. *Applied Mathematical Modelling*, 32, 1711-1718.
- Thakare, Y.N. and Jana, A.K. (2015), Performance of high density ion exchange resin (INDION225H) for removal of Cu (II) from waste water. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 3, 1393-1398.
- Unuabonah, E.I., Owolabi, B.I.O., Fasuyi, E.I. and Adebowale, K.O. (2010), Modeling of fixed-bed column studies for the adsorption of cadmium onto novel polymer-clay composite adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, 179, 415-423.
- Woodard, F.; Curran. (2006), "Industrial waste treatment handbook". Butter Worth Heinemann. Boston. 376-391, 2^a ed.
- Wu, K.T., Wu, P.H., Wu, F.C., Jreng, R.L. and Juang, R.S. (2013), A novel approach to characterizing liquid-phase adsorption on highly porous activated carbons using the Toth equation. *Chemical Engineering Journal*, 221, 373-381.

APÊNDICE A

Abstract. *Adsorption is a physicochemical phenomenon widely used in effluent treatment. Frequently, the best conditions of this process are studied through batch operations in order to provide important information for the process to be operated on a larger scale. In this sense, the goal of this work was to evaluate the best adjustment of the isotherms obtained for the adsorption process of the sulfate ion (SO_4^{2-}) in an adsorbent resin and to analyze if the choice of the isotherm could interfere with the obtaining the equilibrium concentration parameter (C_{eq}). The Langmuir, Freundlich, Toth, Redlich-Peterson and Radke-Prausnitz isotherms were fitted to the experimental data using Matlab software. From this study, it was observed that the isotherms models that best describe the adsorption process studied were those of Toth ($R^2 = 0.9556$), Radke-Prausnitz ($R^2 = 0.9552$) and Langmuir ($R^2 = 0.9549$). Moreover, the C_{eq} value calculated based on the respective equations of these models did not show significant changes, which were close to 0.4. This result shows that, regardless of the choice of isotherm, among all studied, C_{eq} value, obtained from the isotherms equations, does not present significant variations for the adsorption process.*

Keywords: *Adsorption, isotherms, parameters calibration.*