

Termodinâmica de adsorção de sulfato pela resina estirênica Purolite A500 em condições levemente alcalinas

Guimarães, D.^{1*}; Mothé, R.¹; Leão, V. A.²

¹ Departamento de Engenharia Rural, Universidade Federal do Espírito Santo, Alegre, ES, Brasil.

² Departamento de Eng. Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, MG, Brasil.

* e-mail: guimaraes.damaris@yahoo.com.br

Resumo

A adsorção é frequentemente empregada na remoção de contaminantes em efluentes líquidos ou gasosos e na recuperação de substâncias de alto valor agregado. Visando ao tratamento de efluentes ricos em sulfato, o presente trabalho analisou a influência da temperatura nos ensaios de adsorção em resina de troca iônica em pH levemente alcalino. Juntamente com a construção de isotermas de adsorção (modelos de Freundlich e Langmuir), em condições pré-estabelecidas, foram determinados os respectivos parâmetros termodinâmicos envolvidos na adsorção de sulfato pela resina Purolite A500. A partir desse estudo, foi observado que esse processo é espontâneo (ΔG entre $-15,11 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $-13,09 \text{ kJ mol}^{-1}$) e endotérmico ($\Delta H = 12,88 \text{ kJ mol}^{-1}$), o qual pode ser classificado como de fisiossorção. Além disso, entre 34°C e 70°C , foi observada pouca ou nenhuma influência da temperatura no processo de adsorção de sulfato pela resina, a qual apresentou um carregamento máximo próximo de $30 \text{ mg(SO}_4^{2-}) \text{ mL(resina)}^{-1}$.

Abstract

Adsorption is often used in the removal of contaminants present in liquid or gaseous effluents and in recovery of high value-added solvents or products. Aiming at the treatment of effluents rich in sulfate ions, the present work assessed the temperature influence in the adsorption experiments on ion exchange resin in slightly alkaline pH. Along with the construction of adsorption isotherms (Freundlich and Langmuir models), in pre-established conditions, the respective thermodynamic parameters involved in sulfate adsorption by Purolite A500 resin were determined. This study pointed that this adsorption process is spontaneous (ΔG between $-15,11 \text{ kJ mol}^{-1}$ and $-13,09 \text{ kJ mol}^{-1}$) and endothermic ($\Delta H = 12,88 \text{ kJ mol}^{-1}$), which can be classified as physisorption. Furthermore, between 34°C and 70°C , low or null temperature influence was observed in the sulfate adsorption process developed by Purolite A500 resin.

Keywords (Palavras chaves): adsorção, sulfato, resina de troca iônica.

1. Introdução

A adsorção é um processo de transferência de massa caracterizado pela habilidade de sólidos porosos (adsorventes) reterem de forma espontânea moléculas de um componente (adsorvato) de uma mistura, devido à presença de forças atrativas não compensadas na superfície do adsorvente. Essas são estabilizadas quando a interação adsorvente e solvente é mais fraca que a interação adsorvente e adsorvato ^[1]. Esse processo é frequentemente empregado na remoção de contaminantes diluídos em soluções líquidas ou gasosas e na recuperação de solventes ou produtos de alto valor agregado ^[2].

De acordo com a natureza da interação entre as moléculas dos meios fluido e sólido pode-se classificar o fenômeno da adsorção em dois contextos. A fisiossorção é um processo reversível que estabelece interações fracas do tipo dipolo. Ocorre, geralmente, a baixas temperaturas, dispendendo gasto energético relativamente pequeno e atingindo rapidamente o equilíbrio. Na quimiossorção, ocorre troca efetiva de elétrons entre adsorvato e adsorvente. Esse mecanismo é normalmente irreversível levando à formação de uma monocamada sobre o sólido, além de envolver uma quantidade considerável de energia. Nesse caso, o aumento da temperatura e da pressão, no caso de gases, favorece a ocorrência da adsorção ^[1, 3-5].

Uma vez que se inicia o processo de adsorção pelo contato entre adsorvato e adsorvente, a concentração inicial do adsorvato (C_o) diminui até que se atinja a estabilidade na concentração de equilíbrio (C_{eq}). Esse equilíbrio entre fases é regido pelos princípios da termodinâmica e envolve a distribuição do adsorvato entre fase fluida e adsorvente, conforme a equação (1), apresentada na Tabela 1.1. Na equação (1), A é o adsorvente, $B_{(aq)}$ é o adsorvato na fase aquosa e $BA_{(s)}$ é o adsorvato retido no adsorvente [6].

Tabela 1.1: Relações termodinâmicas.

Enumeração	Equação
(1)	$A_{(s)} + B_{(aq)} \rightleftharpoons BA_{(s)}$
(2)	$K_{eq} = \frac{[B]_{(s)}}{[B]_{(aq)}}$
(3)	$K_{eq} = \frac{Q_{(eq)}}{C_{(eq)}}$
(4)	$\Delta G_{ads} = \Delta H_{ads,0} - T\Delta S_{ads}$
(5)	$\Delta G_{ads} = -RT(K_D)$
(6)	$\ln(K_{eq}) = -\frac{\Delta H_{ads,0}}{RT} + \frac{\Delta S_{ads,0}}{R}$
(7)	$Q_{eq} = (C_o - \overline{C_{eq}}) \times V_{sol}$
(8)	$q_{eq} = \frac{q_{max} b C_{eq}}{1 + b C_{eq}}$
(9)	$Q_{eq} = K_f (C_{eq})^{\frac{1}{n}}$

O equilíbrio entre as espécies (equação 1) é regido por uma constante de equilíbrio, segundo a equação (2) (Tabela 1.1), na qual $[B]_{(s)}$ (ou Q_{eq}) é a concentração do adsorvato na fase sólida e $[B]_{(aq)}$ (ou C_{eq}) é a concentração do adsorvato remanescente na solução. Dessa forma, a equação (2) também pode ser escrita conforme a equação (3). Assim representada, a constante de equilíbrio também é chamada de coeficiente de distribuição (K_D), a partir do qual os principais parâmetros termodinâmicos podem ser estipulados [7-9]. Segundo Atkins e Paula (2002) [10], tais parâmetros se relacionam pela equação (4) (Tabela 1.1), para a qual ΔG_{ads} é a variação da energia de Gibbs; $\Delta H_{ads,0}$ é a variação de entalpia; T é temperatura e ΔS_{ads} é a variação de entropia.

Por meio dos parâmetros termodinâmicos, é possível obter informações que permitem caracterizar e otimizar o processo. A energia de Gibbs está relacionada com a espontaneidade do

processo e pode ser determinada a partir do coeficiente de distribuição, de acordo com a equação (5), apresentada na Tabela 1.1, na qual R é a constante universal dos gases ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) e T , a temperatura (K). A variação da entropia do sistema, (ΔS_{ads}), por sua vez, informa sobre o grau de cobertura da superfície do adsorvente pelo adsorvato em função da variação da temperatura. Por fim, a variação de entalpia do sistema informa o quanto de energia está associada ao processo de adsorção [10]. Também a magnitude desses valores está relacionada com a força da interação entre o adsorvato e o adsorvente [1].

Dentro desse contexto, o presente trabalho foi desenvolvido com o objetivo de avaliar a influência da temperatura no processo de adsorção de sulfato na resina estirênica Purolite A500. Nesse estudo, os respectivos parâmetros termodinâmicos foram determinados.

A presença de íons sulfato em efluentes representa uma grande preocupação para as indústrias, uma vez que a esses íons podem afetar instalações industriais, o meio ambiente, a saúde humana e dos animais [11-13]. Como se trata de um ânion muito estável em meios aquosos, sua remoção exige técnicas específicas como é o caso da adsorção, a qual é muito conhecida por ser altamente eficiente [1;5-6;12].

2. Materiais e Métodos

Os experimentos foram realizados colocando-se, em *erlenmeyer*, 1 mL de resina hidratada (Purolite A500) em contato com 100 mL de solução de sulfato de sódio (Na_2SO_4), cujas concentrações iniciais variaram de 30 mg L^{-1} a $1800 \text{ mg}(\text{SO}_4) \text{ L}^{-1}$.

O *erlenmeyer* contendo a resina e a solução foi mantido sob agitação de 180 min^{-1} , durante cinco horas, em um agitador termostatizado da marca *New Brunswick Scientific*, modelo "Inova 44", responsável por manter os experimentos nas temperaturas: 34°C , 40°C , 50°C e 70°C . Os experimentos foram realizados em pH igual a 8, o qual foi periodicamente ajustado com auxílio de um pHmetro portátil da *Hanna instruments*, modelo HI – 9622, admitindo-se variações de um decimal (0,10) para mais ou para menos. O pH foi mantido constante durante todo o experimento utilizando-se soluções de hidróxido de sódio (NaOH) e ácido clorídrico (HCl), em aferições realizadas de 30 em 30 minutos. Terminado os experimentos, a solução foi separada da resina

por filtração simples. A solução filtrada, assim como uma amostra das soluções utilizadas no início do experimento, tiveram suas concentrações analisadas em um espectrômetro de emissão atômica com fonte de plasma, marca *Spectro*, modelo *Cirus CCD*.

Com os dados de concentração de sulfato obtidos, calculou-se pela equação (7) a massa de sulfato carregada pela resina (Q_{eq}) nas diversas condições analisadas (temperatura, pH e relação quantidade inicial de sulfato (mg) por mL de resina hidratada). Na equação (7), C_o e \overline{C}_{eq} representam, respectivamente, a concentração inicial e a concentração média final de sulfato na solução de Na_2SO_4 , (mg L^{-1} de sulfato) e V_{sol} é o volume de solução utilizado (L).

Com os dados de C_{eq} e Q_{eq} , construíram-se as respectivas isotermas de adsorção, observando a qual modelo, Langmuir (equação (8)) ou Freundlich (equação (9)), elas melhor se ajustariam, determinando, assim, seus respectivos parâmetros e ajustes (R^2). Todo o procedimento de construção e modelagem das isotermas foi realizado com o auxílio do programa *Origin 8.5®*. Na equação (8) (modelo de Langmuir, Tabela 1.1), q_{eq} equivale ao carregamento do adsorvente no equilíbrio; C_{eq} é a concentração do meio após o equilíbrio; q_{max} é a capacidade máxima de adsorção do adsorvato e b equivale a energia de adsorção. Na equação (9) (modelo de Freundlich, Tabela 1.1), Q_{eq} equivale ao carregamento de sulfato obtido por cada um mililitro de resina no equilíbrio e K_f e n são constantes que dependem de fatores experimentais e se relacionam com a distribuição dos sítios ativos e a capacidade de adsorção do adsorvente.

A fim de se determinar os parâmetros termodinâmicos envolvidos no processo, calculou-se pela equação (3) os respectivos coeficientes de distribuição (K_D). Em seguida, construiu-se um gráfico do logaritmo neperiano $\ln K_D$ em função do inverso da temperatura ($1/T$), cuja equação da curva obtida, ao ser associada à equação (6), fornece os valores das respectivas variações de entalpia e entropia envolvidas no processo. A energia de Gibbs foi, por sua vez, determinada pela equação (5), apresentada na Tabela 1.1.

3. Resultados e Discussão

Nas Figuras de 3.1 a 3.4, encontram-se as isotermas de adsorção, construídas nas temperaturas de 34 °C, 40 °C, 50 °C e 70 °C, as

quais foram ajustadas aos modelos de Freundlich e Langmuir.

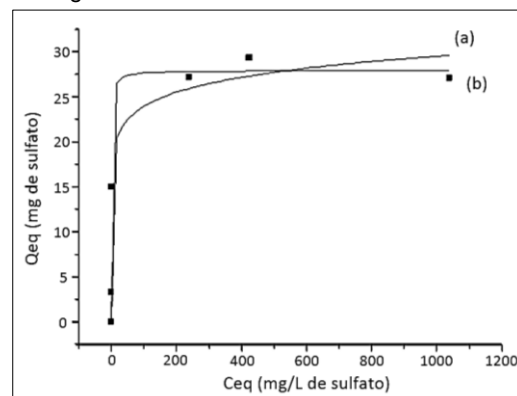


Figura 3.1: Isotermas de Freundlich (a) e de Langmuir (b), construídas com os dados obtidos nos experimentos realizados a 34 °C, pH=8, com a resina Purolite A500.

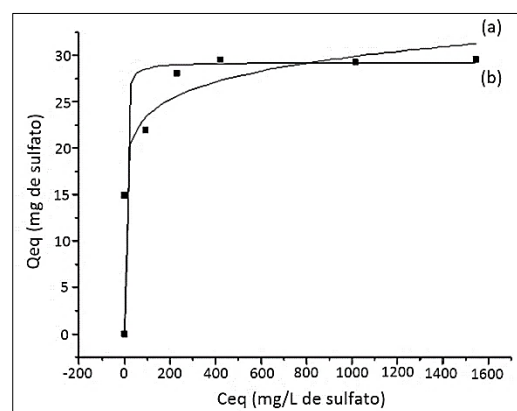


Figura 3.2: Isotermas de Freundlich (a) e de Langmuir (b), construídas com os dados obtidos nos experimentos realizados a 40 °C, pH=8, com a resina Purolite A500.

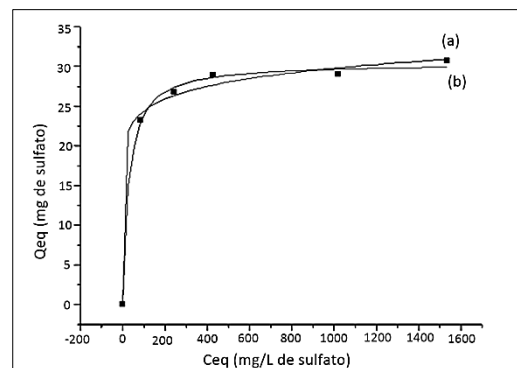


Figura 3.3: Isotermas de Freundlich (a) e de Langmuir (b), construídas com os dados obtidos nos experimentos realizados a 50 °C, pH=8, com a resina Purolite A500.

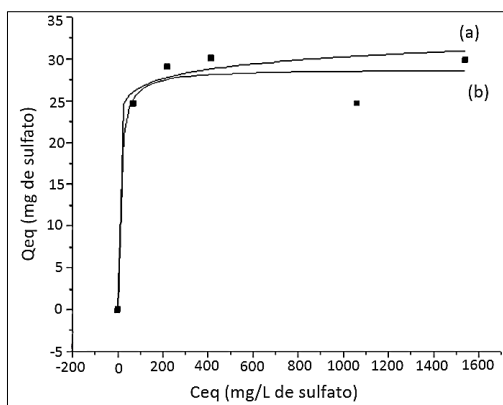


Figura 3.4: Isotermas de Freundlich (a) e de Langmuir (b), construídas com os dados obtidos nos experimentos realizados a 70 °C, pH=8, com a resina Purolite A500.

De acordo com os dados apresentados nas Figuras de 3.1 a 3.4, observa-se que a resina Purolite A500 apresentou um carregamento máximo de sulfato em torno de 30 mg(SO₄²⁻) mL(resina)⁻¹.

A seguir, na Tabela de 3.1, são apresentados os valores obtidos para os parâmetros das isotermas (constantes de), construídas nas temperaturas de 34 °C, 40 °C, 50 °C e 70 °C, em pH=8, bem como os respectivos ajustes (R²) das curvas a esses modelos.

Tabela 3.1: Parâmetros das isotermas de adsorção construídas utilizando a resina Purolite A500 nas temperaturas de 34 °C, 40 °C, 50 °C e 70 °C e em pH = 8.

Temperatura (°C)	Modelo da Isoterma	Parâmetros	R ²
34	Freundlich	K _f = 15,81	R ² =
		n = 11,01	0,97
	Langmuir	Q _{max} = 27,91	R ² =
		b = 1,08	0,99
40	Freundlich	K _f = 14,47	R ² =
		n = 9,53	0,98
	Langmuir	Q _{max} = 29,21	R ² =
		b = 0,44	0,99
50	Freundlich	K _f = 16,39	R ² =
		n = 11,59	0,99
	Langmuir	Q _{max} = 30,47	R ² =
		b = 0,04	0,99
70	Freundlich	K _f = 20,55	R ² =
		n = 17,93	0,99
	Langmuir	Q _{max} = 28,84	R ² =
		b = 0,10	0,99

Ao ajustar os dados obtidos às equações de Freundlich e Langmuir, observa-se na Tabela 3.1 que os valores de ajuste (R²) obtidos foram muito próximos de 1. Dessa forma, não houve entre esses valores diferenças significativas o suficiente para que se afirmar qual o modelo de adsorção melhor descreve o processo de carregamento de sulfato pela resina Purolite A500, nas condições às quais a mesma foi submetida.

Para a determinação da variação de entalpia, ΔH_{ads} , envolvida no processo, nas temperaturas de 40 °C, 50 °C e 70 °C, para as quais a constante de equilíbrio (K_D) valem 227,62; 278,15 e 353,85, respectivamente, construiu-se os gráficos de $\ln(K_D)$ em função de $1/T$ (K⁻¹), apresentado na Figura 3.5.

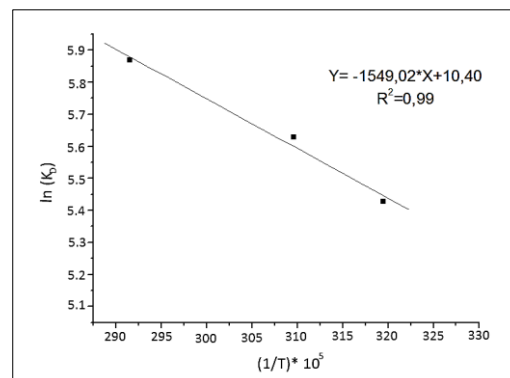


Figura 3.5: Gráfico de \ln das constantes de equilíbrio para a resina Purolite A500 em função de $1/T$. Dados obtidos a 40° C, 50° C e 70° C e em pH = 8.

Esses valores obtidos de as variações de entalpia, $\Delta H_{ads,0}$, e entropia, ΔS_{ads} , envolvidas no processo de adsorção de sulfato pela resina Purolite A500 encontram-se listados na Tabela 3.2, na qual também é apresentada a variação da energia de Gibbs.

Tabela 3.2: Variações de entalpia, ΔH_{ads} , energia de Gibbs, ΔG_{ads} , e entropia, ΔS_{ads} , envolvidos no processo de adsorção de sulfato em pH = 8 pela resina Purolite A500.

T (°C)	ΔH_{ads} (kJ mol ⁻¹)	ΔS_{ads} (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG_{ads} (kJ mol ⁻¹)
34	12,88	0,086	-13,09
40			-14,12
50			-15,11
70			-13,74

De acordo com os parâmetros apresentados na Tabela 3.2, pode-se afirmar através da variação de entalpia que o processo de adsorção de sulfato pela resina Purolite A500, nas condições em que a mesma foi empregada, é endotérmico. Tal comportamento pode ser observado através

dos seus respectivos valores de carregamento máximo, listados na Tabela 3.1.

Com base no valor de ΔH_{ads} , pode-se afirmar que o processo se encontra dentro da faixa de entalpia na qual o mesmo classifica-se como fisiossorção [1;3-5]. Conforme citado anteriormente, quando a adsorção envolve baixos valores de energia essa é normalmente reversível, ou seja, apresenta o processo de dessorção favorecido. Tal característica é fundamental para a aplicação industrial da resina estudada, uma vez que garante sua capacidade de dessorção, e, conseqüente regenerabilidade e reutilização. Embora o dado de entalpia encontrado sugira que o processo de dessorção ocorra, essa informação ainda precisa ser investigada experimentalmente. Uma vez que o valor de ΔH_{ads} indica que o processo analisado libera pouca energia ao ocorrer, pode-se afirmar que, no intervalo de temperatura estudado, entre 34 °C e 70 °C, a diferença de calor fornecido pelo meio não foi suficiente para alterar significativamente o carregamento alcançado pela resina. Isso pode ser confirmado pelos dados de Q_{max} apresentados na Tabela 3.1. Industrialmente, essa característica também é favorável à aplicação das resinas em estudo, pois descarta a necessidade de aquecimento ou refrigeração do efluente que será submetido ao tratamento pela mesma, minimizando, assim, custos envolvidos no processo de tratamento de um efluente, que se encontre nas condições de temperatura estudadas.

Pode-se afirmar também que o processo de adsorção nas condições experimentais estudadas, é espontâneo, uma vez que a variação de energia de Gibbs, ΔG_{ads} , assume valor negativo.

Visto que o valor de ΔS_{ads} , apresentado na Tabela 3.2, é positivo, observa-se um aumento na interface sólido/fluido com o aumento da temperatura, ou seja, a cobertura da superfície da resina pelos íons sulfato tende a aumentar quando a temperatura é aumentada (Schneider, 2008).

Embora, experimentalmente, a influência da temperatura tenha sido pouco ou praticamente não observada, com base nos parâmetros termodinâmicos calculados, pode-se afirmar que o processo de adsorção de sulfato pela resina Purolite A500 é favorecido pelo aumento da temperatura.

Em estudos de adsorção de sulfato pela resina Purolite A500, porém em pH 4, Guimarães (2010) [15] também observou um carregamento máximo próximo para essa resina de aproximadamente 30 mg(SO₄²⁻) mL(resina)⁻¹. Nesse trabalho, a autora observou experimentalmente uma suave diferença nos parâmetros termodinâmicos (ΔG entre -17,24 e -14,33 kJ mol⁻¹; ΔH = 10,81 kJ mol⁻¹ e ΔS = 0,082 kJ mol⁻¹ K⁻¹). Namasivayam e Sangeetha (2008) [16], também estudaram a termodinâmica de adsorção de sulfato, porém em carvão ativado. Nessa pesquisa, os autores observaram uma variação de entalpia 15,4 kJ mol⁻¹, de entropia 0,133 kJ K⁻¹ mol⁻¹ e da energia de Gibbs de -25,9 kJ mol⁻¹ (35 °C), -26,2 kJ mol⁻¹ (40 °C), -27,5 kJ mol⁻¹ (50 °C) e -28,8 kJ mol⁻¹ (60 °C). Conforme pode ser visto, os parâmetros termodinâmicos obtidos para a adsorção de sulfato em carvão ativado e pela resina Purolite A500 em pH 4 se assemelham aos obtidos no presente trabalho. Isso permite concluir que tais processos de adsorção apresentam perfis energéticos semelhantes.

4. Conclusão

Nos ensaios de adsorção, a obtenção dos parâmetros termodinâmicos envolvidos no processo de adsorção de sulfato pela resina Purolite A500, permitiu concluir que, nas condições experimentais adotadas, trata-se de um processo espontâneo, endotérmico e de fisiossorção. Experimentalmente, observou-se a pouca ou nenhuma influência da temperatura no processo de adsorção de sulfato pela resina e que a mesma apresenta características que favorecem sua regenerabilidade. Esses dados são favoráveis à sua aplicação industrial, uma vez que a resina apresenta indícios da possibilidade de sua reutilização e que, estando a temperatura do efluente a ser tratado dentro da faixa, 34 °C e 70 °C, não se faz necessária a adoção de etapas de aquecimento ou refrigeração do mesmo. Esses pontos são positivos, pois permitem a minimização dos custos envolvidos no processo, porém, para tal, torna-se necessário estudar a real viabilidade técnica do processo de dessorção da resina estudada.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem a REDEMAT, UFOP, CNPq, CAPES, Fapemig e FINEP.

6. Referências

- [1] REYNOLDS, T. D.; RICHARDS, P. A. Unit operations and processes in environmental engineering. Boston: PWS Publishing Company: 1995.
- [2] PUPIM, B. A. B.; SCHEER, A. P.; Estudo de adsorção na separação de misturas envolvendo substâncias derivadas do petróleo. Monografia (iniciação científica). Programa Interdisciplinar em Engenharia de Petróleo e Gás Natural, UFPR, Curitiba, 2005.
- [3] BAYRAMOGLU, G., ALTINTAS, B., ARICA, M. Y. Adsorption kinetics and thermodynamic parameters cationic dyes from aqueous solutions by using a new strong cation-exchange resin. Chemical engineering journal, v.152, p. 339 – 346, 2009.
- [4] FOGLER, H. S. Elementos de engenharia das reações químicas. Rio de Janeiro: LTC, 2002.
- [5] RUTHVEN, D. M. Principles of adsorption and adsorption process. United States of America: Wiley: Interscience Publication: 1984.
- [6] HABASHI, F. A textbook of hydrometallurgy. Métallurgie extractive Québec, Enr. Canadá: 1993.
- [7] TAHIR, S. S., RAUF, N. Thermodynamic studies of Ni(II) adsorption onto bentonite from aqueous solution. Academic press, v.35, p. 2003 – 2009, 2003.
- [8] ZHENG, H., HAN, L., MA, H., ZHENG, Y., ZHANG, H., LIU, D., LIANG, S. Adsorption characteristics of ammonium ion by zeolite 13X. Journal of Hazardous Materials, v.158, p. 577 – 584, 2008.
- [9] KEMER, B., OZDES, D., GUNDOGDU, A., BULUT, V. N., DURAN, C., SOYLAK, M. Removal of fluoride ions from aqueous solution by waste mud. Journal of hazardous materials, v.168, p. 888 – 894, 2009.
- [10] ATKINS, P.; PAULA, J. Físico-química. 7ª Edição. Livros técnicos e científicos. Rio de Janeiro: 2004
- [11] BOWELL, R. J. Sulphate and salt minerals: the problem of treating mine waste. Mining Environmental Management, p. 11 – 13, 2000.
- [12] INAP - International Network for Acid Prevention: Treatment of sulphate in mine effluents - Lorax Environmental. Outubro, 2003. 129 páginas. Disponível em http://www.inap.com.au/public_downloads/Research_Projects/Treatment_of_Sulphate_in_Mine_Effluents_-_Lorax_Report.pdf, acesso em 08/2016.
- [13] WHO. Sulfate in Drinking water - Background for development of WHO Guidelines for drinking water quality. 2004. World Health Organization, Geneva. Disponível em http://www.who.int/water_sanitation_health/chemicals/sulfate.pdf >, acesso em 08/2016.
- [14] SCHNEIDER, E.L. (2008). Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado. Dissertação (Mestrado), Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Paraná, 2008.
- [15] GUIMARÃES, D. Tratamento de efluentes ricos em sulfato por adsorção em resinas de troca iônica. 2010. 173 páginas. Dissertação de mestrado – Rede Temática em Engenharia de Materiais – REDEMAT – UFOP/CETEC, 2010.
- [16] NAMASIVAYAM, C., SANGEETHA, D. Application of coconut coir pith for the removal sulfate and other anions from water. Desalination, v. 219, p. 1 – 13, 2008.