

OPTIMIZACIÓN DE ISOTERMAS DE ADSORCIÓN MEDIANTE SIMULATED ANNEALING

Jorge Orlando Pellerini¹, Jorge Pablo de Celis²

¹ Ingeniero Químico, Profesor Universidad Tecnológica Nacional sede Avellaneda, Grupo de investigación Laboratorio de Investigación y Desarrollo en Ingeniería Química. Buenos Aires, Argentina jpellegrini@fra.utn.edu.ar

² PhD, Ingeniero Químico, Profesor Universidad Tecnológica Nacional sede Avellaneda, Grupo de investigación Laboratorio de Investigación y Desarrollo en Ingeniería Química. Buenos Aires, Argentina.

RESUMEN

El presente trabajo estudia el ajuste de los datos experimentales de las isotermas de adsorción en un sistema de cromo hexavalente como adsorbato y carbón activado como adsorbente. Los ensayos de adsorción consistieron en poner en contacto 0,1 gramo de adsorbente con soluciones de diferente concentración de cromo hexavalente durante 48 h a distintas temperaturas. Para el modelado se propuso un método distinto al tradicional, mediante el cual se optimiza la energía de activación de la adsorción de manera que se generen las constantes de equilibrio que minimicen el error cuadrático medio respecto a los datos experimentales. Para ello, se empleó Simulated Annealing como algoritmo de optimización. Una temperatura inicial de 1000, 10000 iteraciones y un tamaño de paso de 0,05 fueron los parámetros utilizados. Ambos métodos presentan ajustes adecuados, mostrando energías de activación del mismo orden. Esto indicaría que el algoritmo de optimización sería comparable a los procedimientos tradicionales.

Palabras clave: adsorción; isoterma; carbón activado

Recibido: 11 de Abril de 2023. Aceptado: 4 de Agosto de 2023

Received: April 11, 2023. Accepted: August 04, 2023

OPTIMIZATION OF ADSORPTION ISOTHERMS BY SIMULATED ANNEALING

ABSTRACT

The present work studies the adjustment of the experimental data of the adsorption isotherms in a system of hexavalent chromium as adsorbate and activated carbon as adsorbent. The adsorption tests consisted of using 0.1 gram of adsorbent with solutions of different concentrations of hexavalent chromium for 48 h at different temperatures. For the modeling, a method different from the traditional one was proposed, where the adsorption activation energy is optimized to generate the equilibrium constants that minimize the mean square error with respect to the experimental data. For this, Simulated Annealing was used as the optimization algorithm. An initial temperature of 1,000, 10,000 iterations, and a step size of 0.05 were the parameters used. Both methods present adequate adjustments, showing activation energies of the same order. This would indicate that the optimization algorithm would be comparable to traditional procedures.

Keywords: adsorption; isotherm; activated carbon

Cómo citar este artículo: J. Pellerini, J. Celis. "Optimización de isotermas de adsorción mediante Simulated Annealing", *Revista Politécnica*, vol.19, no.38 pp.30-37, 2023. DOI:10.33571/rpolitec.v19n38a2

1. INTRODUCCIÓN

Actualmente, la contaminación debida a los desechos industriales de efluentes que contienen iones de metales pesados representa un problema ambiental grave, tanto para la flora y fauna como también a la disponibilidad de agua de consumo humano [1,2].

Entre los metales pesados presentes en los efluentes, se destaca el cromo hexavalente debido a su efecto cancerígeno y su impacto a diversos organismos acuáticos [3]. Existen diferentes técnicas para el tratamiento de un efluente con este contaminante como la precipitación química, extracción con solventes, intercambio iónico, adsorción, oxidación, filtración de membrana, entre otros [4,5,6,7]. Entre estas técnicas, se destaca la adsorción debido a su simplicidad, bajo costo, buena eficiencia de remediación y disponibilidad de materiales adsorbentes [8,9].

La adsorción de cromo hexavalente ha sido estudiada con diversos adsorbentes, como los nanomateriales [10] y el carbón activado [11]. El carbón activado (CA) presenta una alta efectividad en la remoción del cromo hexavalente debido a su alta superficie específica y a la presencia de sitios activos donde sucede el proceso de adsorción [12].

El presente trabajo plantea un procedimiento alternativo en el cálculo de las isotermas de adsorción para el sistema Cr(VI)-CA.

2. MATERIALES Y METODO

2.1. Síntesis del adsorbente

El carbón activado (CA) es sintetizado mediante un proceso de activación química empleando un residuo agroindustrial como precursor lignocelulósico. En este trabajo se empleó cáscara de nuez, que fue acondicionada a un tamaño inferior a los 0,5 mm. Este precursor se sometió a un proceso de impregnación con una solución al 50% m/m de H_3PO_4 y en una relación 2/1 (ácido/precursor). Luego, se sometió el material impregnado a un proceso de calentamiento a 110°C durante 2 horas en estufa. Posteriormente, en una mufla, se procedió a la carbonización de la muestra mediante una rampa de calentamiento hasta alcanzar los 400°C. Esta temperatura se mantuvo durante una hora. Finalmente, luego del proceso de enfriamiento hasta alcanzar la temperatura ambiente, el carbón activado obtenido fue lavado con agua desionizada hasta verificar la ausencia de restos del ácido empleado.

2.2. Experimentos de adsorción

Se emplea 0,1 g de carbón activado por ensayo, pesado en balanza analítica con una precisión de 0,0001 g. El volumen de solución empleado es de 100 ml, medido con matraz aforado.

Para el comienzo del proceso de adsorción, se pone en contacto el carbón activado con soluciones de diferentes concentraciones de cromo hexavalente (preparadas a partir de dicromato de potasio y agua) con una agitación continua.

Transcurrido un tiempo de 48 horas, suficiente para que el sistema alcance el equilibrio, se filtraron las muestras para analizar el contenido de Cr(VI) presente en el filtrado. Las concentraciones iniciales y finales del contaminante modelo se cuantificaron mediante espectrofotometría UV-visible [13].

Los ensayos fueron realizados por duplicado y a distintas temperaturas de trabajo.

Para evaluar la cantidad de adsorbato removido, se define la capacidad de adsorción:

$$q_e(C_e) = \frac{C_i - C_e}{m} \cdot V \quad (1)$$

Siendo C_i [ppm] y C_e [ppm] la concentración de cromo hexavalente inicial y en el equilibrio respectivamente, m [g] es la masa de carbón activado, V [L] es el volumen de la solución y q_e [$mg \cdot g^{-1}$] es la capacidad de adsorción.

2.3. Equilibrio del proceso de adsorción

Las isothermas de adsorción relacionan la capacidad de adsorción del adsorbente con la concentración de equilibrio. Se puede interpretar como la relación de la cantidad de adsorbato adsorbida y la que permanece en solución una vez que el sistema llegó al equilibrio a una temperatura dada [14]. En este trabajo, se empleó el modelo de Langmuir [15], que es utilizado frecuentemente en el campo de estudio [16,17,18].

El modelo asume una adsorción en monocapa que contiene una cantidad de sitios activos finitos de energía uniforme [18].

La ecuación de la isoterma de Langmuir es:

$$q_e(C_e) = \frac{q_m \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (2)$$

donde: q_e [mg.g⁻¹] es la capacidad de adsorción, q_m [mg.g⁻¹] es la capacidad de adsorción máxima de mono capa, b [L.mg⁻¹] es la constante de equilibrio y C_e [ppm] es la concentración de equilibrio del adsorbato. La constante b es única para una temperatura determinada, su variación respecto a la temperatura responde a la ecuación de Arrhenius:

$$b(T) = A \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}} \quad (3)$$

donde: A [L.mg⁻¹] es el factor pre exponencial, E_a [Kj.mol⁻¹] es la energía de activación, R es la constante universal de los gases [Kj.mol⁻¹] y T [K] es la temperatura absoluta.

La metodología tradicional consiste en ajustar los datos a la ecuación 2 para cada temperatura. Posteriormente, se ajusta los valores de b a la ecuación 3 para obtener la energía de activación. Los ajustes se hacen a partir de las formas lineales de las ecuaciones 1 y 3:

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

$$\ln(b) = \ln(A) - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (5)$$

siendo 4 y 5 las ecuaciones lineales de las ecuaciones 2 y 3 respectivamente.

2.4. Simulated Annealing

El método propuesto consistió en realizar una serie de iteraciones, variando los parámetros a optimizar de forma aleatoria (perturbación) [19]. Para cada iteración, se evaluó la función objetivo (conocida también como error del sistema), empleando un criterio de aceptación predeterminado de cada nueva solución obtenida una vez perturbados los parámetros. Este criterio aceptó la nueva solución si el error del sistema disminuye respecto al resultado de la iteración anterior. Además, se incluyó el criterio de aceptar una solución peor, con una probabilidad de aceptación que disminuye a lo largo de las iteraciones. El algoritmo se exhibe en la ecuación 6, donde se muestra el cálculo de la probabilidad de aceptación para la solución perturbada [20].

$$P_a = \begin{cases} e^{-\frac{\Delta E}{T}} & \Delta E > 0 \\ 1 & \Delta E \leq 0 \end{cases} \quad (6)$$

donde: ΔE es la diferencia entre el error antes y después de la perturbación de los parámetros a optimizar. T [adimensional] es la temperatura del algoritmo que va modificándose a través de las iteraciones, controlando que la probabilidad de aceptar una peor solución disminuya con las iteraciones.

La regla de actualización de la temperatura es:

$$T_k = \frac{T_0}{k} \quad (7)$$

siendo: T_k [adimensional] la temperatura en la iteración k , T_0 [adimensional] es la temperatura inicial y k el número de iteraciones.

Las variables a optimizar son:

$$W = \{A, E_a, q_{m1}, q_{m2}, q_{m3}, q_{m4}, q_{m5}\} \quad (8)$$

donde: q_{mn} es la capacidad de adsorción máxima de mono capa para las distintas n temperaturas ensayadas.

La perturbación de W se muestra en la ecuación 9:

$$W_{k+1} = W_k + C \cdot Z \quad (9)$$

donde: $k+1$ y k representa la realización de una iteración en el algoritmo, C se define como el tamaño del paso y Z es un vector de la misma longitud que W de valores aleatorios con una distribución gaussiana de media 0 y varianza 1.

2.5. Función objetivo

La Función objetivo propuesta se muestra en la ecuación 10. Representa el error cuadrático medio entre los datos y la salida de las isothermas de Langmuir para cada temperatura.

$$func. \text{ Objetivo} = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m (y_{ij} - \frac{q_{mi} \cdot b_i \cdot C_{ej}}{1 + b_i \cdot C_{ej}})^2 \quad (10)$$

donde: m son los datos por cada n isothermas. M es la cantidad de datos totales.

3. RESULTADOS

Los resultados experimentales para las distintas isothermas de equilibrio obtenidas se muestran en la Figura 1, los experimentos fueron realizados a las temperaturas de 4, 10, 20, 30 y 37°C.

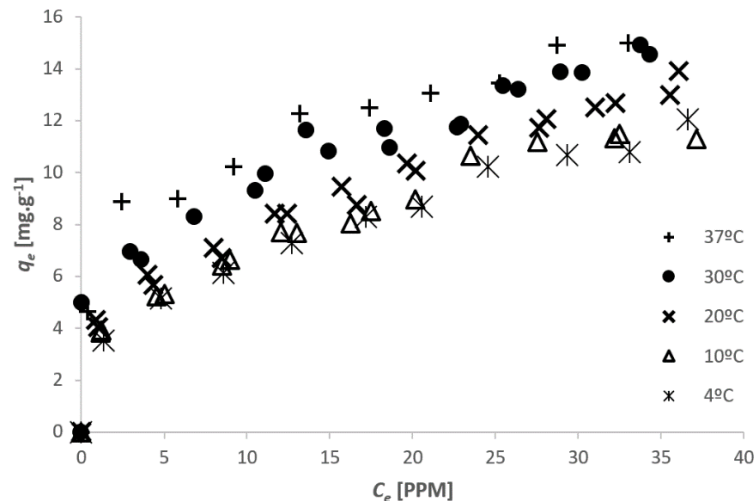


Figura 1. Isothermas de adsorción a diversas temperaturas.

Una vez aplicado el algoritmo optimizador, se observa en la Figura 2, la evolución del error cuadrático medio en función de las iteraciones. Se empleó una temperatura inicial de 1000 con un tamaño de paso de 0,05.

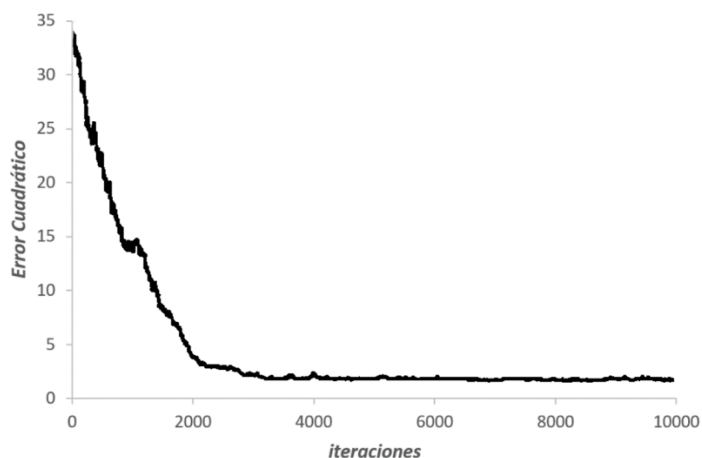


Figura 2. Error cuadrático medio en función de las iteraciones empleando el algoritmo SA.

Los valores obtenidos de W se muestran en la Tabla 1. Por otro lado, en la Tabla 2 se exhiben los resultados obtenidos empleando la metodología tradicional. El error cuadrático medio estimado para el método propuesto es 1,500 mientras que para el método tradicional es 1,382.

Tabla 1. Valores obtenidos de las variables optimizadas por Simulated Annealing y valores correspondientes a las constantes de equilibrio.

| W | Valor obtenido | | |
|------------------------------------|----------------|----------------------------------|------|
| A [L.mg ⁻¹] | 8,17 | | |
| E_a [Kj.mol ⁻¹] | 9,94 | | |
| q_m a 4°C [mg.g ⁻¹] | 13,2 | b a 4°C [L.mg ⁻¹] | 0,10 |
| q_m a 10°C [mg.g ⁻¹] | 13,5 | b a 10°C [L.mg ⁻¹] | 0,11 |
| q_m a 20°C [mg.g ⁻¹] | 14,6 | b a 20°C [L.mg ⁻¹] | 0,13 |
| q_m a 30°C [mg.g ⁻¹] | 16,2 | b a 30°C [L.mg ⁻¹] | 0,15 |
| q_m a 37°C [mg.g ⁻¹] | 17,8 | b a 37°C [L.mg ⁻¹] | 0,17 |

Tabla 2. Resultados del ajuste tradicional.

| Temperatura | q_m [mg.g ⁻¹] | b [L.mg ⁻¹] | E_a [Kj.mol ⁻¹] |
|-------------|-----------------------------|---------------------------|-------------------------------|
| 4 °C | 13,7 | 0,11 | 18,92 |
| 10 °C | 13,3 | 0,13 | |
| 20 °C | 15,2 | 0,13 | |
| 30 °C | 15,8 | 0,18 | |
| 37 °C | 15,7 | 0,31 | |

En la Figura 3, se muestran los resultados de ambos métodos puestos en forma comparativa.

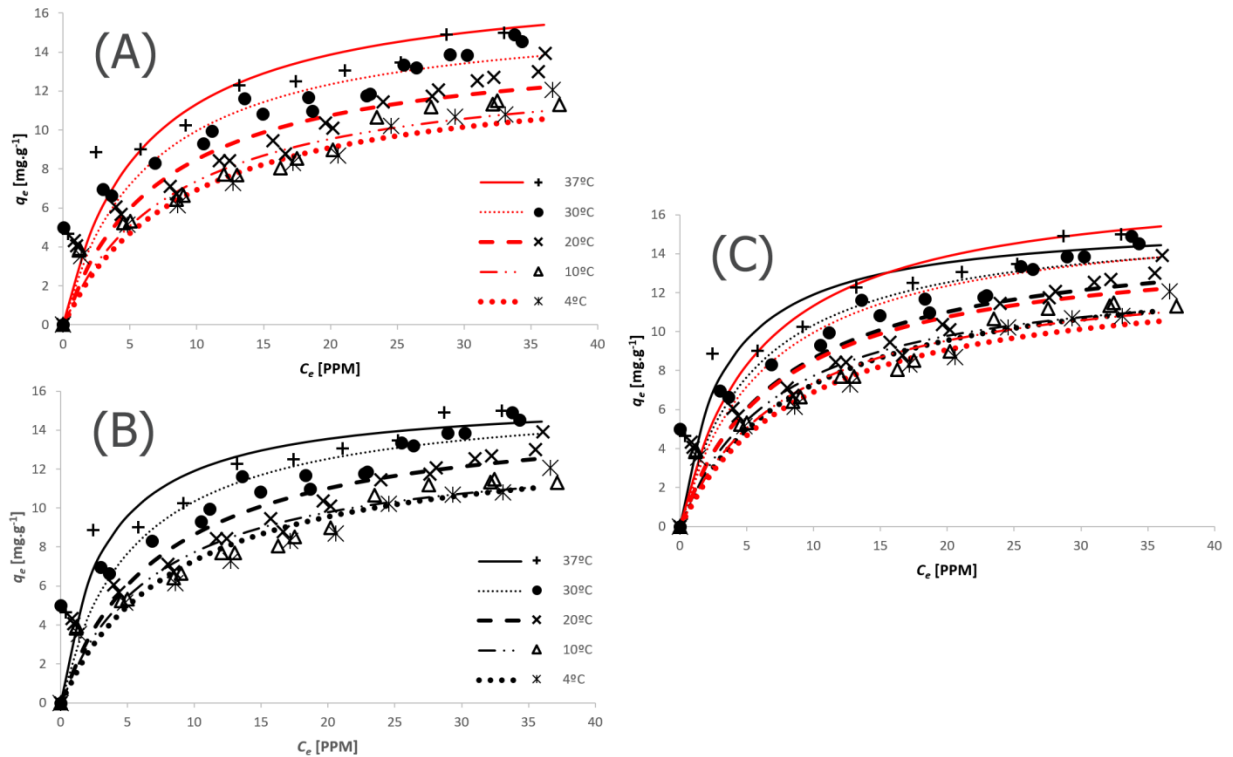


Figura 3. Resultados de las isothermas del (A) método propuesto, (B) método tradicional y (C) ambos.

4. DISCUSIÓN

La Figura 1 muestra como el proceso de adsorción es endotérmico, debido a que la capacidad de adsorción aumenta con la temperatura.

En la evolución de la Función Objetivo durante la implementación de SA (Figura 2) se puede apreciar la existencia de mínimos locales cuando la función se perturba en torno a un mismo valor para luego incrementarse y posteriormente decrecer a un nuevo mínimo. La Ecuación 6 y 7 exhiben como la probabilidad de aceptar una peor solución disminuye al aumentar las iteraciones, esto se puede apreciar más claramente en la Figura 2 una vez que se incrementan las iteraciones del algoritmo.

Los errores cuadráticos medios de ambas metodologías son similares, lo que sugiere que es satisfactorio el uso de SA. Sin embargo, se presentan diferencias en los parámetros obtenidos. Los valores de la capacidad de adsorción máxima son similares, destacando que el modelo propuesto es más consistente en el comportamiento endotérmico del sistema (q_m aumenta con la temperatura). Respecto a los valores de b , se encuentran en el mismo orden. No obstante, para el modelo por SA presentan incrementos más suaves. Esto sucedería porque los valores de b tienen que responder a la Ecuación 3. Mientras que para el método tradicional no existe tal restricción, lo que ocasiona que pueda existir una incidencia de la naturaleza de los datos. Este análisis permite apreciar que el modelo propuesto alcanza el ajuste haciendo cambios tanto en b y en q_m , provocando así una evolución ordenada y suave de las isothermas de equilibrio (Figura 3A). Mientras que el ajuste tradicional es por isothermas, de esta manera puede existir cambios más bruscos de una isoterma a otra. Por lo dicho anteriormente, esto explica la diferencia existente entre las energías de activación.

5. CONCLUSIONES

En el presente trabajo, se optimizaron las isothermas de adsorción mediante un planteo innovador. Se alcanzaron resultados comparables, ya que el error cuadrático medio y las energías de activación resultaron ser similares.

Para futuros trabajos se buscarán otras alternativas respecto al optimizador para poder comparar las técnicas y la viabilidad de la metodología propuesta en el trabajo. Y también, probar esta estrategia para otros conjuntos de datos que brindaría información en qué tanto representativo es el planteo del presente trabajo en el campo de la adsorción.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Nemerow, N. L., & Dasgupta, A. (1991). *Industrial and hazardous waste treatment*. United States.
- [2] Metcalf, L., Eddy, H. P., & Tchobanoglous, G. (1991). *Wastewater engineering: treatment, disposal, and reuse* (Vol. 4). New York: McGraw-Hill.
- [3] Owiad, M., Aroua, M. K., Daud, W. A. W., & Baroutian, S. (2009). Removal of hexavalent chromium-contaminated water and wastewater: a review. *Water, air, and soil pollution*, 200, 59-77.
<https://doi.org/10.1007/s11270-008-9893-7>
- [4] Chen, Q., Yao, Y., Li, X., Lu, J., Zhou, J. y Huang, Z. (2018). Comparison of heavy metal removals from aqueous solutions by chemical precipitation and characteristics of precipitates. *Journal of Water Process Engineering*, 26, 289-300.
<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.11.003>
- [5] Giri, A. K. y Cordeiro, M. N. D. (2021). Heavy metal ion separation from industrial wastewater using stacked graphene Membranes: A molecular dynamics simulation study. *Journal of Molecular Liquids*, 338, 116688.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116688>
- [6] Saeed, T., Alam, M. K., Miah, M. J. y Majed, N. (2021). Removal of heavy metals in subsurface flow constructed wetlands: Application of effluent recirculation. *Environmental and Sustainability Indicators*, 12, 100146.
<https://doi.org/10.1016/j.indic.2021.100146>
- [7] GracePavithra, K., Jaikumar, V., Kumar, P. S., & SundarRajan, P. (2019). A review on cleaner strategies for chromium industrial wastewater: present research and future perspective. *Journal of Cleaner Production*, 228, 580-593.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.117>
- [8] An, B. (2020). Cu (II) and As (V) adsorption kinetic characteristic of the multifunctional amino groups in chitosan. *Processes*, 8(9), 1194.
<https://doi.org/10.3390/pr8091194>
- [9] Allen, S. J., Gan, Q., Matthews, R. y Johnson, P. A. (2003). Comparison of optimised isotherm models for basic dye adsorption by kudzu. *Bioresource Technology*, 88(2), 143-152.
[https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(02\)00281-X](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(02)00281-X)
- [10] Barad, J. M., Kohli, H. P., & Chakraborty, M. (2022). Adsorption of hexavalent chromium from aqueous stream by maghemite nanoparticles synthesized by the microemulsion method. *Energy Nexus*, 5, 100035.
<https://doi.org/10.1016/j.nexus.2021.100035>
- [11] Sulistiyo, C. D., Cheng, K. C., Su'andi, H. J., Yuliana, M., Hsieh, C. W., Ismadji, S., ... & Santoso, S. P. (2022). Removal of hexavalent chromium using durian in the form of rind, cellulose, and activated carbon: Comparison on adsorption performance and economic evaluation. *Journal of Cleaner Production*, 380, 135010.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.135010>
- [12] Al-Othman, Z. A., Ali, R., & Naushad, M. (2012). Hexavalent chromium removal from aqueous medium by activated carbon prepared from peanut shell: adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamic studies. *Chemical engineering journal*, 184, 238-247.

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.01.048>

[13] Sanchez-Hachair, A., & Hofmann, A. (2018). Hexavalent chromium quantification in solution: Comparing direct UV–visible spectrometry with 1, 5-diphenylcarbazine colorimetry. *Comptes Rendus Chimie*, 21(9), 890-896.

<https://doi.org/10.1016/j.crci.2018.05.002>

[14] El-Bindary, A. A., Hussien, M. A., Diab, M. A., & Eessa, A. M. (2014). Adsorption of Acid Yellow 99 by polyacrylonitrile/activated carbon composite: kinetics, thermodynamics and isotherm studies. *Journal of molecular liquids*, 197, 236-242.

<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2014.05.003>

[15] Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical society*, 40(9), 1361-1403.

<https://doi.org/10.1021/ja02242a004>

[16] Baccar, R., Blázquez, P., Bouzid, J., Feki, M., Attiya, H., & Sarrà, M. (2013). Modeling of adsorption isotherms and kinetics of a tannery dye onto an activated carbon prepared from an agricultural by-product. *Fuel Processing Technology*, 106, 408–415.

<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.09.006>

[17] Ghaedi, M., Ansari, A., & Sahraei, R. (2013). ZnS:Cu nanoparticles loaded on activated carbon as novel adsorbent for kinetic, thermodynamic and isotherm studies of Reactive Orange 12 and Direct yellow 12 adsorption. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 114, 687–694.

<https://doi.org/10.1016/j.saa.2013.04.091>

[18] Ratan, J. K., Kaur, M., & Adiraju, B. (2018). Synthesis of activated carbon from agricultural waste using a simple method: Characterization, parametric and isotherms study. *Materials Today: Proceedings*, 5(2), 3334–3345.

<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.11.576>

[19] Ledesma, S., Avina, G., Sanchez, R. (2008). Practical considerations for simulated annealing implementation. *Simulated Annealing*, 20, 401e20.

<https://doi.org/10.5772/5560>

[20] Metropolis, N.A., Rosenbluth, A., Rosenbluth, M., Teller, A. y Teller, E. (1953). Equation of state calculations by fast computing machines. *J. Chem. Phys*, vol. 21, 1087–1092.

<https://doi.org/10.1063/1.1699114>