

ENSAYOS DINÁMICOS DE ADSORCIÓN USANDO UNA MATRIZ DE QUITOSANO/PELLET CERÁMICO PARA LA REMOCIÓN DE AZO-COLORANTES

Pérez-Calderón, John¹; Scian, Alberto²; Ducos, Martín³; Santos, Victoria⁴; Noemí Zaritzky⁵

¹ CIDCA (Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecnología de Alimentos)-CONICET-Facultad de Ciencias Exactas UNLP, CIC-PBA, Calle 47 y 116. La Plata- Buenos Aires Argentina. CP.1900
lic.john.pecal@gmail.com.

² CETMIC (Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica) CONICET- CIC-PBA, Gonnet-La Plata-Buenos Aires Argentina.

³ IPATEC (Instituto Andino Patagónico de Tecnologías Biológicas y Geoambientales)- CONICET Universidad Nacional del Comahue .Quintral 1250, Bariloche Argentina. CP. 8400.

⁴ IPATEC-CONICET Universidad Nacional del Comahue, Bariloche, Argentina. CP. 8400

⁵ CIDCA-CONICET-Facultad de Ciencias Exactas UNLP, CIC-PBA, Calle 47 y 116. La Plata Depto. Dep. Ingeniería Química- Facultad de Ingeniería (Univ. Nacional de La Plata, Argentina), Calle 1 y 47 La Plata.

Palabras Claves: Columnas de adsorción, remoción de colorantes azoicos, matriz biocompuesta, quitosano

INTRODUCCIÓN

Diferentes actividades industriales requieren el uso de colorantes sintéticos. Los efluentes con presencia de este tipo de compuestos causan problemas debido a la naturaleza química recalcitrante. La presencia de colorantes en ecosistemas acuáticos genera la reducción de la penetración de la luz del sol afectando la actividad fotosintética, además dichos compuestos por las condiciones del medio acuático tienden a reducirse generando compuestos cancerígenos. Una clase de colorantes sintéticos son los azo-colorantes como el Rojo Reactivo 195 (RR195); este se caracteriza por tener un grupo azo y varios sulfonatos, por lo cual en medio acuoso le confiere características aniónicas.

La adsorción es una de las técnicas más usadas debido a que su escalado industrial es sencillo y práctico. Actualmente existe la tendencia a utilizar adsorbentes alternativos diferentes a los convencionales; dentro de estos nuevos materiales se encuentran las matrices compuestas que incorporan bio-polímeros como el quitosano (QS) y soportes minerales. Se ha explorado el uso del ácido oxálico (AO) como agente reticulante para la creación de matrices entre el QS y alúmina (Boddu y col., 2003). Pérez-Calderón y col., (2019) desarrollaron una matriz bio-compuesta de pellets cerámicos de alúmina/QS reticulado iónicamente con AO (PQO) como adsorbente del colorante RR195; a partir de ensayos tipo batch se reportó que este material posee una alta capacidad de adsorción para este colorante.

Dentro de los ensayos de adsorción se encuentran los dinámicos, en los cuales se utilizan columnas de lecho fijo que posibilitan el estudio de los procesos de remoción en sistemas continuos. Este tipo de ensayos generaran una visión tecnológica que permite el escalado industrial. Para caracterizar el funcionamiento experimental de los procesos de adsorción de una columna de lecho fijo es necesario desarrollar experimentos que permitan representar curvas de ruptura, de esta forma se puede caracterizar el desempeño del sistema continuo.

Los objetivos del trabajo fueron: (a) Usar la matriz biocompuesta PQO desarrollada en anteriores trabajos como material adsorbente en una columna del lecho fijo para la adsorción del colorante RR195; (b) Evaluar diferentes parámetros operacionales tales como variación de concentración de alimentación de colorante, cantidad de adsorbente (altura de empaquetamiento) y caudal

volumétrico de alimentación del efluente para caracterizar la eficiencia del material adsorbente; (c) A partir de modelos de isotermas de adsorción determinar los parámetros de éstos y compararlos con los resultados obtenidos de los ensayos tipo batch; (d) utilizar diferentes ecuaciones matemáticas para modelar el comportamiento de la columna de adsorción.

DESARROLLO Y DISCUSIÓN

Ensayos continuos de adsorción en columna de lecho fijo

El ensayo experimental consistió en usar como material adsorbente la matriz bio-compuesta (PQO), la cual consistió en pellets cerámicos (Pellic) formulados con: 75% alúmina, 20% de bauxita, 2% caolín y 2 % talco desarrollados en el CETMIC (CONICET- CIC). Los Pellic se activaron con una disolución de AO al 10% m.v⁻¹, posteriormente se colocaron en contacto con una disolución filmogénica de QS reticulado con AO. La caracterización de los materiales se realizó usando espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier-reflexión atenuada total (FTIR-ATR), microscopía electrónica de barrido (SEM) y difracción de rayos-X (DRX), los resultados de la caracterización morfológica y estructural de dicho material se reportó en trabajos anteriores (Pérez-Calderón y col., 2019).

El adsorbato consistió en una solución del colorante RR195 a pH=2 basado en ensayos previos tipo *batch*. Se usó una columna vidrio de 2.15 cm de diámetro interno y una altura total de 14.3 cm empaquetada con PQO. El caudal se controló con una bomba peristáltica conectada desde la parte inferior de la columna. La Fig.1a muestra el montaje experimental; en esta figura se presentan las micrografías (Fig.1 b-c) de la matriz bio-compuesta en la cual se evidencia la presencia de una QS que recubre el Pellic.

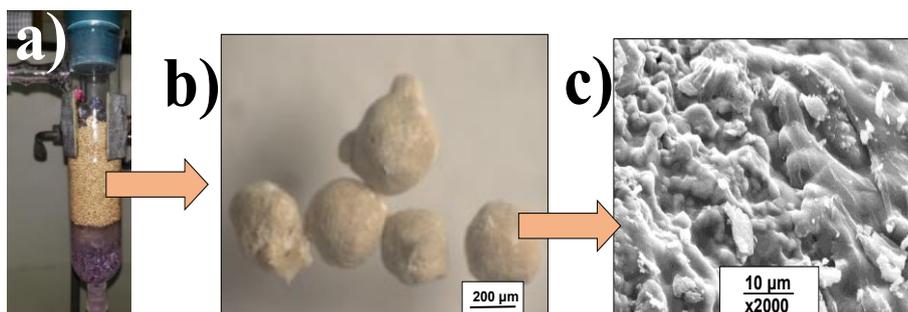


Figura 1. a) Esquema de empaquetamiento de la matriz bio-compuesta quitosano reticulado/pellet cerámico (PQO) en la columna de adsorción. **b)** Micrografías por estereomicroscopio y **c)** SEM

Se analizaron distintas condiciones para evaluar el funcionamiento de la columna de lecho fijo: cambios en la concentración de alimentación (C_0) (10, 15, 18, 25 mg.L⁻¹), altura del empaquetamiento (Z) (1, 2.5, 5 cm) y el caudal volumétrico (F) (3, 6, 9 mL.min⁻¹). Se tomaron muestras en la salida de la columna a distintos tiempos y se determinó la concentración de colorante usando espectrofotómetro Hach DR 2800 (Loveland, EEUU) a 538 nm. Para evaluar la efectividad de la columna de adsorción se tuvieron en cuenta las curvas de ruptura (C_t/C_0 en función del tiempo (t)) siendo C_t y C_0 las concentraciones del colorante RR195 en la salida y entrada respectivamente.

Análisis de los experimentos de adsorción en columna de lecho fijo

La Fig.2 muestra las curvas de ruptura C_t/C_0 en función del tiempo de operación de la columna; la zona de transferencia de masa comienza a desplazarse a lo largo de la columna a medida que

transcurre el tiempo de operación.

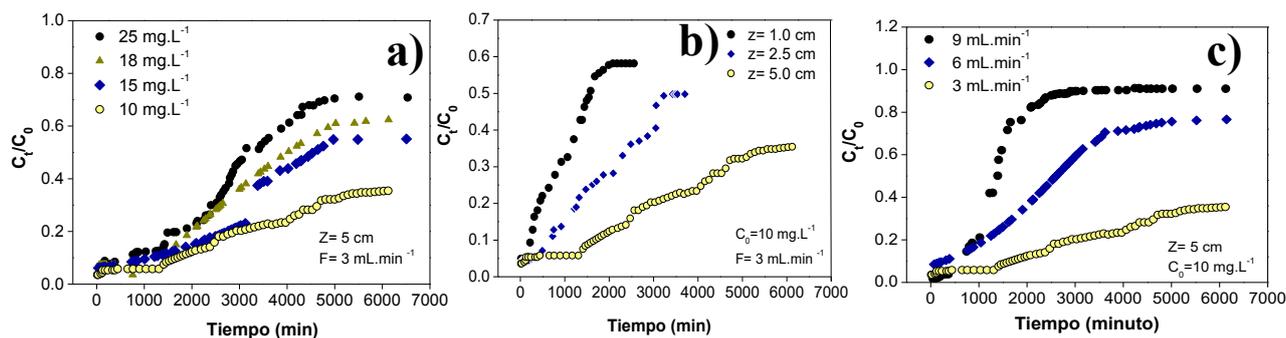


Figura 2. Curvas de ruptura para la adsorción del colorante RR195 en la columna. a) Efecto de la concentración de alimentación (C_0); b) Efecto de la longitud del empaquetamiento (Z) del adsorbente (PQO); c) Efecto del caudal volumétrico (F)

La isoterma de adsorción de los ensayos continuos de adsorción en columna de lecho fijo se analizó de acuerdo a Aksu y col.,(2002); para ello se usaron los resultados de la variación de la concentración inicial de alimentación (Fig. 2a).

A los efectos de obtener los parámetros de la isoterma de adsorción en ensayos dinámicos (no en batch) es necesario calcular la masa total (J_t ; mg) de colorante adsorbido por el material adsorbente en la columna, J_t es igual al área bajo la curva de ruptura; este valor se expresa en mg y se determina según la Ec.1. Se calculó la capacidad de adsorción experimental de la columna (q_e) la cual corresponde a la masa de colorante adsorbido por unidad de masa de adsorbente utilizado; q_e se calculó mediante la Ec.2, donde M es la masa total del adsorbente activo. Los resultados de q_e y J_t se muestran en la Tabla 1.

$$J_t = \frac{F}{1000} \int_{t=0}^{t_{\text{total}}} C_{\text{ad}} dt \quad (1) \quad q_e = \frac{J_t}{M} \quad (2)$$

La concentración de adsorbato en equilibrio (C_e ; mg.L⁻¹) se calculó a partir de la Ec.3, en la cual W (mg) es la masa total de colorante circulado en la columna y V_{Total} es el volumen final de efluente circulado en todo el ensayo; W se calculó con la Ec.4 donde C_0 es la concentración inicial de alimentación y t_{total} el tiempo total de ensayo (min)

$$C_e = \frac{W - J_t}{V_{\text{Total}}} \times 1000 \quad (3) \quad W = \frac{C_0 F t_{\text{Total}}}{1000} \quad (4)$$

La isoterma de sorción se analizó usando los modelos de Langmuir y Freundlich; para ello se utilizaron regresiones lineales de las ecuaciones (5) y (6) que describen cada uno de estos modelos respectivamente. Se tuvieron en cuenta los resultados reportados en la Tabla 1 de q_e (Ec.2) y C_e (Eq.3). La bondad del ajuste lineal se determinó calculando el coeficiente de determinación (R^2).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_m K_L} + \frac{1}{Q_m} \quad (5) \quad \ln q_e = \ln(K_F) + n \ln C_e \quad (6)$$

Tabla 1. Resultados de la masa total de colorante adsorbido (J_t), capacidad de adsorción experimental de la columna (q_e), concentración de adsorbato en el equilibrio (C_e) y cantidad total de colorante circulado en la columna (W). Condiciones: altura de empaquetamiento (Z)=5 cm, Caudal volumétrico (F)=3 mL.min⁻¹

C_0 (mg.L ⁻¹)	J_t (mg)	q_e (mg.g ⁻¹)	W (mg)	C_e (mg.L ⁻¹)
10	147.28	182.96	183.65	1.98
15	198.67	247.97	279.32	4.33
18	211.70	232.51	330.99	6.49
25	269.46	292.48	467.40	10.59

Para el caso de la isoterma de Langmuir (Ec.5), los parámetros determinados son la capacidad máxima de adsorción Q_{max} (mg/L) y la constante del modelo K_L (L/mg), los cuales se obtuvieron a partir la regresión lineal obtenida de graficar $\frac{C_e}{q_e}$ vs C_e . Los parámetros determinados del modelo de Freundlich (Ec.6) son K_F ((mg/g) (mg/L)^{-1/n}) la constante de Freundlich y n que es el factor de heterogeneidad; estos parámetros se determinaron a partir la regresión lineal obtenida de graficar $\ln(Q_e)$ vs $\ln(C_e)$.

Los parámetros calculados para el modelo de Langmuir ($R^2=0.955$) fueron: $Q_m=331.1$ mg.g⁻¹ (DE=41.5)) $K_L=0.55$ L/mg (DE=0.082). Para el modelo de Freundlich ($R^2=0.80$) los resultados fueron: $K_F= 159.80$ mg/g.mg/L^{-1/n} y $n=3.91$ (R^2). En base a estos resultados se puede destacar que el modelo que mejor representa el equilibrio de adsorción en el ensayo dinámica es el modelo de Langmuir, además el valor de Q_m determinado da próximo a la Q_m de los ensayos en batch ($Q_{max}=333.9$ mg.g⁻¹) (Pérez-Calderón y col., 2019).

Modelos de adsorción en columna de lecho fijo

Debe tenerse en cuenta que según Chu (2010) el modelo de Thomas está directamente relacionado con el de Bohart-Adams, por lo tanto se presentarán los resultados del modelo de Thomas. En la ecuación del modelo de Thomas (Ec.7) k_T es el coeficiente de dicho modelo (mL.min⁻¹.mg⁻¹), q_{0T} es la capacidad de adsorción de la columna en equilibrio (mg.g⁻¹). El modelo de Yan (Ec.8) minimiza el error resultante en el uso del modelo Thomas, especialmente a tiempos tendiendo a cero; en este modelo empírico b_Y (L) es el volumen máximo de rendimiento en el proceso que produce una respuesta en el proceso de adsorción, y a_Y es el coeficiente de la ecuación. A partir de b_Y se calcula la capacidad de adsorción (q_{0Y}) por medio de la Ec.9. Los resultados de los diferentes modelos se evaluaron analizando el coeficiente de determinación (R^2) y el error porcentual absoluto medio (%e).

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right) = \frac{k_T q_{0T} M}{F} - k_T C_0 t \quad (7) \quad \frac{C_t}{C_0} = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{F \cdot t}{b_Y}\right)^{a_Y}} \quad (8) \quad q_{0Y} = \frac{b_Y C_0}{M} \quad (9)$$

Los resultados de los diferentes modelos se muestran en la Tabla 2. Los parámetros determinados por cada uno de los modelos (Tabla 2) muestran ciertas tendencias con respecto a los cambios en las condiciones experimentadas (C_0 , F y Z). Según los parámetros estadísticos el modelo que mejor ajustó los resultados experimentales fue el modelo Yan. Para dicho modelo, se encontró que a_Y aumentaba con el incremento de F y Z . Para b_Y se observó que disminuía con el aumento de C_0 y F ; por otro lado b_Y aumentó al incrementarse Z .

Tabla 2. Parámetros experimentales y resultados obtenidos de los parámetros de los modelos de Thomas y Yan

Condiciones Experimentales				q_e	Modelo Thomas				Modelo Yan				
C_0	Z	F	J_t		q_{0T}	k_T	R^2	%e	q_{0Y}	$b \times 10^3$	a	R^2	%e
10	1.0	3	46.71	265.22	305	0.134	0.87	5.23	286	5	1.11	0.98	5.88
10	2.5	3	79.46	220.73	271	0.090	0.95	1.71	312	11	1.29	0.98	16.80
10	5.0	3	147.28	182.96	247	0.045	0.96	0.30	357	28	1.23	0.97	0.22
15	5.0	3	198.67	197.27	274	0.039	0.96	1.04	271	14	2.03	0.92	19.15
18	5.0	3	211.70	232.51	250	0.031	0.96	28.11	243	12	1.83	16.96	16.96
25	5.0	3	269.46	292.48	346	0.029	0.96	2.80	326	10	2.11	0.96	0.29
10	5.0	6	158.70	197.27	216	0.073	0.94	1.60	190	15	1.80	0.97	31.73
10	5.0	9	116.53	144.52	201	0.117	0.71	37.88	150	12	2.90	0.98	8.59

Z [cm] F [mL.min⁻¹] C₀[mg.L⁻¹] q_e/q_{0Y}/q_{0T} [mg.g⁻¹] k_T [mL.min⁻¹.mg⁻¹] b [L]

Modelo de tiempo de servicio de altura de lecho (BDST)

A partir de las curvas de ruptura obtenidas de los ensayos dinámicos (Fig.2) y estableciendo una concentración determinada de adsorbato a la salida de la columna (C_b), se puede definir el tiempo de ruptura (t_b) el cual corresponde al tiempo determinado para alcanzar dicha C_b , este parámetro es importante para definir el modelo BDST, el cual muestra una relación lineal entre el t_b y una dada relación de C_t/C_0 a una altura específica del lecho de la columna (Z). Para evitar errores en la aplicación del modelo se trabajó con una relación de $C_t/C_0=0.5$ (Ec.10), donde $No_{0.5}$ es la capacidad dinámica del lecho (mg. L⁻¹) la cual corresponde a la relación entre la masa del adsorbato y el volumen total del lecho fijo, Z es la altura del lecho (cm), u es la velocidad de flujo lineal (cm.min⁻¹).

$$t_{b\ 0.5} = \frac{No_{0.5}}{C_0 u} Z = a_{0.5} Z \quad (10)$$

Se utilizó la Ec.10 para calcular el tiempo t_b correspondiente a una relación $C_t/C_0=0.5$ ($t_{b0.5}$). Se compararon los tiempos de ruptura experimentales ($t_{b0.5E}$) y predichos ($t_{b0.5P}$). El modelo de BDST ofrece la posibilidad de predecir los t_b para diferentes condiciones de ensayo a partir de las curvas experimentales (Fig.2b) para cada una de las Z ensayadas (1.0; 2.5; 5.0 cm).

Se usaron los valores experimentales de los t_b correspondientes a $C_t/C_0 = 0.13; 0.22; 0.33$ para cada una de las Z ensayadas; esto permitió calcular por medio de la regresión lineal la pendiente (a) para cada C_t/C_0 . Posteriormente se graficaron los valores del coeficiente a en función de las distintas relaciones C_t/C_0 resultando la ecuación de la recta $a=2070.8 C_t/C_0 + 272.99$ ($R^2=0.998$), con la cual se calculó $a_{0.5}$; con esta ecuación se pudieron obtener los tiempos de ruptura predichos ($t_{b0.5P}$) para Z=1.0 y 2.5 cm usando la Ec.6. Estos resultados se compararon con los tiempos de ruptura experimentales ($t_{b0.5E}$) obtenidos en las curvas (Fig.2b). Los resultados se presentan en la Tabla 3, y puede observarse que hay muy buena concordancia entre los valores experimentales y predichos comprobando que el modelo BDST es adecuado para ser utilizado cuando se quiere diseñar bajo condiciones operativas diferentes de las ensayadas experimentalmente, lo cual es importante a nivel industrial.

Tabla 3. Resultados de los tiempos de ruptura predichos ($t_{b0.5P}$) y experimentales ($t_{b0.5E}$) para lograr la relación de $C_t/C_0=0.5$ con distintas alturas (Z) de relleno. Entre paréntesis se muestra la desviación estándar

Z (cm)	$t_{b0.5E}$ (min)	$t_{b0.5P}$ (min)	%e
1.0	1444.4	1308.4 (81.7)	9.42
2.5	3429.1	3270.9 (204.4)	4.61

CONCLUSIONES

La matriz bio-compuesta es un excelente material para la remoción de colorantes con implicancias tecnológicas ya que puede utilizarse en columnas de adsorción de lecho fijo. A partir de los resultados de las curvas de ruptura para la variación de la concentración de alimentación, fue posible analizar las isothermas en el equilibrio de adsorción siendo el modelo de Langmuir el que mejor representa los resultados experimentales; usando este modelo se pudo calcular la capacidad máxima de adsorción (Q_m) de la columna para el colorante RR195, dicho resultado se comparó con los resultados obtenidos en ensayos tipo batch. A través de diferentes experimentos se analizó el efecto de las condiciones operativas en el proceso de adsorción. Usando las ecuaciones de Thomas y Yan se modelaron matemáticamente las curvas de ruptura obteniendo diferentes parámetros; el análisis de éstos permite comparar los resultados experimentales (capacidad de adsorción) con los obtenidos matemáticamente.

El modelo de Yan presentó buena concordancia entre los valores experimentales y predichos. Los ensayos dinámicos empleando columnas en escala experimental son adaptables a casos reales, esto proporciona una mejor visión del comportamiento de los sistemas de adsorción. Se aplicó el modelo BDST permitiendo realizar predicciones de los sistemas bajo condiciones operativas diferentes a las testeadas, lo cual resulta útil para el diseño de columnas en condiciones industriales.

REFERENCIAS

- Aksu, Z., Gönen, F., Demircan, Z. (2002). Biosorption of chromium(VI) ions by Mowital®B30H resin immobilized activated sludge in a packed bed: Comparison with granular activated carbon. *Process Biochemistry*, 38(2), 175–186.
- Boddu, V. M., Abburi, K., Talbott, J. L., Smith, E. D. (2003). Removal of hexavalent chromium from wastewater using a new composite chitosan biosorbent. *Environmental Science and Technology*, 37(19), 4449–4456.
- Chu, K. H. (2010). Fixed bed sorption: setting the record straight on the Bohart–Adams and Thomas models. *Journal of Hazardous Materials*, 177(1–3), 1006–1012.
- Lin, X., Li, R., Wen, Q., Wu, J., Fan, J., Jin, X., Ying, H. (2013). Experimental and modeling studies on the sorption breakthrough behaviors of butanol from aqueous solution in a fixed-bed of KA-I resin. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 18(2), 223–233.
- Pérez-Calderón, J., Scian, A., Ducos, M., Santos, V., Zaritzky, N. (2019). Estudio de la remoción de colorantes sintéticos usando una matriz bio-compuesta con materiales cerámicos y quitosano reticulado iónicamente. V Jornadas de Investigación, Transferencia y Extensión de La Facultad de Ingeniería (La Plata, 2019, 583–589). Recuperado de: <http://sedici.unlp.edu.ar/handle/10915/75618>