

ADSORCIÓN DE CROMO HEXAVALENTE SOBRE PARTÍCULAS DE QUITOSANO EN COLUMNA DE LECHO FIJO

Dima, Jimena Bernadette^(1,2) y Zaritzky, Noemi E^{*(2,3)}

⁽¹⁾ Instituto de Biología de Organismos Marinos (CCT IBIOMAR-CENPAT-CONICET). Puerto Madryn, Chubut, Argentina.

⁽²⁾ Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecología de Alimentos (CIDCA - CONICET- UNLP). Calle 47 y 116 La Plata (1900) Argentina.

⁽³⁾ Depto de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería. Universidad Nacional de La Plata. Argentina.

jimenabdima@gmail.com, zaritzkynoemi@gmail.com

1. INTRODUCCION

La eficiencia y selección de los tratamientos para lograr disminuir la contaminación de los efluentes líquidos industriales constituye un tema de gran interés. En Argentina estudios sobre aguas residuales reportan que los agentes contaminantes más importantes en los cursos de aguas son hidrocarburos, colorantes, pesticidas, y metales pesados. Los metales constituyen un grupo importante de contaminantes debido a su toxicidad, larga persistencia y no biodegradabilidad. El cromo hexavalente, Cr(VI) se encuentra en aguas residuales principalmente como aniones cromato o dicromato dependiendo del pH de la solución; es muy soluble en agua y representa un gran riesgo para la salud, por ser tóxico, mutagénico y carcinogénico

Las estrategias para el tratamiento de aguas residuales basadas en la utilización de biopolímeros han despertado gran interés en los últimos años, ya que son ecológicamente compatibles. Biopolímeros como el quitosano (QS) se pueden aplicar para el tratamiento de aguas contaminadas con diversas sustancias (Dima y col, 2015, Zhou y col, 2009). En la provincia del Chubut los exosqueletos residuales de la industria de crustáceos representan varios miles de toneladas anuales; esos exosqueletos son acumulados en basurales generando una problemática ambiental importante para la región. Sin embargo ese residuo contaminante es un material rico en quitina de la cual se obtiene QS. El QS es un biopolímero natural, no tóxico y biocompatible con un gran número de aplicaciones, entre ellas la capacidad de secuestrar iones metálicos (Ngh y col, 2011).

La adsorción es una de las técnicas más empleadas para la remoción de contaminantes dada la simplicidad del diseño y la facilidad de operación. Los estudios de adsorción se pueden realizar en forma discontinua (sistema batch) y de forma continua.

Las columnas de adsorción de lecho fijo (sistema continuo), a diferencia de los experimentos en sistema batch (discontinuo), no funcionan bajo condiciones de equilibrio debido a que continuamente ingresa a la columna una disolución de alimentación; en la columna se establece un proceso de transferencia de materia entre la fase líquida móvil que contiene la sustancia contaminante (cromo hexavalente) y la fase sólida del lecho adsorbente. Los procesos industriales bajo condiciones continuas de trabajo, proporcionan una aplicación práctica en el tratamiento de aguas residuales (Ríos y Ortega, 2013, Xu y col, 2013).

El objetivo del presente trabajo fue estudiar el fenómeno de adsorción del cromo hexavalente sobre partículas de quitosano en columna de lecho fijo.

2. MATERIALES Y METODOS

2.1 Obtención de quitosano

QS se obtuvo a partir de descartes de exosqueletos de langostinos patagónicos según Dima y col. (2015). Para la obtención de quitina los exoesqueletos molidos fueron despigmentados, descalcificados y desproteinizados. Para la obtención de quitosano la quitina fue desacetilada con NaOH al 50% a 120°C. Asimismo se determinó el grado de desacetilación que resultó mayor al 75% y el peso molecular que fue de 2.4×10^5 Da

2.2 Estudio de adsorción de Cr (VI) en columna de lecho fijo

En función de los datos obtenidos en ensayos realizados en batch (Dima y col, 2015) se diseñó una columna de 20 cm de alto por 2 cm de diámetro en la que se introdujeron las partículas de quitosano. Por medio de bombeo desde la parte inferior de la columna, se realizó el pasaje continuo de solución de cromo hexavalente (VI) a pH= 4 con una concentración de ingreso a la columna (C_0) de 90 ppm; el lecho estaba constituido por las partículas de quitosano con un tamaño de partícula < 0.5 mm. Se realizaron a nivel de laboratorio, diversos experimentos variando caudales (3 y $5.8 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$), y utilizando diferentes alturas del lecho (0.7 , 1.5 y 2 cm). A intervalos regulares de tiempo, se tomaron alícuotas del fluido a la salida del lecho de quitosano, con el propósito de determinar el contenido de Cr(VI) en el efluente. La concentración se determinó mediante análisis espectrofotométrico por la reacción del Cr(VI) con 1,5-difenilcarbazida en solución fuertemente ácida. El complejo coloreado se midió a 540 nm usando un espectrofotómetro Jenway 6320D.

Debe tenerse en cuenta que inicialmente el material adsorbente remueve rápidamente el soluto, por lo cual el fluido que sale de la columna está prácticamente libre del contaminante adsorbible. A medida que transcurre el tiempo de operación de la columna, la zona de transferencia de masa comienza a desplazarse y la concentración del contaminante a la salida aumenta con el tiempo. Se denomina punto de ruptura, al valor máximo de concentración del contaminante adsorbible que se puede permitir a la salida de la columna, y tiempo de ruptura (t_b) al tiempo empleado para alcanzar dicha concentración, para cada una de las condiciones de operación de la columna. La curva que resulta de graficar la relación C/C_0 en función del tiempo se denomina curva de ruptura. En el presente trabajo se evaluó el efecto de la altura del lecho adsorbente, y el caudal volumétrico, en el tiempo de ruptura y la capacidad de adsorción del quitosano. Para este estudio, la columna empacada con partículas de quitosano se consideró fuera de servicio cuando la concentración de Cr (VI) a la salida alcanzaba un 10% del valor de la concentración de entrada, es decir, $C/C_0 = 0.1$.

La cantidad de Cr (VI) adsorbido (mg) por masa de adsorbente (g) en el punto de ruptura de la columna q_b , (mg g^{-1}), se calculó mediante la Ec. (1)

$$q_b = \frac{Q_v t_{10\%} C_0}{1000m} \quad (1)$$

donde C_0 es la concentración de cromo (VI) a la entrada a la columna (mg L^{-1}), $t_{10\%}$ es el tiempo de servicio (min) para el cual la concentración de soluto a la salida de la columna es el 10% de la concentración de entrada, Q_v es el caudal volumétrico ($\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$), m es la masa de adsorbente y el valor de 1000 corresponde a un factor de conversión.

2.3 Modelos de adsorción en columna de lecho fijo

Con el fin de modelar los resultados experimentales obtenidos de la adsorción de Cr(VI) en una columna continua de adsorción conteniendo QS se aplicaron las ecuaciones de Yoon-Nelson, Thomas y Bohart-Adams (Bhaumik y col, 2013, Lara y col, 2016)

El modelo de Thomas (Ec. 2) considera: i) ausencia de dispersión axial y radial en la columna; ii) que la sorción es descrita por medio de la isoterma de adsorción de Langmuir y según una cinética de segundo orden (Bhaumik y col, 2013, Goel y col,

2015); iii) condiciones isotérmicas e isobáricas y propiedades de las fases sólida y líquida constantes

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right) = \frac{K_{TH} q_0 m}{v} - K_{TH} C_0 t \quad (2)$$

donde C_t es la concentración a un tiempo t , K_{TH} ($\text{mL min}^{-1} \text{mg}^{-1}$) es la constante de velocidad de Thomas, q_0 (mg g^{-1}) es la capacidad de adsorción, v es el caudal volumétrico (mL min^{-1}) y m es la masa (g) del adsorbente en la columna (Lara y col, 2016).

La ecuación de Yoon y Nelson (Ec. 3) relaciona, al igual que el modelo de Thomas, la concentración adimensional con el tiempo de operación mediante dos parámetros K_{YN} y τ correspondientes a la constante cinética y al tiempo para retener el 50% del contaminante que ingresa a la columna respectivamente (Bhaumik y col, 2013, Goel y col, 2015, Lara y col, 2016).

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0 - C_t}\right) = K_{YN} t - K_{YN} \tau \quad (3)$$

donde K_{YN} es la constante de velocidad (min^{-1}), τ es el tiempo requerido para retener el 50% del adsorbato y t es el tiempo de proceso (min).

Bohart y Adams desarrollaron una ecuación (Ec. 4) que describe la relación entre C_t/C_0 y el tiempo (t) en un sistema de flujo continuo de adsorción. El modelo se estableció suponiendo que el equilibrio del proceso adsorción no es instantáneo y la velocidad de adsorción es proporcional tanto a la capacidad residual del adsorbente como a la concentración del adsorbato (Bhaumik y col, 2013, Goel y col, 2015, Lara y col, 2016).

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = K_{BA} C_0 t - K_{BA} N_0 \left(\frac{z}{U_0}\right) \quad (4)$$

donde K_{BA} (L/mg min) es la constante cinética, N_0 (mg L^{-1}) es la concentración de saturación, z (cm) es la profundidad del lecho adsorbente y U_0 (cm / min) es la velocidad lineal definida como la relación entre el caudal circulante (mL/min) y la sección transversal (cm^2) de la columna.

El modelo del tiempo de servicio del lecho (Bed- Depth Service Time, BDST) fue derivado de la ecuación descrita por Adams- Bohart, modificada por Hutchins (1973) (Ec. 5). Supone que la difusión intraparticular y la resistencia de masa externa son despreciables y que la cinética de adsorción está controlada por la reacción superficial entre el soluto en la disolución y el adsorbente que no ha sido usado. Hutchins propuso la siguiente relación lineal entre el tiempo de servicio (t) y la altura del lecho de la columna (Z).

$$t = \frac{N_0 Z}{C_0 U_0} - \frac{1}{K C_0} \ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) \quad (5)$$

donde: t es el tiempo de servicio de la columna en el punto de ruptura (min), N_0 es la capacidad dinámica del lecho (mg/ L), Z es la altura del lecho (cm), U_0 es la velocidad de flujo lineal (cm /min), C_0 y C son, respectivamente la concentración a la entrada y a un tiempo t (mg/ L) y K es la constante de adsorción (L/ min mg).

3. RESULTADOS y DISCUSION

3.1 Modelado de las curvas de adsorción

En la Tabla 1 se puede observar las condiciones experimentales ensayadas y los cálculos de q_b para las diferentes condiciones operativas de altura del lecho y caudal volumétrico. Se puede observar que el tiempo de ruptura (t_b) disminuyó con el aumento del flujo volumétrico y se incrementó con la altura del lecho, en concordancia con resultados de Biswas y col. (2015) y Goel y col. (2015). Por otro lado el quitosano mostró valores altos de q_b , reflejando una buena capacidad de adsorción. Asimismo, no se observó un cambio apreciable en la capacidad de adsorción del adsorbente en función de las variables estudiadas. Resultados similares fueron reportados por Goel y col. (2015) para una columna de carbón activado.

Con el fin de modelar los resultados experimentales obtenidos de la adsorción de Cr(VI) sobre quitosano en sistemas continuos se aplicaron las ecuaciones correspondientes a los modelos de Yoon-Nelson, Thomas y Bohart-Adams. Para estimar el tiempo de servicio se aplicó el modelo BDST.

Tabla 1 Condiciones operativas de la columna y valores de q_b obtenidas para diferentes alturas de lecho, masa del adsorbente y caudales correspondientes a una concentración de entrada de $C_0 = 90$ ppm de Cr (VI)

Altura de lecho (cm)	t_b (min)	Q_v (cm ³ /min) (min)	m (g)	q_b (mg/g)
2	341	3	0.78	118.0
1.5	260	3	0.42	167.1
0.7	96	3	0.23	112.7
2	151	5.8	0.78	101.5
1.5	121	5.8	0.42	150.3
0.7	67	5.8	0.23	152.0

En la Tabla 2 se comparan los valores del tiempo de ruptura obtenidos experimentalmente y los calculados a partir de las ecuación 5. El modelo BDST se ajusta muy bien a los resultados experimentales, principalmente cuando aumenta la altura del lecho; un comportamiento similar fue reportado por Ríos y Ortega (2013) y Lara y col. (2016).

Tabla 2. Comparación de los tiempos de ruptura (t_b) experimental y calculado

Altura lecho (cm)	U velocidad lineal cm/min	t_b (min) experimental	t_b (min) calculado BDST
2	0.95	341	347
1.5	0.95	263	252
0.8	0.95	96	100
2	1.84	151	148
1.5	1.84	121	115
0.8	1.84	67	63

En la Figura 1 se observan los datos experimentales conjuntamente con los modelos analizados para las siguientes condiciones de ensayo: caudal volumétrico 3 y 5.8 cm³/min, concentración inicial 90 ppm y alturas de lecho de 0.7, 1.5 y 2cm.

En la Tabla 3 se observan los parámetros obtenidos de los modelos ajustados a partir

de los puntos experimentales.

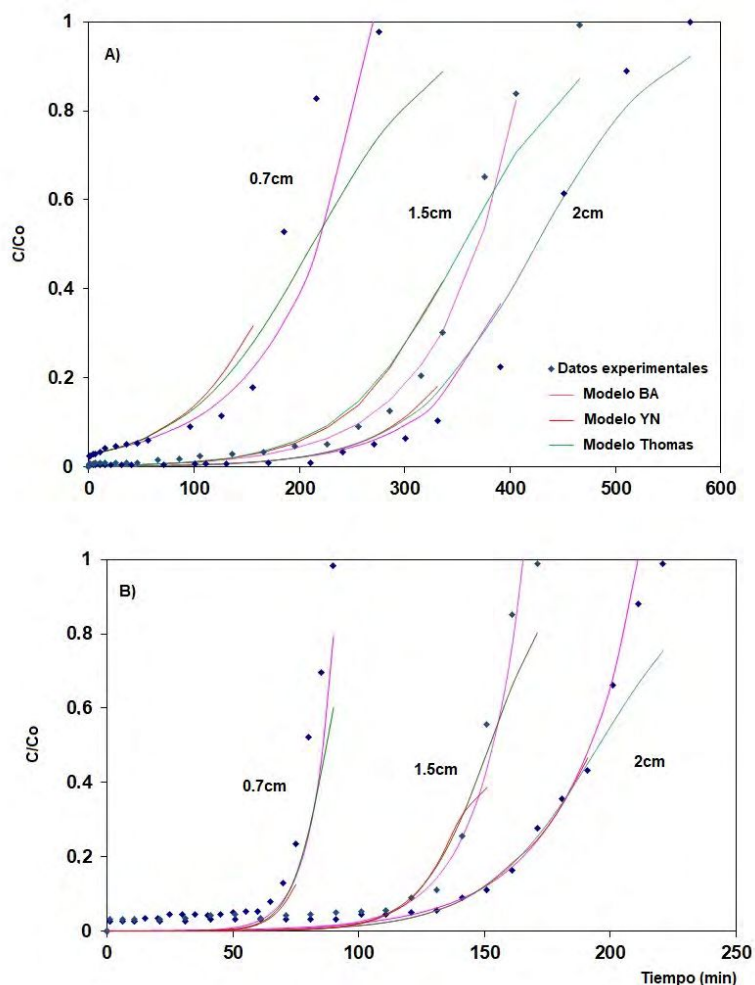


Figura 1. Curvas de adsorción en función del tiempo para distintas alturas de lecho y caudales. (A) Caudal = $3 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, (B) Caudal = $5.8 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Datos experimentales (Puntos). Curvas modeladas (línea llena)

Caudal cm^3/min	Altura columna (cm)	Yoon - Nelson			Thomas			Bohart-Adams		
		K_{YN} (min^{-1})	τ (min)	R^2	K_{TH} (mL/mg min)	q_0 (mg/g)	R^2	k_{BA} (mL/mg min)	N_0 (mg/mL)	R^2
3	0.7	0.012	285	0.95	0.187	359.32	0.96	0.170	29.881	0.94
3	1.5	0.017	304	0.96	0.188	196.66	0.99	0.168	22.077	0.97
3	2	0.017	402	0.98	0.183	151.04	0.90	0.166	19.420	0.96
5.8	0.7	0.144	110	0.95	1.598	205.48	0.95	1.250	21.859	0.98
5.8	1.5	0.074	183	0.92	0.817	190.10	0.92	0.627	18.221	0.95
5.8	2	0.044	198	0.98	0.490	131.05	0.98	0.360	17.666	0.98

Tabla 3 Parámetros obtenidos de los modelos ajustados a partir de las curvas experimentales.

Los tres modelos presentaron un buen grado de ajuste, con un R^2 entre 0.90-0.98. En general se observó un mejor ajuste a los valores experimentales cuando se utilizó un caudal menor y una mayor altura de columna. Para el modelo de Yoon - Nelson el coeficiente K_{YN} aumentó con el incremento del caudal circulado mientras que el tiempo τ disminuía.

En el modelo de Thomas se observó una disminución de la capacidad de adsorción (q_0) a medida que aumentaba la altura de la columna; resultados similares fueron reportados por Biswas, y col (2015). El aumento de K_{TH} cuando se incrementó el caudal puede atribuirse a la disminución de la resistencia al transporte de masa. El modelo de Bohart-Adams fue el que mejor ajustó a los datos experimentales de la columna, reproduciendo de forma apropiada la curva de ruptura. La capacidad de adsorción volumétrica, N_0 , disminuyó al aumentar la altura de relleno, mientras que la constante, k_{BA} aumentó con el caudal circulado (Tabla 3, Fig.1).

CONCLUSIONES

Se estudió la adsorción de Cr(VI) sobre partículas de QS, obtenido de desechos de langostinos patagónicos, en un sistema continuo de columna de lecho fijo. Se evaluó el efecto de la altura del lecho adsorbente, y el caudal volumétrico, sobre el tiempo de ruptura y la capacidad de adsorción del QS. Se analizó el ajuste de los modelos matemáticos de Thomas, Yoon-Nelson, Bohart-Adams y BDTS, para predecir el comportamiento dinámico de la columna y obtener los parámetros correspondientes. La capacidad de adsorción en la columna, varió entre 101.5 y 167.1mg/g, presentando el QS una buena capacidad de adsorción. El modelo de Bohart- Adams fue el que mejor ajustó los valores experimentales, describiendo adecuadamente las curvas de ruptura

BIBLIOGRAFIA

- Bhaumik, M., Setshedi, K., Maity, A., & Onyango, M. S. (2013). Chromium (VI) removal from water using fixed bed column of polypyrrole/Fe₃O₄ nanocomposite. *Separation and Purification Technology*, 110, 11-19.
- Biswas, S., & Mishra, U. (2015). Continuous fixed-bed column study and adsorption modeling: Removal of lead ion from aqueous solution by charcoal originated from chemical carbonization of rubber wood sawdust. *Journal of Chemistry*, 2015.
- Dima, J. B., Sequeiros, C., & Zaritzky, N. E. (2015). Hexavalent chromium removal in contaminated water using reticulated chitosan micro/nanoparticles from seafood processing wastes. *Chemosphere*, 141, 100-111.
- Goel, N. K., Kumar, V., Misra, N., & Varshney, L. (2015). Cellulose based cationic adsorbent fabricated via radiation grafting process for treatment of dyes waste water. *Carbohydrate polymers*, 132, 444-451.
- Lara, J., Tejada, C., Villabona, Á., Arrieta, A., & Granados Conde, C. (2016). Adsorption of lead and cadmium in continuous of fixed bed on cocoa waste. *Revista ION*, 29(2), 113-124.
- Ngah, W. W., Teong, L. C., & Hanafiah, M. A. K. M. (2011). Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review. *Carbohydrate polymers*, 83(4), 1446-1456.
- Ríos, J. V., & Ortega, G. C. (2013). Predicción de las curvas de ruptura para la remoción de plomo (II) en disolución acuosa sobre carbón activado en una columna empacada. *Revista Facultad de Ingeniería*, (66), 141-158.
- Xu, Z., Cai, J. G., & Pan, B. C. (2013). Mathematically modeling fixed-bed adsorption in aqueous systems. *Journal of Zhejiang University SCIENCE A*, 14(3), 155-176.
- Zhou, L., Wang, Y., Liu, Z., & Huang, Q. (2009). Characteristics of equilibrium, kinetics studies for adsorption of Hg (II), Cu (II), and Ni (II) ions by thiourea-modified magnetic chitosan microspheres. *Journal of Hazardous Materials*, 161(2-3), 995-1002.