

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

Pérez-Calderón, John<sup>1</sup>; Scian, Alberto<sup>2</sup>; Ducos, Martin<sup>3</sup>; Santos, Victoria<sup>3</sup>; Noemí Zaritzky<sup>1,4</sup>

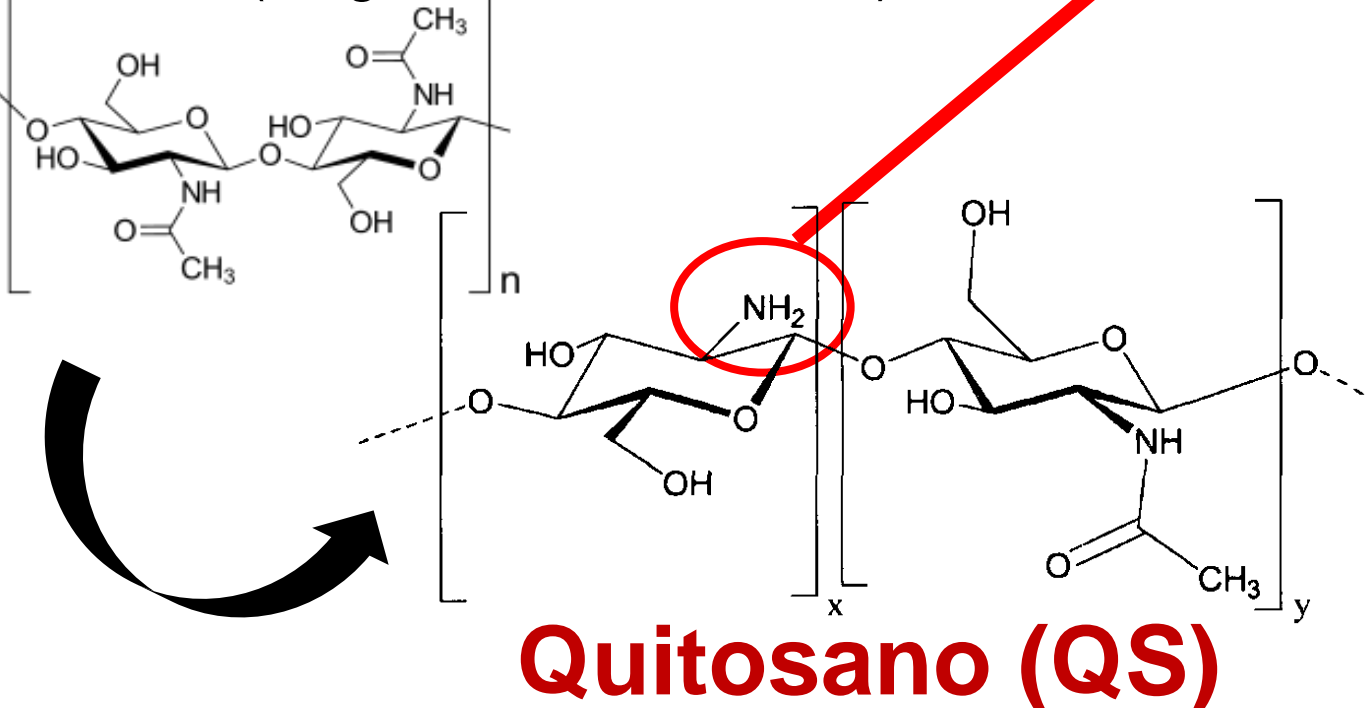
<sup>1</sup> Centro de I&D en Criotecología de Alimentos, CONICET, CIC-PBA. <sup>2</sup> Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica, CONICET- CIC-PBA. <sup>3</sup> Instituto Andino Patagónico de Tecnologías Biológicas y Geoambientales, CONICET-Universidad Nacional del Comahue. <sup>4</sup> Depto. de Ingeniería Química- Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata, Argentina.

e-mail: lic.john.pecal@gmail.com

## INTRODUCCIÓN

### Quitina

Segundo biopolímero más abundante de la naturaleza (seguido de la celulosa)



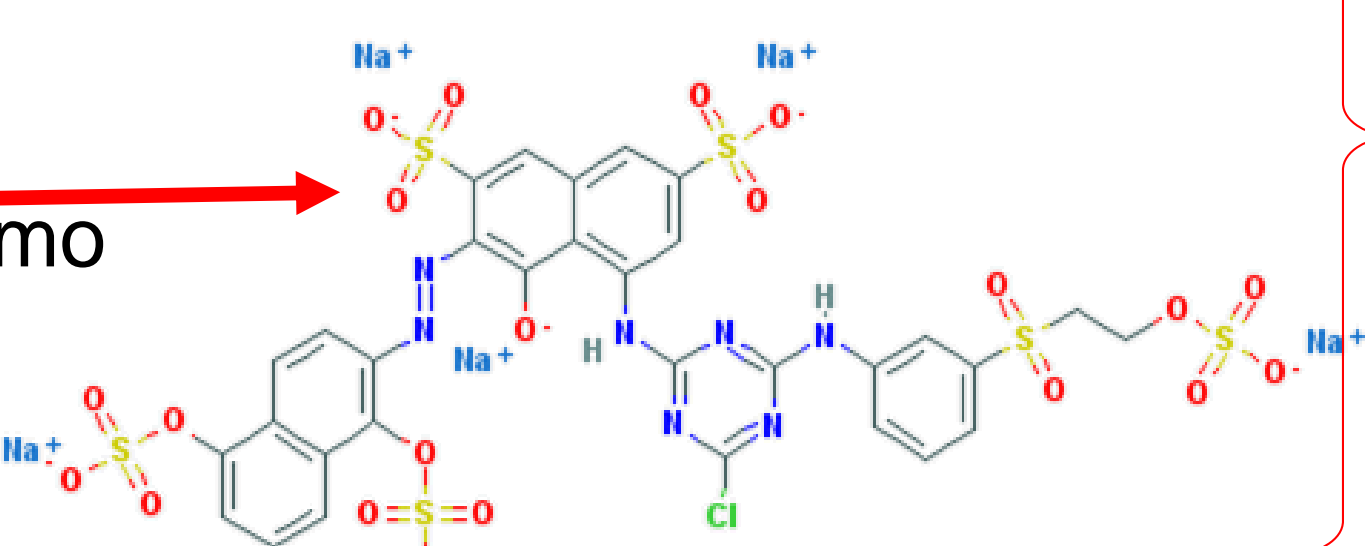
### Quitosano (QS)

- i) Grupos amino libres que lo convierten en un polielectrolito catiónico natural
- ii) En medio ácido los grupos amino se encuentran protonados (-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>), pKa=6.5
- iii) Material adsorbente de especies aniónicas contaminantes
- iv) Biopolímero biodegradable y no tóxico

Características del QS trabajado:

- QS PM= 2.83x10<sup>5</sup> g.mol<sup>-1</sup> medido por viscosimetría capilar utilizando la ecuación de Mark-Houwink
- %DD=75.3±1.1% mediante FTIR (Brugnerotto et al.,2001)

### Colorantes sintéticos



Colorantes azoicos (R=N=N-R) RR-195

Medios acuáticos el grupo azo se reduce fácilmente generando compuestos carcinogénicos y mutagénicos como las aminas aromáticas

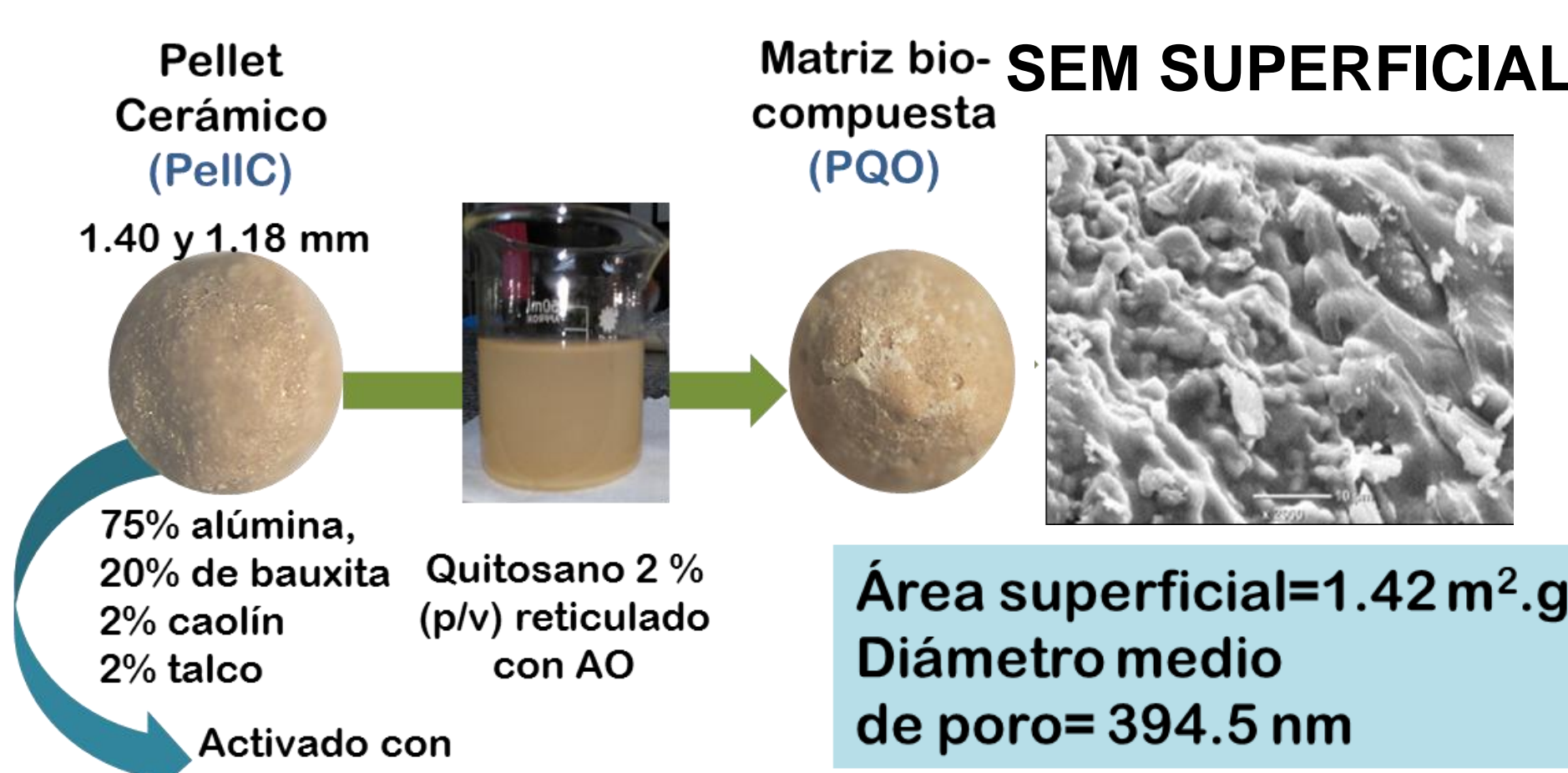
Remoción  
Ensayos de adsorción en sistemas en batch  
Ensayos de adsorción en sistemas dinámicos  
Uso de columnas de lecho → Estudio de los procesos de remoción en sistemas continuos.  
Ventaja: Generaran una visión tecnológica que permite el escalado industrial.



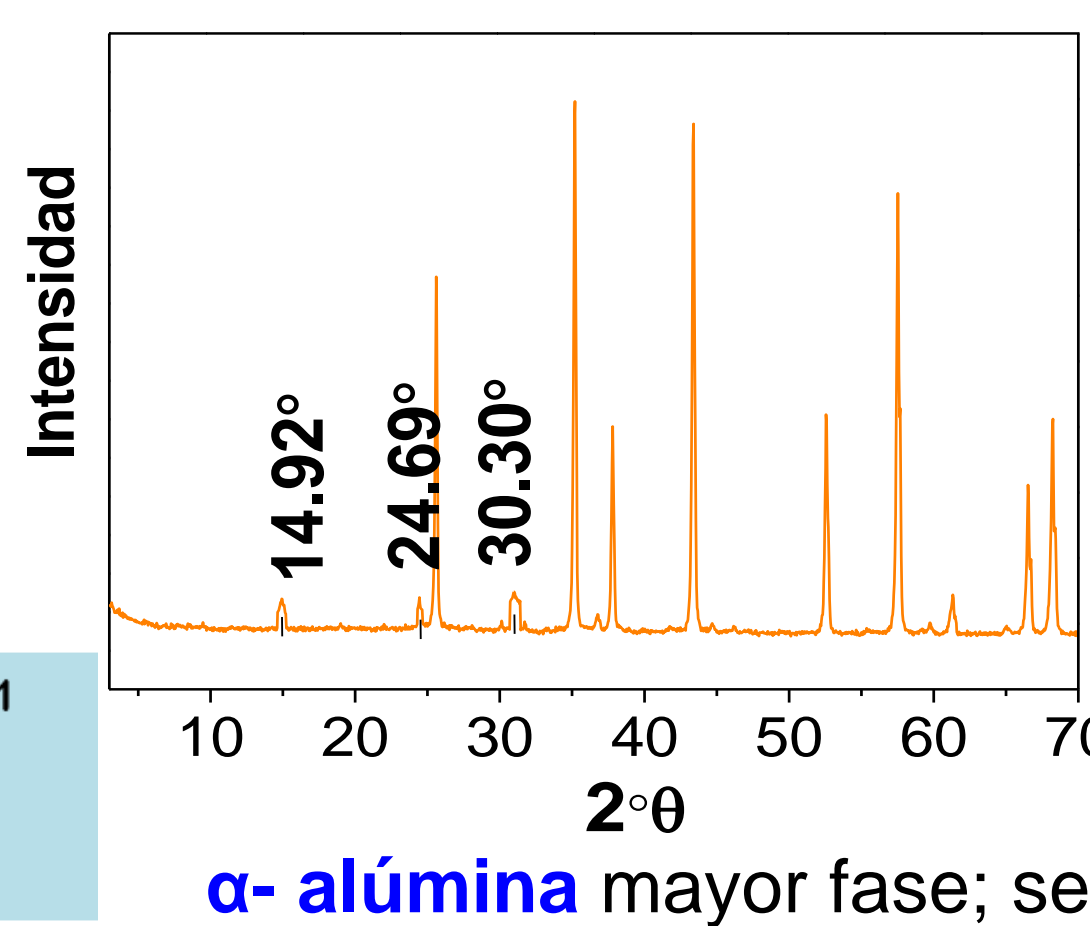
## OBJETIVOS

- Usar una matriz biocompuesta de pellets cerámicos de alúmina/QS reticulado iónicamente con ácido oxálico (PQO) como material adsorbente en una columna del lecho fijo para la remoción del colorante RR195.
- Evaluar diferentes parámetros operacionales tales como variación de concentración de alimentante, cantidad de adsorbente (altura de empacotamiento) y caudal volumétrico de alimentación del efluente para caracterizar la eficiencia del material adsorbente.
- A partir de modelos de isotermas de adsorción determinar los parámetros de éstos y compararlos con los resultados obtenidos de los ensayos tipo batch

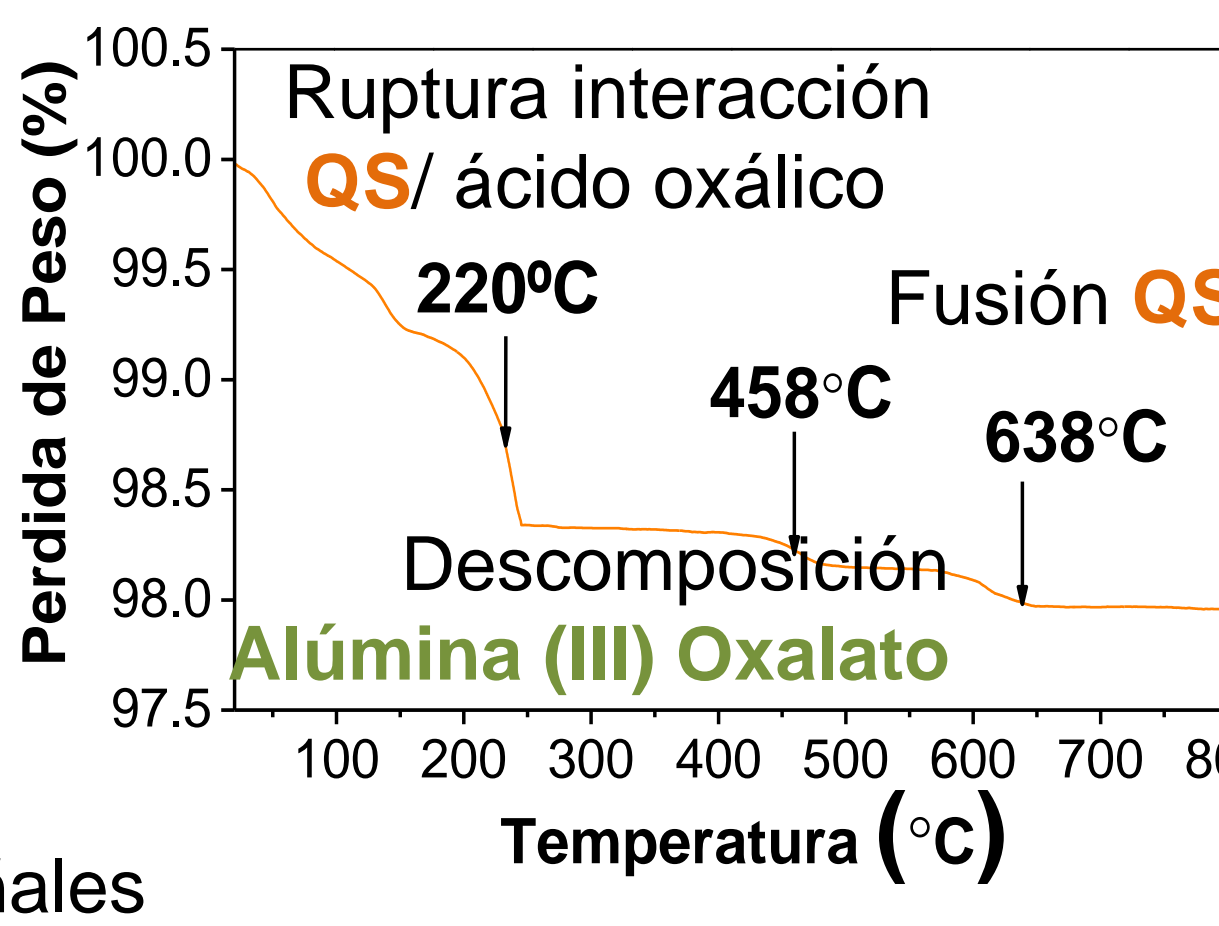
## SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PQO



## DRX

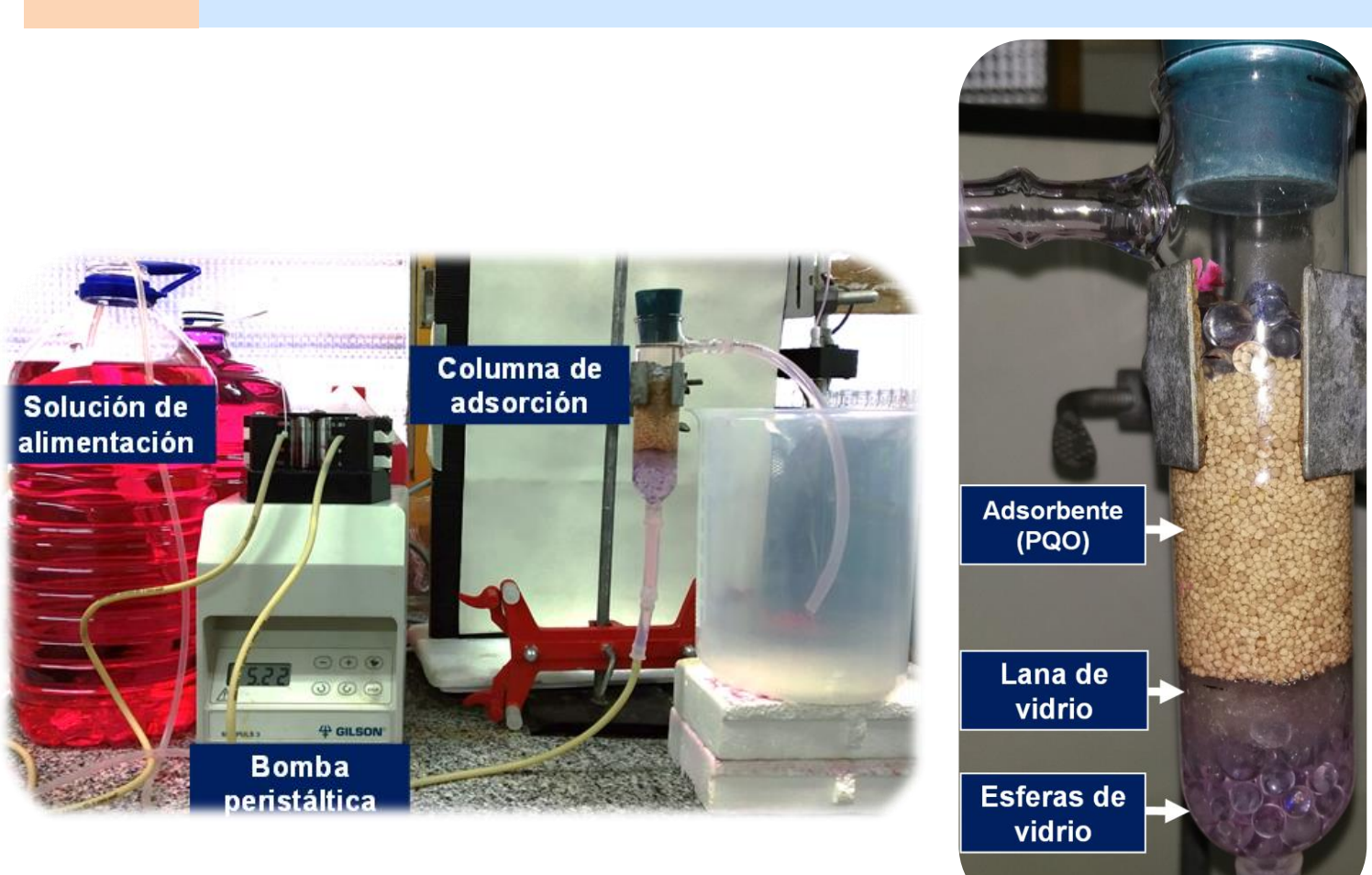


## TGA



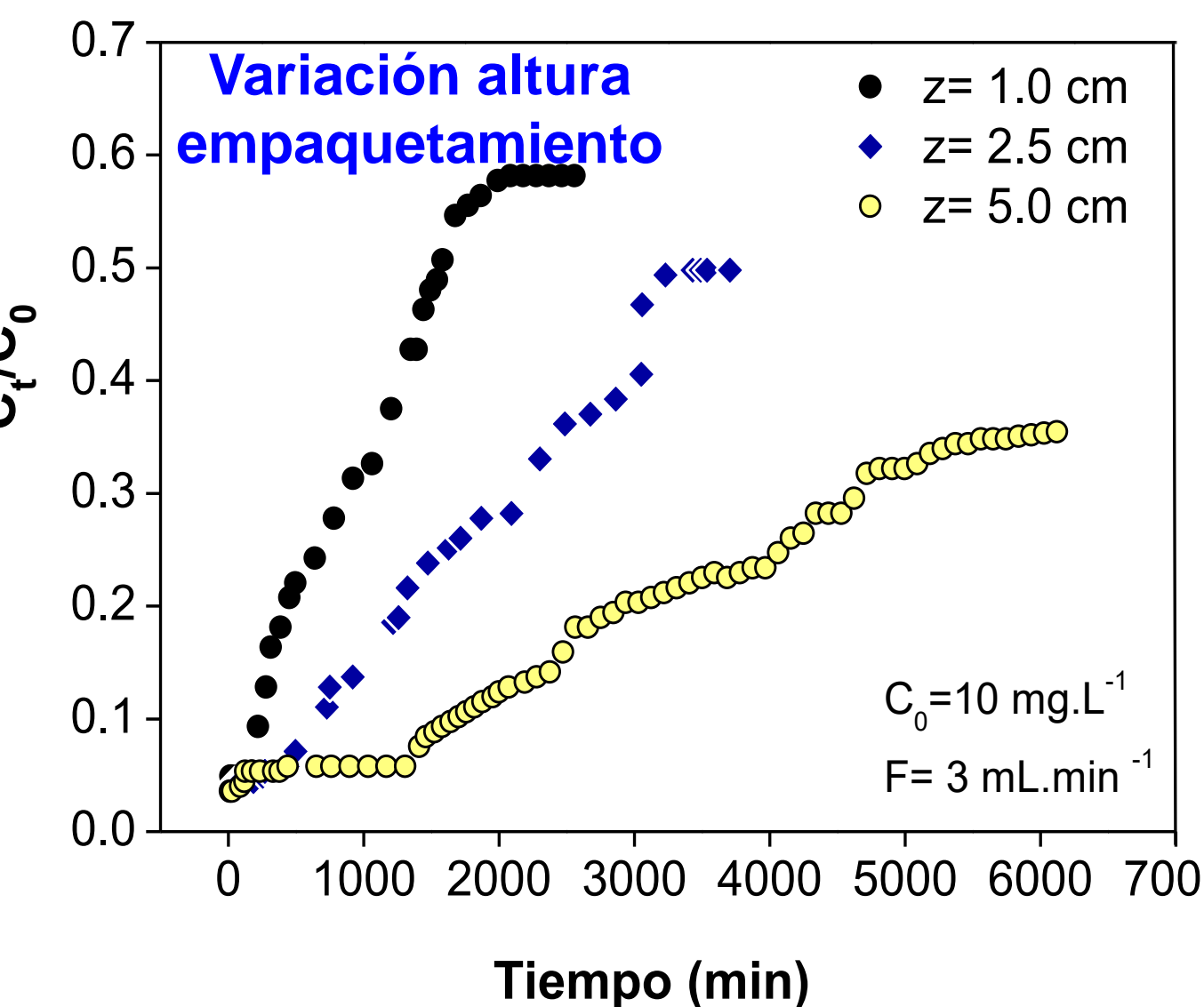
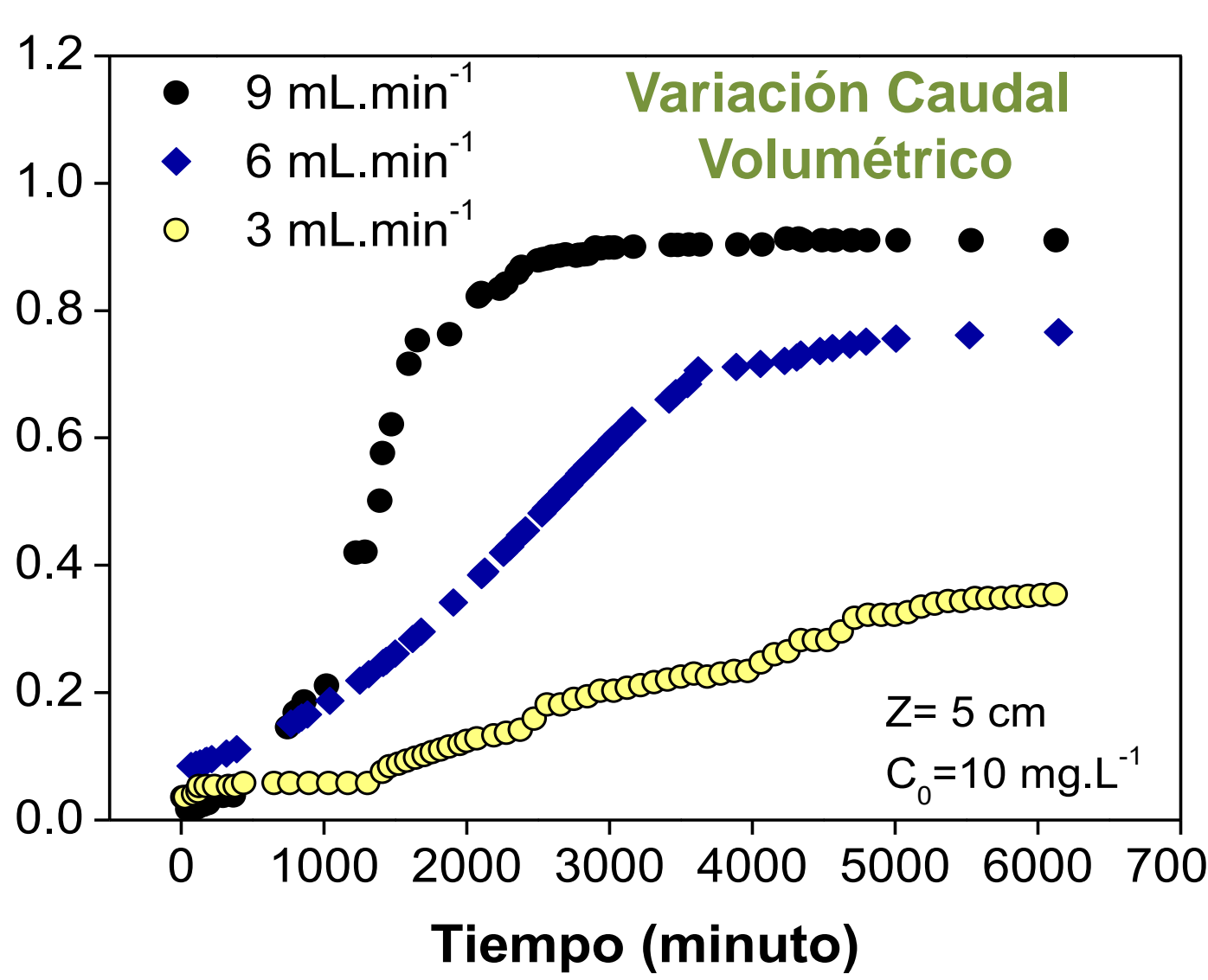
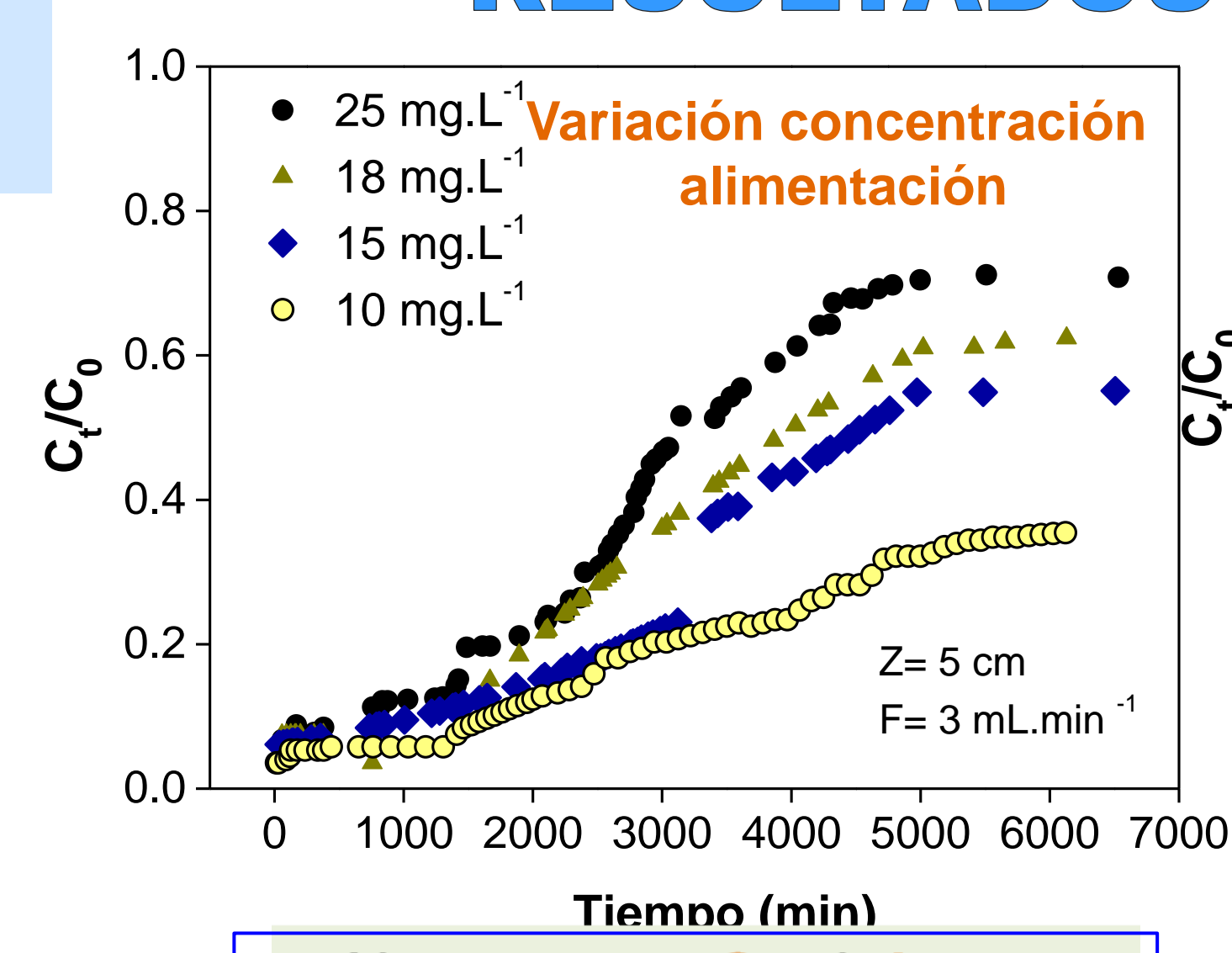
## RESULTADOS

### 1 Esquema de empacotamiento de la PQO en la columna de adsorción



### Variación de parámetro Experimentales

Z (cm)	F (mL.min <sup>-1</sup> )	C <sub>0</sub> (mg. L <sup>-1</sup> )
1.0	3.0	10
2.5	3.0	10
5.0	3.0	10
5.0	3.0	15
5.0	3.0	25
5.0	6.0	10
5.0	9.0	10



**J<sub>t</sub> (mL.min<sup>-1</sup>)** → Masa total de colorante adsorbido por el material  
 $J_t = \frac{F}{1000} \int_{t=0}^{t_{total}} C_{ad} dt$

**W (mg)** → Cantidad total de colorante que circuló por la columna  
 $W = \frac{C_0 F t_{total}}{1000}$

**q<sub>e</sub> (mg.g<sup>-1</sup>)** → Capacidad de adsorción experimental de la columna  
 $q_e = \frac{J_t}{M}$

**%RM<sub>c</sub>** → Porcentaje de remoción  
 $\%RM_c = \frac{J_t}{W} \times 100$

Los resultados experimentales permitieron calcular

Se determino la Concentración en el equilibrio (C<sub>e</sub>)

$C_e = \frac{W - J_t}{V_{Total}} \times 1000$

se usó los modelos **Langmuir** y **Freundlich**

Al aumentar C<sub>0</sub> el tiempo de ruptura es menor, por esta misma razón el %RM<sub>c</sub> desciende

Al aumentar F reducción del %RM<sub>c</sub> → velocidad de transferencia de masa es proporcional al aumento F

Al aumentar Z se produce un incremento de colorante retenido por la columna

Langmuir				Freundlich			
Q <sub>m</sub>	K <sub>L</sub>	R <sup>2</sup>	%e	K <sub>F</sub>	n	R <sup>2</sup>	%e
331 (41)	0.55	0.97	31 %	158	3.91	0.87	272 %
	(0.045)			(19)	(0.2)		

Unidades de parámetros de cada modelo  
Q<sub>max</sub> [mg/g] K<sub>L</sub> [L/mg] K<sub>F</sub> [(mg/g)(mg.L<sup>-1</sup>)<sup>-1/n</sup>]

Q<sub>m</sub> ensayos batch=334 mg/g

### 2 Modelos de adsorción en columna de lecho fijo

Se usaron los modelos **Thomas** y **Yan**

**Thomas**  
 $\ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right) = \frac{k_T q_{0T} M}{F} - k_T C_0 t$

**Yan**  
 $\frac{C_t}{C_0} = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{F \cdot t}{b_Y}\right)^{a_Y}} \rightarrow q_{0Y} = \frac{b_Y C_0}{M}$

Parámetros modelos:  
Modelo Thomas k<sub>T</sub> es el coeficiente Modelo thomas (mL.min<sup>-1</sup>.mg<sup>-1</sup>)  
q<sub>0T</sub> es la capacidad de adsorción de la columna en equilibrio (mg.g<sup>-1</sup>)  
Modelo de Yan b<sub>Y</sub> (L) Volumen máximo de rendimiento que produce una respuesta en el proceso de adsorción  
a<sub>Y</sub> es el coeficiente de la ecuación.

A partir de b<sub>Y</sub> se calcula la capacidad de adsorción (q<sub>0Y</sub>).

se usó los modelos **Langmuir** y **Freundlich**

$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_m K_L} + \frac{1}{Q_m}$

$\ln q_e = \ln(K_F) + n \ln C_e$

Condiciones Experimentales				Modelo Thomas				Modelo Yan					
C <sub>0</sub>	Z	F	J <sub>t</sub>	q <sub>e</sub>	q <sub>0T</sub>	k <sub>T</sub>	R <sup>2</sup>	%e	q <sub>0Y</sub>	b x 10 <sup>3</sup>	a	R <sup>2</sup>	%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<sup>-1</sup>] C<sub>0</sub> [mg.L<sup>-1</sup>] q<sub>e</sub>, q<sub>0Y</sub>/q<sub>0T</sub> [mg.g<sup>-1</sup>] k<sub>T</sub> [mL.min<sup>-1</sup>.mg<sup>-1</sup>] b [L]

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<sub>b</sub>), se puede definir el tiempo de ruptura (t<sub>b</sub>) → tiempo determinado para alcanzar dicha C<sub>b</sub>.

$t_{b,0.5} = \frac{N_{0.5}}{C_0 u} Z = a_{0.5} Z$

Este modelo muestra una relación lineal entre el t<sub>b</sub> y una dada relación de C<sub>t</sub>/C<sub>0</sub> a una altura específica del lecho de la columna (Z).

Z (cm)	t <sub>b,0.5</sub> (min) Experimental	t <sub>b,0.5</sub> (min) Predicho	%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 (PQO) es un excelente material para la remoción de colorantes con implicancias tecnológicas. PQO puede utilizarse en columnas de adsorción de lecho fijo.
- A partir de las curvas de ruptura fue posible analizar las isotermas en el equilibrio de adsorción siendo el modelo de Langmuir el que mejor representa los resultados experimentales.
- El modelo de Yan presentó buena concordancia entre los valores experimentales y predichos.
- 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.