

Remoción de un colorante básico por adsorción con Quitosano y con un material compuesto de Quitosano-Zeolita

Erika Gallardo, Silvia Maioco y Nora Francois

Grupo de Aplicaciones de Materiales Biocompatibles - Facultad de Ingeniería. Universidad de Buenos Aires. Paseo Colón 850- ITPN CONICET

E-mail: gallardoerika.a@gmail.com

RESUMEN: Uno de los desafíos en el área de la contaminación hídrica es el abordaje del tratamiento de aguas contaminadas con colorantes provenientes principalmente de la industria textil. Estos contaminantes son tóxicos para la vida humana y acuática, con la desventaja que la mayoría de ellos son muy solubles en agua y resistentes a la degradación. La adsorción es uno de los procesos más utilizados para el tratamiento de aguas residuales provenientes de la industria textil. La aplicación de biopolímeros como el quitosano, en la adsorción de colorantes y metales, resulta una metodología novedosa con respecto a los adsorbentes tradicionales. El quitosano es un biopolímero biodegradable, no tóxico de bajo costo que se obtiene por desacetilación de la quitina con un tratamiento con álcalis fuertes. Se utilizó como colorante (adsorbato) el azul de metileno (AM) y se realizaron ensayos discontinuos a 25°C para estudiar la cinética de adsorción del AM (2-20 mg/L) con los siguientes hidrogeles (adsorbentes): quitosano (Q) y un material compuesto preparado con quitosano y zeolita (Q-Z). Los ensayos en columna de lecho empacado se utilizaron para obtener las curvas de ruptura cuando se modifica la altura de lecho (2 y 7cm) y la velocidad de alimentación de la solución de AM (1 y 3 mL/min). Los datos cinéticos de adsorción responden a un modelo de segundo orden. Las isotermas de adsorción responden al modelo de Freundlich para el hidrogel de quitosano y al modelo de Langmuir para el material compuesto (Q-Z). Se determinó que la capacidad de adsorción de equilibrio (Q_e) y la capacidad de adsorción máxima (Q_{max}) son mayores para el material compuesto. Las curvas de ruptura obtenidas se ajustaron con los modelos de BDST (Bed Depth Service Time).

INTRODUCCIÓN

La presencia de colorantes en los efluentes, aún en muy pequeñas cantidades, produce graves problemas en cursos de agua donde son volcados porque son tóxicos para la vida humana y acuática. Este tipo de contaminantes es muy difícil de tratar porque poseen estructuras aromáticas complejas que les confieren una elevada estabilidad fisicoquímica, térmica y óptica (Forgacs et al, 2004).

Para la remoción de colorantes se pueden utilizar métodos químicos y/o biológicos, como la degradación microbiológica (aeróbica ó anaeróbica), los tratamientos electroquímicos y la oxidación química, pero hasta el momento todas estas técnicas han resultado poco eficientes debido a que la mayoría de los colorantes presentan gran estabilidad frente a los agentes oxidantes y a la digestión aeróbica.

La adsorción es uno de los procesos más utilizados para el tratamiento de aguas residuales provenientes de la industria textil. Estos procesos involucran un mecanismo donde, de manera general, pueden intervenir las

siguientes etapas: migración del colorante desde el seno del fluido a la superficie del adsorbente (difusión “bulk”), difusión del colorante en la capa que rodea al adsorbente hacia la superficie del mismo (difusión en el film), transporte del colorante desde la superficie al interior de los poros (difusión en poros o difusión interpartículas) y adsorción del colorante en los sitios activos de la superficie a través del intercambio iónico, la complejación y/o la quelación (reacción química) (Crini y Badot, 2008).

Los tratamientos convencionales utilizan carbón activado como adsorbente pero uno de los inconvenientes que presenta es su elevado costo. La aplicación de biopolímeros como el quitosano, en la adsorción de colorantes y metales (Crini y Badot, 2008), resulta una alternativa novedosa con respecto a los adsorbentes habitualmente utilizados. Comparado con los adsorbentes tradicionales (Walker y Weatherley, 1997; Neumann et al, 2002), el uso de quitosano presenta tres grandes ventajas: su bajo costo, su elevada capacidad como agente quelante y la versatilidad de prepararlo de diferentes maneras como membranas, fibras, esponjas, geles y nanopartículas o formando materiales compuestos de manera de utilizarlo en numerosos procesos (Bhatnagar y Sillanpaa, 2009). Además debemos mencionar su capacidad de ser reutilizable luego de un adecuado proceso de desorción.

El quitosano (poly β -(1-4)-2-amino-2 deoxy-D-glucosa) es un biopolímero biodegradable, biocompatible, no tóxico que se obtiene por desacetilación de la quitina mediante un tratamiento con álcalis fuertes (Kyzas et al., 2013). Sus grupos amino son los principales responsables de la adsorción del colorante, sin embargo también puede haber aporte de los grupos hidroxilo (Wan Ngah et al, 2010).

El presente trabajo estudia la aplicación de hidrogeles de quitosano (Q) y de un material compuesto de quitosano–zeolita (Q+Z) en la adsorción de Azul de Metileno (AM) utilizando ensayos discontinuos y columnas rellenas de lecho fijo.

La zeolita es un alúmino-silicato que presenta una estructura tridimensional con una elevada área específica que lo torna óptimo como material adsorbente (Wang y Peng, 2010).

El agregado de zeolita al quitosano incrementa el tamaño de poro y la resistencia mecánica de la red polimérica ampliando la aplicabilidad de este material compuesto como relleno de columnas de adsorción de lecho fijo (Wan Ngah et al., 2012)

MATERIALES Y MÉTODOS

Materiales

Para la preparación del adsorbente se utilizó Q provisto por Sigma-Aldrich de peso molecular medio y con un grado de desacetilación de 83% (definido en términos de porcentaje de grupos aminos primarios de la cadena polimérica).

La Zeolita fue proporcionada por el Laboratorio de Materiales Cerámicos de la FIUBA. Se utilizó una zeolita natural sedimentaria llamada clinoptilolita proveniente de la provincia de San Juan.

Preparación del adsorbente

Se preparó el adsorbente polimérico al 3,2% m/m, dispersando la cantidad necesaria de Q sobre una solución de ácido acético 5% m/m (Cicarelli p.a.) agitando vigorosamente hasta lograr homogeneizar la dispersión polimérica.

Los bastones de material adsorbente se obtuvieron por extrusión de la dispersión polimérica sobre una solución de NaOH (Anedra p.a.) 2,5 M. Se eliminó el exceso de base con sucesivos lavados con agua destilada.

La preparación del adsorbente Q+Z se realizó adicionando, a la dispersión de quitosano preparada de la manera ya descrita, una masa de zeolita igual a la masa de quitosano agitando continuamente para homogeneizar. Los bastones se generaron con el mismo procedimiento explicado anteriormente cuando se utiliza Q.

Preparación de la solución de colorante

El Azul de Metileno fue seleccionado como colorante modelo debido a que en los procesos de adsorción forma una monocapa sobre el adsorbente sólido (Elwakeel K., 2009). El AM es un colorante catiónico cuya estructura química se puede apreciar en la Figura 1.

Se preparó una solución de concentración $20 \pm 0,30$ mg/L del colorante. Por sucesivas diluciones se obtuvieron soluciones $2,43 \pm 0,04$; $5,00 \pm 0,25$ y $10,19 \pm 0,02$ mg/L. En todos los casos se utilizó agua proveniente de un sistema Millipore Simplicity.

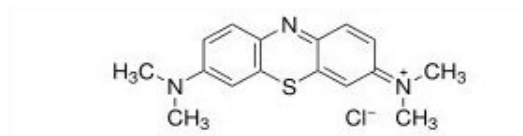


Figura 1.- Estructura del Azul de Metileno

En todos los ensayos se utilizó una solución buffer de pH 7.00, fosfato de potasio monobásico-sodio hidróxido (Analyticals, Carlos Erba).

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Adsorción en proceso discontinuo

Se realizaron ensayos discontinuos para estudiar la cinética de adsorción. Para el tratamiento de los datos cinéticos se utilizaron los modelos de pseudo primer orden (Lagergren) y pseudo segundo orden (Ho y McKay) (Crini y Badot, 2008; Elwakeel, 2009)

Todos los experimentos se llevaron a cabo a 25°C por duplicado o cuadruplicado. Se colocaron 40 mL de una solución acuosa de AM de determinada concentración y 15 mg del material adsorbente en un frasco de color caramelo. Las concentraciones de AM utilizadas son 2, 5 10 y 20 mg/L. El porcentaje de humedad de los hidrogeles se determinó experimentalmente por triplicado mediante secado en estufa a 100°C hasta peso constante. Para los bastones preparados con Q fue de 95,2% y para los bastones de Q+Z fue de 91,67%. El pH se ajustó agregando una solución buffer de pH 7.

La concentración de AM se monitoreó en función del tiempo midiendo la absorbancia de la solución en un espectrofotómetro Shimadzu UV-visible a la máxima longitud de onda de absorción (660nm). El volumen de la solución de colorante se mantuvo constante a lo largo del ensayo ya que la muestra tomada para hacer la medición de absorbancia se retornó al recipiente una vez finalizada la misma.

Para la realización de los ensayos discontinuos se utilizó un baño termostático con agitador orbital a 80 rpm.

La concentración se calculó conociendo el coeficiente de absortividad molar del AM que se determinó experimentalmente ($\epsilon=67489$).

La capacidad de adsorción (q) es un parámetro asociado a la efectividad del adsorbente que depende también del sistema adsorbente-adsorbato. Se calculó de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$q = \frac{(C_o - C_f) \cdot V}{W} \quad (1)$$

Donde C_o es la concentración inicial de colorante [mg/L], C_f es la concentración del AM al tiempo t [mg/L], W es la masa de adsorbente seco [g] y V el volumen de la solución de AM [L].

Se construyeron las isotermas de adsorción (mg de colorante adsorbido en el equilibrio/g de adsorbente en función de la concentración de equilibrio del colorante en la solución) y se ajustaron con modelos con dos parámetros (Langmuir y Freundlich) basados en adsorción física (Crini y Badot, 2008; Elwakeel, 2009).

Adsorción en columna

Se utilizó una columna de vidrio de 2,5 cm de diámetro interno y 13 cm de longitud. Como soporte del relleno se utilizaron esferas de vidrio. Se alimentó la solución del colorante a una velocidad y concentración determinadas utilizando una bomba peristáltica Gilson Minipuls 3.

El fluido fue bombeado en sentido ascendente de manera de evitar canalizaciones.

Las experiencias se realizaron variando la altura de lecho relleno con material adsorbente (entre 2 y 7 cm) y modificando el caudal de alimentación (1 y 3 mL/min).

En todos los casos se utilizó una solución de AM cuya concentración fue 5 mg/L.

El funcionamiento de las columnas rellenas con los dos tipos de adsorbente, modificando el caudal de alimentación o la altura del lecho, se describió con la construcción y modelado de las curvas de ruptura (relación entre las concentraciones correspondientes al fluido a la salida de la columna y a la alimentación, en función del tiempo).

TRATAMIENTO DE DATOS

Se realizaron ajustes no lineales utilizando el programa Matlab versión 7.8.0, para reducir el error que podría producirse en el proceso de transformación de los datos experimentales (Parimal et al. 2010).

1-Cinética de Adsorción

La cinética de adsorción se analizó graficando la capacidad de adsorción (q) en función del tiempo para las 4 soluciones de AM utilizando los dos tipos de adsorbentes.

El modelo cinético de pseudo primer orden (Lagergren) asume que la etapa controlante en el proceso de adsorción es la transferencia de masa o sea que la variación de la velocidad de adsorción en función del tiempo es directamente proporcional a la diferencia entre la concentración de equilibrio del AM en la solución y la concentración del adsorbato sobre la superficie del adsorbente (Wan Ngah et al., 2012). La cinética de pseudo primer orden responde a la siguiente ecuación:

$$q_t = q_e \cdot (1 - e^{-k \cdot t}) \quad (2)$$

Donde q_e es la capacidad de adsorción cuando se llega al equilibrio (mg/g), k es la constante de adsorción de pseudo primer orden (min^{-1}) y t es el tiempo (min).

El modelo de pseudo-segundo orden asume que la etapa limitante es el mecanismo de adsorción y no la transferencia de masa (Kamari et al., 2009). La velocidad de adsorción es directamente proporcional al cuadrado de sitios disponibles y se expresa matemáticamente como:

$$q_t = \frac{q_e^2 K_2 t}{1 + K_2 \cdot q_e t} \quad (3)$$

Donde q_t es la capacidad de adsorción (mg/g) al tiempo t (min), K_2 es la constante de adsorción de pseudo segundo orden (g/mg min), q_e es la capacidad de adsorción cuando se llega al equilibrio.

2-Isotermas de adsorción

Las isotermas permiten optimizar el uso de los adsorbentes porque describen la interacción entre el adsorbente y el adsorbato.

Se obtienen graficando q_e (mg de adsorbato/ g adsorbente) a la concentración de equilibrio, en función de la

concentración de equilibrio del colorante en la solución (mg/L).

Cuando se utilizan bajas concentraciones de AM, el equilibrio suele alcanzarse luego de varios días por lo que la concentración del colorante de equilibrio (C_e) se obtuvo ajustando los datos cinéticos experimentales con una ecuación empírica del tipo (Podzus et al., 2012):

$$C = (C_0 - C_e) e^{-at} + C_e \quad (4)$$

Donde C es la concentración del colorante al tiempo t , C_0 es la concentración inicial de AM y a es el parámetro de ajuste.

Para el ajuste se utilizaron los modelos de Langmuir y Freundlich.

El modelo de Langmuir propone que toda la superficie de adsorción es equivalente, formándose una monocapa de adsorbato sobre la superficie del adsorbente. No contempla ninguna interacción entre las moléculas retenidas adyacentes y el calor asociado a la adsorción es igual en todos los sitios (Oliveira et al., 2008). Este modelo responde a la siguiente ecuación:

$$q_e = \frac{Q_{\max} \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (5)$$

Donde q_e es la cantidad adsorbida en el equilibrio (mg/g), Q_{\max} es la máxima cantidad de adsorbato que puede adsorber el adsorbente (mg/g), C_e es la concentración de equilibrio del AM [mg/L] y b es la constante de Langmuir que está relacionada con la energía de adsorción (L/mg). La constante de Langmuir permite calcular el parámetro R_L que indica cuan favorecida se encuentra la adsorción (ver Tabla 1) (Hall et al., 1966)

El parámetro se calcula con la siguiente ecuación:

$$R_L = 1 / (1 + b C_0) \quad (6)$$

Donde C_0 corresponde a la concentración inicial en mg/L

Tabla 1.- Tipo de adsorción según el valor del parámetro R_L

R_L	Adsorción
> 1	Desfavorable
$0 > R_L > 1$	Favorable
1	Irreversible
0	Lineal

El modelo de Freundlich (Freundlich, 1957) brinda una relación empírica utilizada para describir sistemas de adsorción heterogéneos, implica un tipo de adsorción multicapa. Dentro de las limitaciones del modelo, supone que la superficie del adsorbente es heterogénea y que las posiciones de adsorción tienen distintas afinidades, ocupándose primero las de mayor afinidad y luego el resto (la energía de adsorción disminuye exponencialmente a medida que se ocupan los sitios activos que posee el adsorbente). Este modelo tiene en cuenta las siguientes hipótesis: no hay quimisorción y no hay interacción entre moléculas (Oliveira et al., 2008). Matemáticamente el modelo responde a la siguiente ecuación:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (7)$$

Donde C_e es la concentración de equilibrio del AM [mg/L], K_F es la constante de Freundlich asociada a la capacidad de adsorción [(mg/g) (mg/L)^{-1/n}] y n es el factor de heterogeneidad.

El factor n debe encontrarse en el rango de 1 a 10 para que el proceso de adsorción resulte favorable (Wan Ngah et al., 2012).

3-Curvas de ruptura

El funcionamiento de las columnas de lecho fijo se describe mediante las curvas de ruptura. En éstas se grafica la concentración normalizada en función del tiempo.

El área bajo la curva indica la cantidad total de adsorbato retenido (capacidad máxima de la columna).

Se denomina punto de ruptura al valor máximo de la concentración del adsorbato que se puede permitir a la salida de la columna y al tiempo empleado para alcanzar dicha concentración se llama tiempo de ruptura.

En este trabajo se fija como tiempo de ruptura el lapso que transcurre cuando la concentración del AM alcance el 15 % de la concentración de alimentación del colorante (C_o).

Se han desarrollado modelos que permiten ajustar el comportamiento del proceso de adsorción en la columna teniendo en cuenta la altura del lecho y el caudal de alimentación.

El modelo seleccionado para realizar el ajuste de los datos experimentales es el BDST (Bed Depth Service Time) que es un derivado del modelo de Adams-Bohart. Establece una relación entre la altura de lecho y el tiempo de servicio. Es extensamente utilizado para modelar los procesos de adsorción y asume que la velocidad de adsorción está controlada por la interacción superficial entre el adsorbato y el adsorbente disponible (Ngah et al, 2012).

$$t_s = \frac{N_o Z}{C_o U_o} - \frac{1}{k_{AD} C_o} \ln \left(\frac{C_o}{C_s} - 1 \right) \quad (8)$$

Donde N_0 es la capacidad dinámica del lecho [mol de adsorbato /L adsorbente], Z es la altura de lecho [cm], C_0 es la concentración inicial del AM [mol/L], U_0 es la velocidad lineal de flujo de alimentación de la solución de colorante [cm/min] y k_{AD} es la constante de velocidad de adsorción para la transferencia de masa desde la fase líquida a la fase sólida [L/mol.min] y C_s es la concentración al tiempo de servicio [mol/L] (Wan Ngah et al., 2012).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Ensayos discontinuos

En ensayos previos realizados en el laboratorio se determinó que el pH óptimo para favorecer la adsorción del AM sobre el quitosano es 7. A pH bajo los grupos amino del Q se encuentran protonados lo que no favorece la adsorción teniendo en cuenta la estructura química del colorante.

En la Figura 2 se muestran a modo de ejemplo los resultados obtenidos para la cinética de adsorción cuando se utiliza una solución de AM de 5 mg/L en contacto con los 2 adsorbentes estudiados.

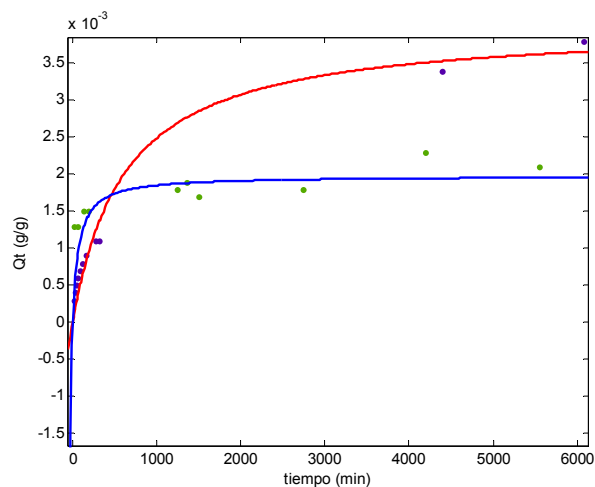


Figura2.- variación de la capacidad de adsorción en función del tiempo para una solución de AM 5 mg/L cuando se utiliza como adsorbente un hidrogel de Q (puntos verdes) o el material compuesto Q+Z (puntos azules). Las líneas son el resultado del ajuste con el modelo cinético de pseudo segundo orden.

En las Tablas 3 y 4 se muestran los resultados de los ajustes de los datos experimentales cuando se utilizan los modelos correspondientes a pseudo primer orden y pseudo segundo orden (ecuaciones (2) y (3) respectivamente) así como los valores de las concentraciones de equilibrio (C_e) de AM obtenidas cuando se realiza un ajuste aplicando la ecuación (4).

Tabla 3.-Resultados del ajuste de los datos cinéticos correspondientes al adsorbente Q

Co	Ce	Pseudo primer orden			Pseudo segundo orden		
		Qe (mg/g)	k (min ⁻¹)	R ²	Qe (mg/g)	K ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	R ²
2,46	1,70	1,54	6,99 10 ⁻³	0,9047	1,64	4,66	0,9346
5,25	4,15	2,69	3,76 10 ⁻³	0,8242	2,88	1,56	0,8456
10,17	8,59	3,73	3,53 10 ⁻³	0,8626	3,99	1,15	0,8792
20,92	18,02	7,94	1,59 10 ⁻³	0,9349	8,83	0,22	0,9559

Tabla 4.- Resultados del ajuste de los datos cinéticos correspondientes al adsorbente Q-Z

Co (ppm)	Ce (ppm)	Pseudo primer orden			Pseudo segundo orden		
		Qe (mg/g)	k (min ⁻¹)	R ²	Qe (mg/g)	K ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	R ²
2,39	1,0	3,63	2,85 10 ⁻³	0,8677	3,78	0,99	0,9004
4,54	2,0	6,72	2,21 10 ⁻³	0,8656	7,14	0,37	0,8916
10,21	6,2	9,68	1,51 10 ⁻³	0,9496	10,7	0,14	0,9639
18,49	13,5	9,51	1,45 10 ⁻³	0,8860	10,8	0,12	0,9100

Al comparar los valores del coeficiente de correlación (R²), se observa que tanto utilizando como adsorbente el hidrogel del biopolímero como el material compuesto, la cinética se ajusta mejor al modelo de pseudo segundo orden. Los resultados muestran que el valor de K₂ disminuye a medida que se incrementa la concentración del A M.

El agregado de zeolita a la matriz polimérica incrementa el tamaño de poro y la resistencia mecánica de la red ampliando la aplicabilidad de este material compuesto como relleno de columnas de adsorción de lecho fijo (Wan Ngah et al., 2012), e incrementa la cantidad de AM adsorbida en el equilibrio en todo el rango de concentraciones estudiadas.

Con los resultados obtenidos se pueden analizar las isotermas de adsorción para los dos adsorbentes a 25 °C.

El resultado del ajuste de las isotermas de adsorción se presenta en la Tabla 5.

Tabla 5.- Parámetros del ajuste de las isotermas de adsorción para los dos tipos de adsorbentes

Adsorbente	Langmuir			Freundlich		
	Q _{max} (mg/g)	b	R ²	K _F (mg ^{1-1/n} l ^{1/n} g ⁻¹)	n	R ²
Q	41,7	0,015	0,9603	0,74	1,21	0,9736
Q+Z	12,95	0,54	0,9516	5,20	3,20	0,8339

Teniendo en cuenta el factor de correlación (R²) se considera que las isotermas de adsorción responden al modelo de Freundlich para el hidrogel de quitosano Q (R²=0.9736) y al modelo de Langmuir para el material compuesto Q+Z (R²=0.9516) (Tabla 5).

Para el adsorbente preparado solo con quitosano, que responde al modelo de Freundlich, el valor de n se encuentra en el rango de 1 a 10 que implica que la adsorción resulta favorable. (Wan Ngah et al., 2012).

El valor del parámetro R_L para el adsorbente Q+Z, que responde al modelo de Langmuir, calculado con la ecuación (6) y con los valores de la Tabla 5, varía de 0,09 (Co=18,5 mg/L) a 0,43 (Co=2,4 mg/L) lo cual

sugiere que la adsorción es favorable en todo el rango de concentraciones de colorante utilizadas (ver Tabla 1). En la Figura 3 se presentan las gráficas correspondientes a las isotermas de adsorción de los materiales ensayados y los resultados del ajuste con el modelo de Langmuir o Freundlich de acuerdo con los parámetros de la Tabla 5.

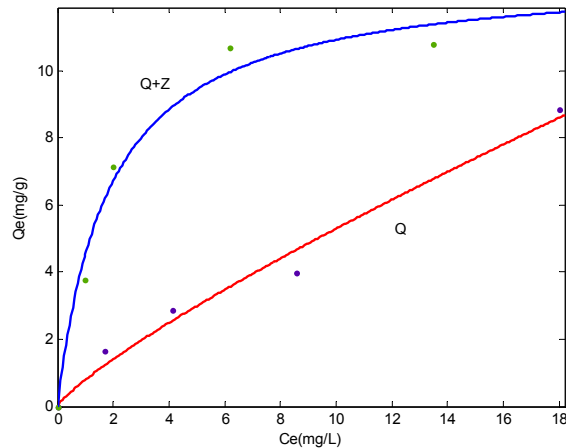


Figura 3.- Isoterma de Langmuir a 25 °C para el adsorbente Q+Z (puntos verdes y línea azul) e isoterma de Freundlich a 25°C para el adsorbente Q (puntos azules y línea roja).

Ensayos en columna

Analizando las curvas de ruptura se puede estudiar la influencia de la altura de lecho, del caudal y del tipo de adsorbente sobre el tiempo de servicio (t_s) y el tiempo de ruptura (t_b).

1-Efecto de la altura de lecho

Se realizaron ensayos con dos alturas de lecho diferentes, 2 y 7cm, utilizando los dos tipos de adsorbentes (Q y Q+Z).

En un lecho de menor altura predomina el efecto de dispersión axial que es la prolongación del tiempo de residencia en el flujo unidireccional debido a que no se establece un flujo tipo pistón y en un lecho de mayor altura tenemos más sitios activos ya que hay mayor superficie expuesta donde se producirá la adsorción del colorante (Treybal E., 1980; Valencia Ríos y Castellar Ortega, 2013).

En la Figura 4 se presentan los resultados obtenidos cuando se utiliza como adsorbente un lecho de Q de 2 y 7 cm de altura, manteniendo constante el caudal de alimentación en 1mL/min a 25 °C.

Las líneas llenas de la Figura 4 corresponden al ajuste de los datos experimentales con el modelo BDTS cuando se utiliza quitosano como material de relleno para distintas alturas (2 y 7 cm). Se puede apreciar que el ajuste no reproduce perfectamente los datos experimentales en especial a partir de los 250 minutos. Esta situación podría obedecer a que la ecuación (8) deriva del modelo de Adams Bohart que supone que la

velocidad de adsorción es proporcional a la capacidad residual del adsorbente y a la concentración de la especie retenida, condición que se cumple en la parte inicial de la curva de ruptura.

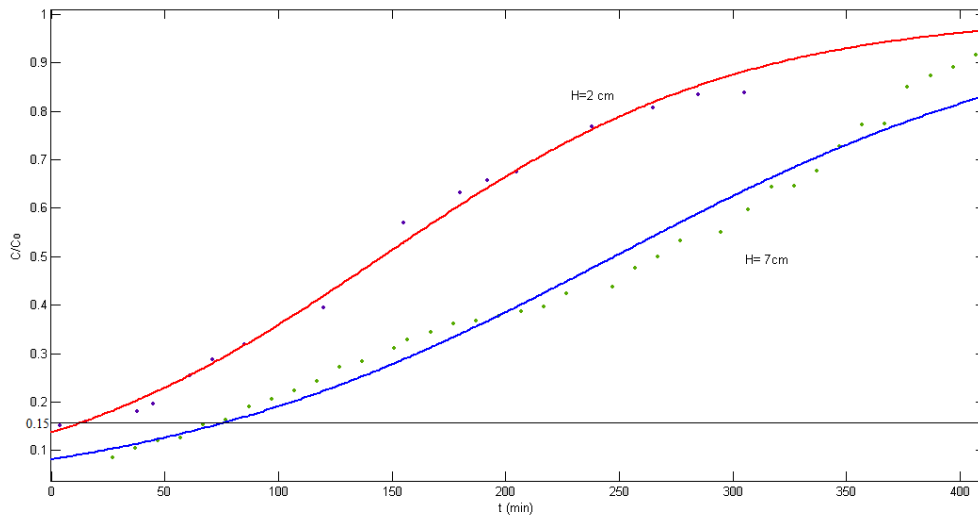


Figura 4.- Ajuste de los datos experimentales utilizando el modelo de BDST usando Q como adsorbente, caudal=1 mL/min, T=25°C y Co=5 mg/L. Las líneas corresponden al resultado del ajuste.

En la Figura 5 se puede apreciar la influencia del tipo de adsorbente utilizado.

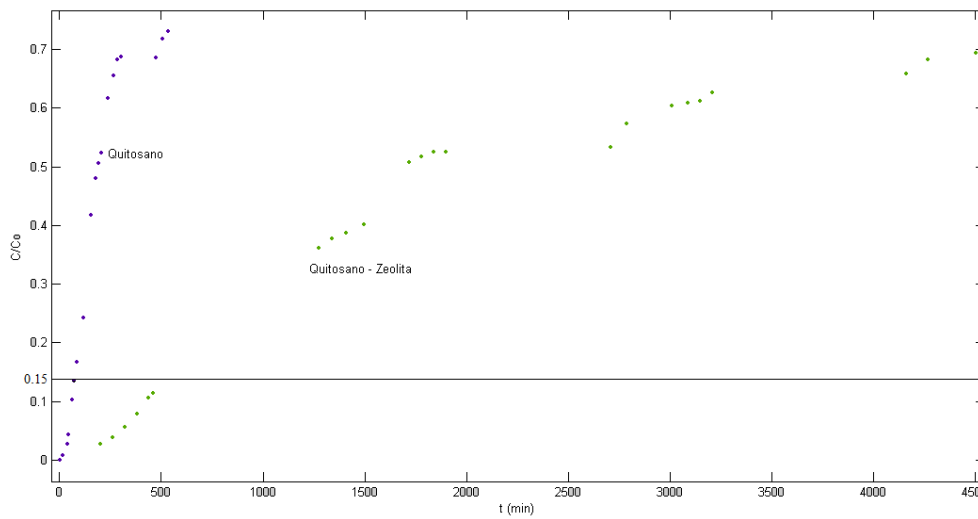


Figura 5.- Curvas de ruptura para la adsorción de AM en una columna rellena a pH=6, Co= 5 mg/L, Z=2cm, T=25 °C y caudal= 1mL/min utilizando Q o Q-Z como relleno.

En la tabla 6 se muestran los parámetros obtenidos cuando se utiliza el modelo de BDST para ajustar los datos experimentales de los ensayos realizados con los dos tipos de adsorbentes y con dos alturas de lecho seleccionadas.

Tabla 6.- Parámetros obtenidos utilizando el modelo BDST para el ajuste de las curvas de ruptura utilizando un caudal de 1mL/min variando la altura del lecho

Material	Altura de lecho (cm)	Flujo (mL/min)	K_{AD} (L/mol min)	N_o (mol/L)	R^2
Q	2	1	865,3	$2,167.10^{-4}$	0,9935
	7	1	702,1	$1,003.10^{-4}$	0,9750
Q-Z	2	1	133,9	$2,219.10^{-3}$	0,9795
	7	1	67,29	$6,036.10^{-4}$	0,9833

Las curvas de ruptura son ajustadas razonablemente bien con el modelo de BDST.

La capacidad dinámica del lecho (N_o) siempre es mayor cuando se utiliza el relleno Q-Z comparando alturas iguales del lecho.

Se observa un decrecimiento de la velocidad de transferencia de masa (K_{AD}) con el aumento de la altura del lecho lo que indica una limitación en la disponibilidad de los sitios activos para la adsorción del colorante. Este resultado concuerda con resultados ya publicados (Wan Ngah et al, 2012). En el caso del adsorbente preparado solo con Q, la disminución es de un 19% y en el caso del Q-Z es de un 50%.

Utilizando un caudal constante, el aumento de la altura del lecho logra incrementar el tiempo de ruptura y por lo tanto la cantidad de AM removido, debido a la presencia de mayor cantidad de material adsorbente. Para el adsorbente Q, cuando la altura del lecho pasa de 2 a 7 cm, se incrementa el tiempo de ruptura de 10 a 60 min.

En la figura 5 se observa que para una altura de lecho de 2cm el tiempo de ruptura se incrementa significativamente cuando se varía el relleno de Q (10 min) a Q+Z (500 min).

2-Efecto del caudal

Se obtuvieron las curvas de ruptura manteniendo la altura del lecho fija (2cm) variando el caudal de 1 a 3 mL/min .

En la Figura 6 se presentan los resultados experimentales cuando se utiliza como relleno Q.

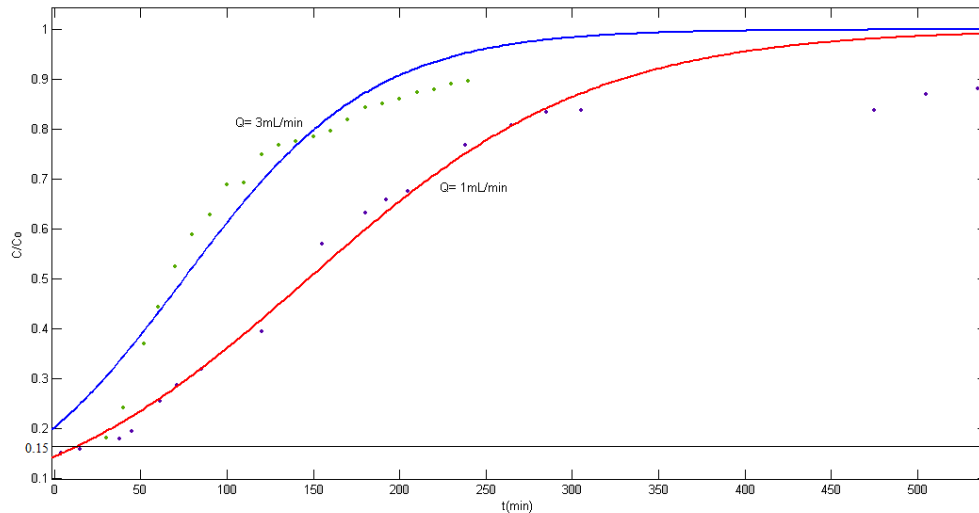


Figura 6.- Curvas de ruptura para la adsorción de AM en una columna rellena con Q a pH=7, $C_0=5$ mg/L, $Z=2$ cm y $T=25$ °C a diferentes caudales. Las líneas llenas responden al ajuste utilizando el modelo BDTS.

La forma de la curva de ruptura es indicativa del proceso de adsorción. Una curva muy empinada está relacionada con un tiempo de residencia insuficiente que afecta negativamente el proceso de adsorción. Se observa que el tiempo de ruptura disminuye (de 10 min a 3 min) a medida que el caudal volumétrico aumenta como consecuencia de la disminución del tiempo de residencia del azul de metileno en la columna. En la tabla 7 se muestra la comparación de los parámetros obtenidos utilizando el modelo BDST.

Tabla 7.- Parámetros obtenidos utilizando el modelo BDST para el ajuste de las curvas de ruptura utilizando como relleno el hidrogel de quitosano (Q) manteniendo la altura de lecho en 2 cm y variando el caudal de alimentación

Material	Altura de lecho (cm)	Flujo (mL/min)	K_{AD} (L/mol min)	N_0 (mol/L)	R^2
Q	2	1	865,3	$2,167 \cdot 10^{-4}$	0,9935
	2	3	1252	$3,340 \cdot 10^{-4}$	0,9296

CONCLUSIÓN

Se comprobó la capacidad de adsorción del material preparado con el biopolímero solo y del material compuesto de quitosano con zeolita, resultando más eficiente en el proceso de adsorción el material compuesto.

Los ensayos cinéticos siguen una cinética de pseudo segundo orden para los dos adsorbentes.

La isoterma de adsorción se ajusta al modelo de Langmuir para el material compuesto (Q+Z) y al modelo de Freundlich para el biopolímero (Q). A través del análisis del parámetro RL y del coeficiente n, la adsorción se ve favorecida para ambos adsorbentes.

Se obtuvieron las curvas de ruptura analizando la influencia del tipo de relleno, la altura del lecho y el caudal de alimentación en el tiempo de ruptura. Este parámetro aumentó con el incremento de la altura del lecho y la disminución del caudal, independientemente del tipo de relleno utilizado.

De los dos adsorbentes analizados el que presenta mayor capacidad de adsorción es el material compuesto preparado con quitosano y zeolita.

REFERENCIAS

- Bhatnagar A., Sillanpaa M., 2009. Applications of chitin and chitosan-derivatives for the detoxification of water and wastewater- A short review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 152 pp. 26-38.
- Crini, G., Badot, P.M., 2008. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Prog. Polym. Sci.* 33 pp. 399 – 447.
- Elwakeel K., 2009. Removal of reactive Black 5 from aqueous solutions using magnetic chitosan resins. *Journal of Hazardous Materials*, 167 pp. 383-392.
- Figuereido S., Loureiro J. Y Boaventura R., 2005. Natural Waste materials containing chitin as adsorbents for textile dyestuffs: Batch and continuous studies. *Water Research*, 39 pp. 4142-4152.
- Forgacs E., Cserhádi T. y Oros G., 2004. Removal of synthetic dyes from wastewater: a review. *Environment International* 30 pp. 953-971.
- Freundlich, H., 1957. Über die adsorption in lösungen. *Z Phys Chem.*, 57 pp. 385-47.
- Hall, K.R., Eagleton, L.C., Acrivos, A., Vermeulen, T., 1966. Porous and solid diffusion kinetics in fixed adsorption constant pattern conditions. *Ind. Eng. Chem. Funda*, 5 pp. 212 – 223.
- Kamari A., Wan Ngah W.S., Chong M.Y., Cheah M.L., 2009. Sorption of acid dyes onto GLA and H₂SO₄ cross-linked chitosan beads *Desalination*, 249 pp. 1180–1189.
- Kyzas, G., Gie, F. y Kosta, A., 2013. The change from past to future for adsorbent materials in treatment of dyeing wastewater. *Materials*, 6 pp. 5131-5138.
- Neumann M. G., Gessner F., Schmitt C. C., Sartori R., 2002. Influence of the Layer Charge and Clay Particle Size on the Interactions between the Cationic Dye Methylene Blue and Clays in an Aqueous Suspension, *Journal of Colloid Interface Science*, 255 pp. 254-259.
- Oliveira L., Franca A., Alves T., Rocha S., 2008. Evaluation of untreated coffee husks as potential biosorbents for treatment of dye contaminated waters. *Journal of Hazardous Materials*, 155 pp. 507-512.
- Parimal S., Prasad M. Bhaskar U., 2010 Prediction of equilibrium sorption isotherm: comparison of linear and non-linear methods. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 49 pp. 2882-2888.
- Podzus P., Debandi M. y Daraio M. E., 2012 Copper adsorption on magnetite-loaded chitosan microspheres: a kinetic and equilibrium study. *Physica B*. 407 pp. 3131-3133.
- Shaobin Wang, Yuelian Peng, 2010. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal* 156 pp. 11–24.
- Treybal E., 1980. *Operaciones de Transferencia de masa* 2da Edición. Editado por Mc Graw Hill ISBN: 968-6046-34-8, p.236
- Valencia Ríos J. Y Castellar Ortega G. 2013. Predicción de las curvas de ruptura para la remoción de Plomo (II) en disolución acuosa sobre carbón activado en una columna empacada. *Rev. Fac. Ing. Universidad de Antioquia*. N°66, p. 141-158
- Walker G., Weatherley L., 1997. Adsorption of acid dyes on to granular activated carbon in fixed beds. *Water Resource*, 31 pp. 2093-2101
- Wan Ngah W., Teong L., Toh R. y Hanafiah M., 2012. Utilization of chitosan-zeolite composite in the removal of Cu(II) from aqueous solution: Adsorption, desorption and fixed bed column studies. *Chemical Engineering Journal* 209 pp. 46-53