

Estudio de las curvas de adsorción en una columna de lecho fijo

Study of breakthrough curves in fixed-bed column adsorption

Jimena B Dima^{1,2}, Ivan Mandelman^{1,3}, Noemi Zaritzky⁴, Mariano A Ferrari^{1,3}.

1. Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de la Patagonia. San Juan Bosco (UNPSJB). Bv. Brown 3051 Puerto Madryn, Chubut.
2. Instituto de Biología de Organismos Marinos (CCT CONICET- CENPAT). Bv. Brown 2915. Puerto Madryn, Chubut.
3. Centro Para el Estudio de Sistemas Marinos (CCT CONICET- CENPAT). Bv. Brown 2915 Puerto. Madryn, Chubut.
4. Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de la Plata (UNLP). Calle 1 y 47 La Plata, Buenos Aires.

E-mail mferrari7@gmail.com

Resumen

Las columnas de adsorción de lecho fijo son el método más aplicado a nivel industrial en el proceso de tratamiento de aguas residuales contaminadas. El proceso de transferencia en la columna se describe a través de una ecuación de balance de masas y una ecuación que describe la cinética de intercambio entre la fase líquida y la sólida. El objetivo de este trabajo fue describir el proceso de intercambio de materia en una columna de adsorción a través del análisis de las ecuaciones del proceso y sus soluciones analíticas. En este trabajo se consideró una ecuación de intercambio general con cuatro parámetros que abarcan varios de los casos descritos en la literatura. Se encontró la solución general del modelo utilizando el método de la transformada de Laplace, y se analizó la forma de la solución en relación a valores particulares de los parámetros propuestos. La solución general encontrada fue aplicada para describir la adsorción del metal Cr (VI), altamente tóxico, sobre el biopolímero quitosano, extraído de descartes pesqueros. El análisis de las soluciones analíticas como sus características para distintas cinéticas de intercambio son una herramienta útil para describir el proceso de adsorción y tomar decisiones sobre el diseño de la columna.

Palabras clave: modelado matemático, adsorción en columnas, soluciones analíticas, transformada de Laplace.

Abstract

Continuous fixed-bed column adsorption for wastewater treatment provides the most practical application for the industry. The transfer process in the column can be described using a mass balance equation and an exchange kinetics equation between the liquid and the solid phase. The objective of this work was to describe the mass-transfer in an adsorption column, analyzing the equations of the process and their analytical solutions. In this work, a general exchange equation, with four parameters, that cover several of the cases described in the literature was considered. The general solution of the model was found using the Laplace transform method. The shape of the solution, in relation to particular values of the proposed parameters, was analyzed. The general solution was applied to describe the adsorption of the Cr (VI), highly toxic metal, on the chitosan biopolymer, extracted from fishing discards. Analysis of analytical solutions as their characteristics for different exchange kinetics is a useful tool for describing the adsorption process and to make decisions on column design.

Keywords: mathematical model, column adsorption, analytical solutions, Laplace transform.

1. Introducción

La contaminación de las aguas es uno de los aspectos más preocupantes de la degradación de los medios naturales. Existen varios procesos aplicados al tratamiento del agua, siendo el proceso de adsorción uno de los más recomendados por su versatilidad y bajo costo. Los estudios de adsorción

se pueden realizar por lotes o de forma continua. La columna de adsorción de lecho fijo (continuo), a diferencia de los sistemas por lote (batch), no funciona bajo condiciones de equilibrio debido a que continuamente se introduce a la columna la solución de alimentación, llevándose a cabo un proceso de transferencia de masa entre una fase móvil (contaminante) y otra que se encuentra fija (adsorbente). El sistema continuo, columnas de

adsorción, es el de mayor aplicación a nivel industrial (Xu *et al.*, 2013). El movimiento progresivo de la zona de adsorción, desde el inicio de la columna al comienzo de su funcionamiento, hasta el final de la misma cuando el adsorbente se encuentra saturado, puede analizarse mediante la representación de las llamadas "curvas de ruptura". El proceso de transferencia en una columna se puede describir a través de una ecuación de balance de masa y una ecuación que describe la cinética de intercambio entre la fase líquida y la sólida, esta última se relaciona con la cinética y las isothermas observadas en los experimentos batch. El estudio de la cinética de adsorción y sus soluciones resulta de interés a la hora de predecir comportamientos y contar con parámetros de descripción de las curvas de adsorción (o de ruptura). Casos particulares de estas ecuaciones, que abarcan diferentes complejidades, fueron resueltas muchos años antes, siendo algunos de estos modelos de intercambio ampliamente usados en la actualidad para describir las curvas de adsorción (Bohart Adams, 1920; Thomas, 1944). Goldstein (1953, 1953a) presentó una solución general que abarca la mayoría de los casos estudiados previamente.

El objetivo de este trabajo es describir el proceso de intercambio de materia en una columna de adsorción a través del análisis de las ecuaciones del proceso y sus soluciones analíticas. En el presente trabajo se generalizó la solución propuesta por Goldstein agregando un parámetro independiente a la ecuación de intercambio. Se resolvió el correspondiente sistema utilizando la Transformada de Laplace. Asimismo, a partir de la solución obtenida se aplicó una aproximación numérica para estudiar las características de las curvas de adsorción en relación a los parámetros cinéticos y de diseño relacionados a las columnas. Por último, se proyectaron las curvas teóricas obtenidas y se validaron con curvas experimentales de adsorción de Cr(VI) en partículas de quitosano.

2. Materiales y métodos

Planteo del modelo matemático.

Cuando el soluto en la fase líquida ingresa en una columna empaquetada con un adsorbente sólido el proceso de transferencia en la columna se describe a través de una ecuación de balance de masa:

$$\nu \frac{\partial c}{\partial z} + \frac{\partial c}{\partial t} + \rho \frac{\partial q}{\partial t} - D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} = 0 \quad (1)$$

y una ecuación de intercambio que describe la cinética entre la fase líquida y la sólida:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = f(c, q), \quad (2)$$

dónde z (cm) representa la coordenada espacial altura desde el ingreso de la solución a la columna, y t (s) la coordenada temporal, c (mg.l⁻¹) es la concentración del soluto en la fase líquida, q (mg.g⁻¹) la concentración del soluto en el adsorbente, ν (cm.s⁻¹) el flujo lineal, ρ (g.l⁻¹) una constante de densidad aparente del adsorbente y D el coeficiente de difusión axial. La forma y nivel de complejidad de la ecuación de intercambio (Ec 2), que expresa la variación de q en términos de c y q , es responsable de la diferencia esencial entre los diversos modelos estudiados en la literatura para predecir las curvas de adsorción. En este trabajo consideraremos una familia de ecuaciones de intercambio con 4 parámetros que abarca varios de los casos descritos en la literatura:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k(c - k_{(q)}q - k_{(cq)}cq - k_0) \quad (3)$$

Ya que la solución de entrada en columna es forzada, la difusión se desprecia en general para este tipo de modelos, por lo que asumiremos que $D=0$. Asumiremos además que ingresa a la columna una solución de concentración inicial constante c_0 a partir del instante $t=0$ por lo que las condiciones de borde son: $q = 0$ para $t \geq 0$, $z \geq \nu t$, y $c = c_0$ para $z = 0$, $t > 0$.

Aplicando el cambio de variable: $x = \rho z/\nu$, $y = kc_0(t-z/\nu)$, y definiendo además las variables $u = c/c_0$ y $v = q$ resulta el siguiente sistema:

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} = 0 \quad (4)$$

$$\frac{\partial v}{\partial y} = u - av - buv - d$$

con $v(x,0) = 0$, para todo $x \geq 0$, y $u(0,y) = 1$ para todo $y > 0$. Dónde la segunda ecuación de sistema (Ec 4) se relaciona directamente con la ecuación de intercambio propuesta Ec (3), ya que $\partial v/\partial y = \partial q/\partial y = 1/(kc_0) \cdot \partial q/\partial t$ por lo que $a = k_q/c_0$, $b = k_{(cq)}$, $d = k_0/c_0$.

En el presente trabajo el problema planteado en la Ec (4), con las condiciones iniciales y de borde dadas, fue resuelto utilizando el método de la Transformada de Laplace, obteniendo de este modo fórmulas generales para $u(x,y)$ (curvas solución). Luego, teniendo en cuenta los cambios de variable, se obtiene la curva de ruptura $c(z,t)/c_0$.

Proyección en base a isothermas experimentales.

Para validar las curvas solución obtenidas y compararlas con curvas experimentales se analizaron estudios de adsorción de cromo sobre

partículas de quitosano, tanto en experimentos continuos como en experimentos por lote.

Se obtuvieron valores experimentales para las constantes $k_{(q)}$, $k_{(cq)}$ y k_0 de la ecuación de intercambio (Ec 3). Dichos parámetros se obtienen directamente de las isotermas de adsorción de los experimentos por lote. Por otro lado, se fijaron valores para la constante cinética k y la densidad aparente ρ . A partir de estos valores se proyectaron curvas de ruptura para tres columnas con diferentes condiciones operativas y las mismas se validaron.

3. Resultados y Discusión

La solución general y los casos particulares

La solución general del sistema (Ec 4) para la función $u(x,y)$ obtenida está dada por:

$$u(x, y) = \frac{dA(x, y) + B(x, y)}{A(x, y) + B(x, y)} \quad (5)$$

siendo

$$A(x, y) = \exp(bx) \exp\left((d-1)by\right) \left(1 - J\left(x, (a+bd)y\right)\right)$$

$$B(x, y) = \exp\left(\frac{(a-1+b+d)b}{a+b}x\right) J\left(\frac{(a+bd)}{a+b}x, (a+b)y\right)$$

y

$$J(x, y) = 1 - e^{-y} \int_0^x e^{-\tau} I_0(2\tau^{\frac{1}{2}}y^{\frac{1}{2}})d\tau$$

La función J es característica de este tipo de sistemas y puede expresarse como una integral impropia donde I_0 es la función de Bessel modificada de primer tipo de orden 0. Casos particulares del sistema (Ec 4) fueron estudiados con anterioridad y existen soluciones en la literatura que datan de varios años de antigüedad. El caso $a = d = 0$ fue resuelto por Bohart y Adams (1920), la isoterma de adsorción correspondiente es una isoterma rectangular (irreversible) y en este caso la curva de ruptura puede aproximarse por una función logística por lo que este es el modelo más ampliamente usado para describir el proceso de adsorción (Chu, 2010, 2020; Dima *et al.*, 2020). El caso $b = d = 0$ fue estudiado, entre otros, por Anzelius (1926) en el caso de un problema de intercambio de calor.

En este caso la isoterma correspondiente es lineal, la solución depende de una integral impropia que no puede resolverse en general y por lo tanto debe aproximarse numéricamente. El caso $d = 0$, $a, b > 0$ fue estudiado y resuelto por Thomas (1944) y también fue analizado por Hiester y Vermeulen (1952).

La isoterma correspondiente es la isoterma de Langmuir, que se aproxima a la isoterma rectangular cuando a tiende a cero y a la isoterma lineal cuando b tiende a cero. Por último, Goldstein (1953, 1953a) resuelve un problema que generaliza los anteriores y hace en un estudio profundo de diversas aproximaciones de la solución considerando además otro tipo de condiciones iniciales, entre otros análisis. La solución encontrada (Ec 5) en este trabajo generaliza la propuesta por Goldstein (1953), ya que se agrega un término independiente d a la ecuación de intercambio (Ec 3). La solución (Ec 5) se obtuvo utilizando la Transformada de Laplace, a diferencia de Goldstein que utiliza un método operacional muy difícil de referenciar en la actualidad. De la solución general (Ec 5) se pueden describir los casos particulares mencionados anteriormente.

Así para el caso $b = 0$:

$$u(x, y) = d + (1 - d)J(x, ay) \quad (6)$$

la solución coincide con la descrita por Anzelius (1926). En el caso $a = d = 0$, se obtiene la solución de Bohart y Adams (1920):

$$u(x, y) = \frac{e^{(b-1)x}}{e^{b(x-y)}(1 - e^{-x}) + e^{(b-1)x}} \quad (7)$$

y este es el único caso en el que la solución no depende de la función J y sólo intervienen funciones exponenciales.

En cuanto a la curva de ruptura asociada al modelo, la solución general está dada por:

$$\frac{c(z, t)}{c_0} = u\left(k\rho\frac{z}{\nu}, kc_0\left(t - \frac{z}{\nu}\right)\right) \quad (8)$$

Análisis preliminar de las soluciones

Fijado un valor de x , la forma de la solución general $u(x,y)$ en función de y , siempre corresponde a una curva en forma de s tal que $u(x,0) = d(1-e^{-x})+e^{-x}$ y $u(x,y) \rightarrow 1$ cuando $y \rightarrow \infty$. A partir de la solución general (Ec 5) puede observarse que, cuando la suma $a+b$ permanece constante el perfil de la solución depende de la diferencia entre a y b , correspondiendo los casos extremos $a = 0$ a la solución exponencial de Bohart y Adams y $b = 0$ a la solución de Anzelius (Figura 1). Por otro lado, la posición de la curva depende del valor de $a+b$ siendo la curva más próxima al eje y cuando $a+b$ aumenta su valor (Figura 2). Respecto de la constante d , se observa que eleva la línea base de la solución, pero no cambia el perfil general de la curva (Figura 3), cuando $d > 0$, correspondería a un aporte constante del soluto, que podría observarse por ejemplo si el adsorbente está compuesto por material reutilizado.

El parámetro d incorporado no cambia sustancialmente la forma y características de la solución general.

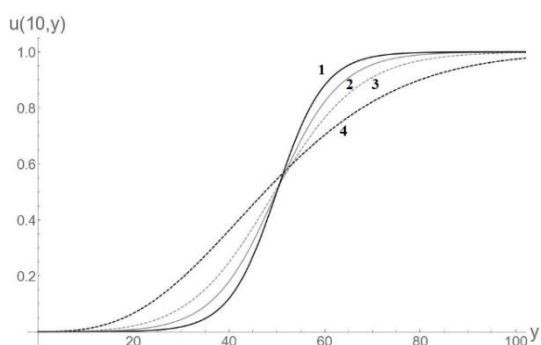


Figura 1. Proyección de curvas solución caso $a+b$ cte y $d=0$. 1) $a=0, b=0.2$ Bohart Adam; 2) $a=0.05, b=0.15$; 3) $a=0.1, b=0.1$; 4) $a=0.2, b=0$ Alzenius.

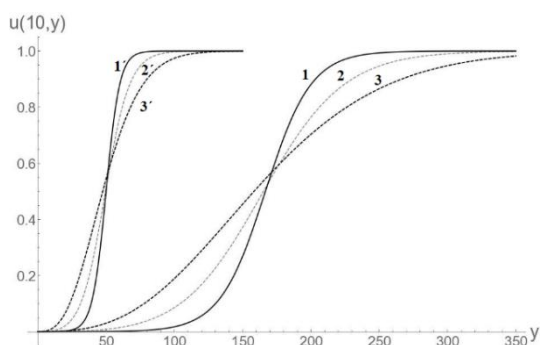


Figura 2. Proyección curvas solución $a+b$ cte y $d=0$. 1) $a=0, b=0.2$ Bohart Adam; 2) $a=0.05, b=0.15$; 3) $a=0.2, b=0$ Alzenius. 1) $a=0$ y $b=0.06$ Bohart Adam 2) $a=0.03$ y $b=0.03$; 3) $a=0.06$ y $b=0$ Alzenius

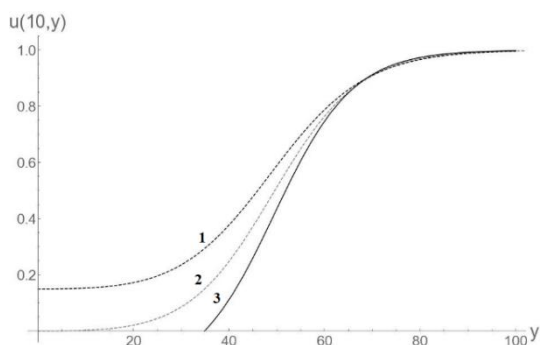


Figura 3. Proyección curvas solución en función del parámetro independiente d . 1) $d>0$, 2) $d=0$ y 3) $d<0$

Los perfiles de las curvas solución (Ec 5) pueden relacionarse con las isotermas de adsorción en batch. La isoterma teórica asociada al modelo corresponde a las concentraciones de equilibrio que se obtienen al igualar $\partial v/\partial y = \partial q/\partial t = 0$ en la ecuación (Ec 4):

$$v = \frac{u - d}{bu + a}$$

El caso $k_{(q)} = a = 0$, corresponde a una isoterma rectangular en dónde la concentración de equilibrio no depende de la concentración en la solución y es el caso más favorable de adsorción como se evidencia en el perfil empinado de la curva solución (Fig. 1 y Fig. 4, Curva 1 - Caso Bohart-Adams). Por el contrario, el caso $k_{(cq)} = b = 0$ corresponde a una isoterma lineal y es el caso menos favorable de adsorción (Figura 1 y Figura 4, curva 4 - Caso Alzenius).

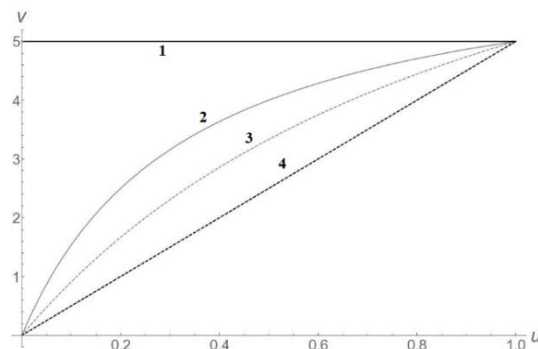


Figura 4. Isotermas de adsorción batch teóricas en las variables u, v . Los colores y numeración se corresponden a la figura 1: 1) $a=0, b=0.2$ Isoterma rectangular asociada a Bohart Adams; 2) $a=0.05, b=0.15$ isotermas tipo Langmuir; 3) $a=0.1, b=0.1$ Isotermas tipo Langmuir; 4) $a=0.2, b=0$. Isoterma lineal asociada a Alzenius

Observemos que cuando la concentración inicial es grande $a=k_q/c_0$ tiende a 0 y la curva solución se aproximará a un modelo exponencial donde la concentración de equilibrio tiende a la concentración máxima que puede alcanzar el adsorbente $q_{\max}=1/k_{(cq)}$.

Validación de la solución general a través de curvas experimentales

Para validar la consistencia de la solución general $u(x,y)$ se proyectaron 3 curvas de ruptura para la misma concentración inicial pero distinta altura y caudal lineal, las curvas proyectadas se compararon con las curvas experimentales observadas por Dima *et al.*, 2020 (Figura 5).

En base a las isotermas de adsorción experimentales en sistemas batch obtenidos por Dima *et al.*, 2015 se estimaron los parámetros: $k_{(cq)} = 0.004$ y $k_{(q)} = 0.021$. Luego se fijaron los parámetros $k = 0.07 \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ y $\rho = 81 \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ de forma tal que la curva proyectada muestre un ajuste aceptable a la una curva de ruptura experimental con concentración inicial $c_0 = 90 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, altura $h = 2 \text{cm}$ y caudal lineal $v = 0.95 \text{cm} \cdot \text{min}^{-1}$ (Figura 5A).

Se observó que los valores de k y ρ se encuentran dentro del rango esperable para las condiciones

experimentales analizadas. Estos mismos valores se utilizaron para proyectar otras curvas ruptura a diferente altura de lecho y caudal de entrada (Figura 5 B, C). Si bien el ajuste no es del todo consistente, las curvas teóricas aproximan el rango donde empieza a elevarse el perfil de la curva, es decir donde aumenta la concentración de Cr(VI) a la salida de la columna.

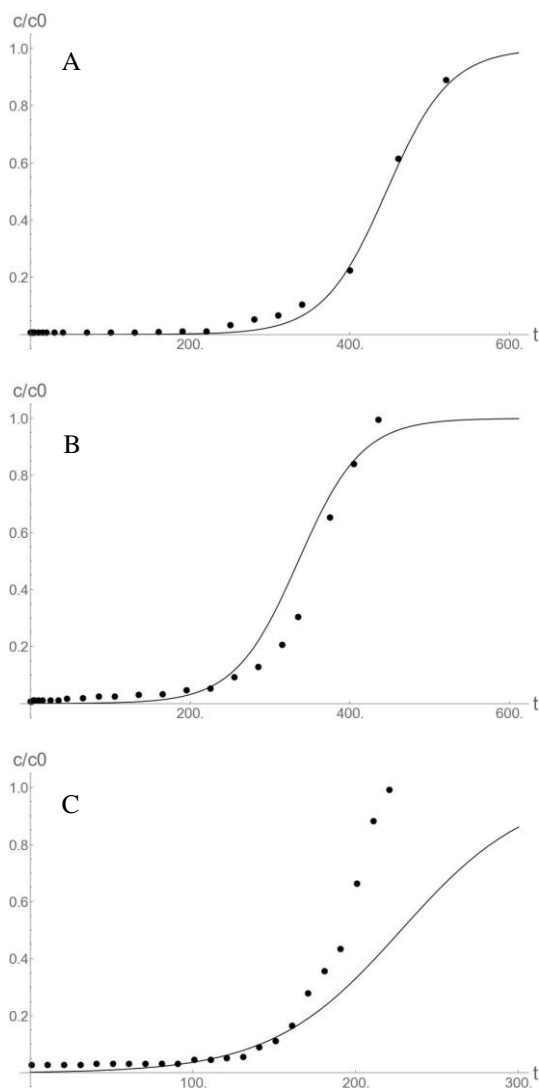


Figura 5. Proyección de curvas de ruptura teóricas (líneas llena) con observaciones de curvas de ruptura experimentales (línea punteada). Condiciones:
 A) $c_0=90\text{mg.l}^{-1}$, $h=2\text{cm}$ y $v=0.95\text{cm.min}^{-1}$,
 B) $c_0=90\text{mg.l}^{-1}$, $h=1.5\text{cm}$ y $v=0.95\text{cm.min}^{-1}$,
 C) $c_0=90\text{mg.l}^{-1}$, $h=1.5\text{cm}$ y $v=1.85\text{cm.min}^{-1}$

4. Conclusiones

Se propuso una generalización de la ecuación de intercambio que describe la cinética de adsorción en una columna de lecho fijo agregando un parámetro independiente. Se resolvió el correspondiente sistema utilizando Transformada

de Laplace. Se analizaron las soluciones encontradas y se compararon con las existentes en la bibliografía. Se relacionaron los parámetros de la solución general con las isotermas de adsorción en experimentos por lote. Por último, se validó la solución encontrada con curvas de ruptura experimentales. El método aplicado de la Transformada de Laplace resultó adecuado para resolver el problema y podría aplicarse también a otras formulaciones de la ecuación de intercambio. La solución teórica encontrada resultó satisfactoria para describir el comportamiento de las curvas de ruptura, particularmente en el rango donde empieza a elevarse el perfil de la curva, es decir donde aumenta la concentración del Cr(VI) a la salida de la columna.

5. Referencias

Anzelius, A. (1926). *Über Erwärmung vermittelt durchstromender Median*. Z. angew. Math. Mech. 6, 291-294.

Bohart, G.S.; Adams, E.Q. (1920). *Some aspects of the behavior of charcoal with respect to chlorine*. Journal of the American Chemical Society 42 (3): 523-44.

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): 1006-12.

Chu, K.H. (2020). *Breakthrough Curve Analysis by Simplistic Models of Fixed Bed Adsorption: In Defense of the Century-Old Bohart-Adams Model*. Chemical Engineering Journal 380: 122513.

Dima, J.B.; Ferrari, M.; Zaritzky, N. (2020). *Mathematical Modeling of Fixed-Bed Columns Adsorption: Hexavalent Chromium onto Chitosan Flakes*. Industrial & Engineering Chemistry Research 59 (34): 15378-86.

Dima, J.B.; Sequeiros, C.; Zaritzky, N. (2015). *Hexavalent Chromium Removal in Contaminated Water Using Reticulated Chitosan Micro/Nanoparticles from Seafood Processing Wastes*. Chemosphere 141: 100-111.

Goldstein, S. (1953). *On the mathematics of exchange processes in fixed columns I. Mathematical solutions and asymptotic expansions*. Proceedings of the Royal Society of London. Series A. 219 (1137): 151-71.

Goldstein, S. (1953)a. *On the mathematics of exchange processes in fixed columns. II. The equilibrium theory as the limit of the kinetic theory*. Proceedings of the Royal Society of London. Series A. 219 (1137): 171-85.

Hiester, N.K.; Vermeulen, T. (1952). *Saturation performance of ion-exchange and adsorption columns*. Chem. Engng Progr. 48, 505-516.

Thomas, H.C. (1944). *Heterogeneous ion exchange in a flowing system*. Journal of the American Chemical Society 66 (10): 1664-66.

Xu, Z.; Cai, J.G.; Pan, B.C. (2013). *Mathematically modeling fixed-bed adsorption in aqueous systems*. J Zhejiang Univ- SC A, 14(3), 155-176 .

Apéndice

Observaciones sobre los cálculos para la deducción de la solución.

A partir del sistema dado en la Ec (4) se define la función:

$$F(x, y) = \exp \{b[\psi(x, y) + x - y - 1]\}$$

dónde $u = \psi_y$, $v = -\psi_x$. Resulta entonces que $u = 1 + F_y/(bF)$ y la función F satisface:

$$F_{xy} + (a + b)F_x + (1 - b)F_y - b(a - 1 + b + d)F = 0$$

con las condiciones $F(x, 0) = e^{bx}$ cuando $x \geq 0$, $F(0, y) = 1$ cuando $y \geq 0$. Aplicando la transformada de Laplace:

$$\bar{F} = \mathcal{L}(F(x, y), y \rightarrow p)$$

Obtenemos una ecuación ordinaria:

$$\bar{F}_x p - F_x(x, 0) + (a + b)\bar{F}_x + (1 - b)(\bar{F} p - F(x, 0)) - b(a - 1 + b + d)\bar{F} = 0$$

con la condición $\bar{F}(0, p) = 1/p$, cuya solución es conocida. Lo que resta entonces para obtener $u(x, y)$ es anti transformar \bar{F} . Para esto se utiliza la transformada de la función J :

$$\mathcal{L}(J(z, y)) = \frac{1}{p} \exp\left(\frac{-pz}{p+1}\right)$$

además de las fórmulas conocidas (las usuales de la transformada de Laplace).