

Estudios de cinética y de equilibrio para la eliminación de compuestos fenólicos mediante una nueva resina no iónica

M.D. Víctor-Ortega*, J.M. Ochando-Pulido, A. Martínez-Férez

¹Departamento de Ingeniería Química. Universidad de Granada. Avda. Fuentenueva, s/n – Granada
mdvictor@ugr.es

Resumen

Existen compuestos fenólicos en las aguas residuales de almazara, refinerías de petróleo, industrias de plásticos, cuero, pintura, farmacéutica y de acero.

La eliminación eficiente de los fenoles de las aguas residuales ha adquirido últimamente un gran interés desde el punto de vista medioambiental debido a elevada toxicidad de estos compuestos, incluso a bajas concentraciones.

En este trabajo de investigación, se ha estudiado la eliminación de fenoles usando Amberlite XAD 4, un polímero reticulado no iónico.

Se investigó la influencia de la concentración de los compuestos fenólicos en la corriente de alimentación, así como el efecto del tiempo de recirculación.

Los datos experimentales de equilibrio fueron ajustados a las ecuaciones de las isothermas de Langmuir, Freundlich y Temkin.

Se observó que la isoterma de Langmuir era la que proporcionaba el mejor ajuste ($R^2 = 0,99$).

Por otro lado, para estudiar la cinética de adsorción se compararon los datos experimentales con los modelos cinéticos de primer orden, de segundo orden y de difusión intrapartícula.

El modelo que mejor ajustaba los datos experimentales era el de segundo orden ya que los coeficientes de correlación fueron los más altos ($R^2 = 1$) y además los valores de los errores los más bajos (<5%).

Palabras Clave: isothermas, cinética, resina no iónica, compuestos fenólicos, agua residual.

Introducción

Los fenoles son contaminantes que presenten alta toxicidad, refractariedad, así como persistencia y acumulación en el medio ambiente y, por tanto, su eliminación es un asunto primordial para la protección del medio ambiente.

Los compuestos fenólicos aparecen en las aguas residuales de almazara, refinerías de petróleo, industrias de fabricación de plásticos, cuero, pintura, industria farmacéutica y las industrias del acero (Carmona et al., 2006).

Teniendo en cuenta la gran prevalencia de los compuestos fenólicos en los diferentes tipos de aguas residuales, junto con su toxicidad para los seres vivos, incluso a bajas concentraciones, y en el marco de las regulaciones ambientales actuales, estos compuestos deben ser eliminados antes del vertido de las aguas residuales (Jain et al., 2004).

Se han propuesto diferentes métodos para la eliminación de compuestos fenólicos de aguas contaminadas, incluyendo oxidación química, coagulación química, extracción con disolventes, tecnología de membrana, adsorción e intercambio iónico (IO) (Víctor-Ortega et al., 2016).

En este sentido, la tecnología de adsorción se aplica ampliamente en la actualidad para la eliminación de microcontaminantes orgánicos a partir de soluciones acuosas. Concretamente, en las últimas dos décadas, los adsorbentes poliméricos se han convertido en una opción muy prometedora para la eliminación eficaz de contaminantes aromáticos (Caetano et al., 2009).

En el presente trabajo, una resina no iónica (Amberlite IRA-67) fue evaluada para eliminar fenoles presentes en una solución acuosa. El comportamiento en el equilibrio de este contaminante ha sido descrito por las isothermas de Langmuir, Freundlich y Temkin.

Además, la cinética de los datos experimentales se han analizado utilizando los modelos de pseudo-primer orden, de pseudo-segundo orden de difusión intrapartícula.

Materiales y Métodos

Los estudios de equilibrio y cinética se llevaron a cabo en modo semicontinuo. Para ello, se utilizó la resina Amberlite XAD 4, una resina no iónica (suministrada por Sigma Aldrich).

Sus principales características físico-químicas están descritas en la Tabla 1.

Propiedades	Amberlite XAD 4
Tipo	No iónica
Matriz	Polímero aromático
Capacidad de retención de humedad	54 a 60 %
Tamaño de partícula, mm	0.49-0.69
Rango de pH	0-14

Tabla 1. Propiedades físico-químicas de Amberlite XAD 4

Las disoluciones modelo a diferentes concentraciones fueron preparadas disolviendo fenol de grado reactivo (suministrado por Panreac) en agua doblemente destilada.

El equipo utilizado (MionTec) estaba formado por una columna llena con la mencionada resina, de dimensiones 540 mm de altura x 46 mm de diámetro interno.

Las disoluciones eran alimentadas mediante una bomba peristáltica (Ecoline VC-380).

En la Figura 1 se muestra un esquema del equipo utilizado.

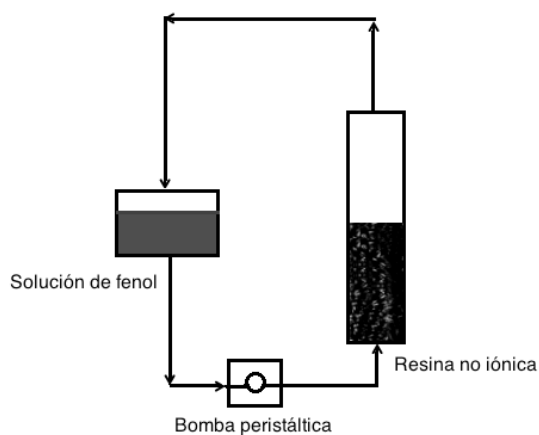


Figura 1. Esquema del equipo utilizado en los experimentos

Por otra parte, los estudios de isotermas de adsorción se realizaron con concentraciones iniciales de fenol en el rango 1 mg L^{-1} - 200 mg L^{-1} .

Los datos obtenidos se ajustaron a los siguientes modelos de isotermas: de Langmuir, Freundlich y Temkin.

Por otra parte, para la determinación de la cinética a diferentes concentraciones, los datos fueron ajustados a los siguientes modelos: modelo cinético de primer orden, modelo cinético de segundo orden y modelo de difusión intrapartícula.

Finalmente, la concentración de fenol se midió con un espectrofotómetro (Thermo Fisher Scientific) a 475 nm, (Standard German methods ISO 8466-1 and DIN 38402 A51) (Greenberg et al., 1992).

Resultados y Discusión

Isotermas de adsorción

La descripción del equilibrio en el sistema de adsorción se hace generalmente por isotermas de equilibrio, que representan la distribución del soluto adsorbido en la resina ($Fenol_{adsorbido}$) y el soluto libre en la fase de fluido ($Fenol_{solución}$), en equilibrio.

Para describir los datos de equilibrio, se emplearon las formas lineales de las ecuaciones de Langmuir, Freundlich y Temkin. El ajuste de cada ecuación teórica a los datos experimentales fue evaluado a través de los coeficientes de correlación (R^2).

La capacidad de adsorción de la resina seleccionada se evaluó como una función de la concentración de fenol, mediante la determinación de su capacidad q_e (mg de contaminante / g de adsorbente).

En la Tabla 2 se muestran los valores de los parámetros específicos para cada isoterma de adsorción así como el ajuste de dichos modelos. Considerando estos datos, el modelo que mejor se ajusta a los datos experimentales, presentando mayor ajuste, es el de la isoterma de Langmuir.

$q_{m,exp}$	Langmuir model			Freundlich model			Temkin model		
	K_L	q_m	R^2	K_f	n	R^2	A	B	R^2
2.5	0.028	3.1	0.99	0.29	1.3	0.92	0.61	1.4	0.94

Tabla 2. Parámetros de las isotermas de adsorción de Langmuir, Freundlich y Temkin para la adsorción de fenol en Amberlite XAD 4

Cinética de adsorción

Con el fin de evaluar los parámetros cinéticos, los datos experimentales obtenidos a varias concentraciones iniciales fenoles se ajustaron a diferentes modelos cinéticos.

Los modelos utilizados fueron: modelo cinético de pseudo primer orden, modelo cinético de pseudo-segundo orden y el modelo de difusión intrapartícula.

El ajuste de estos modelos cinéticos se determinó midiendo los coeficientes de determinación (R^2) y la suma de los cuadrados de los errores (SSE). El SSE se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$SSE = (q_{e,exp} - q_{e,cal})^2$$

En la Tabla 3 y Tabla 4 se muestran los valores de los parámetros específicos para cada modelo cinético así como el ajuste y los errores de dichos modelos.

Los resultados obtenidos demostraron que, aunque los coeficientes de correlación del modelo de segundo orden fueron los más altos ($R^2 = 1$) y además los valores de los errores fueron los más bajos (<5%) para este modelo, la cinética de absorción de fenoles puede también describirse satisfactoriamente mediante el modelo de difusión entre partículas.

[Fenol]	Cinética de primer orden					Cinética de Segundo orden			
	$q_{e,exp}$	$q_{e,cal}$	k_1	R^2	SSE	$q_{e,cal}$	k_2	R^2	SSE
1	0.094	0.054	0.072	0.997	0.00041	0.10	2.3	0.999	0.0098
20	1.7	0.87	0.073	0.991	0.071	1.75	0.16	0.999	0.083
100	6.1	4.3	0.074	0.996	0.41	6.7	0.025	0.999	0.41
200	6.3	3.7	0.056	0.994	0.19	6.8	0.025	0.999	0.33

* Unidades: K_L ($L\ mg^{-1}$); q_m ($mg\ g^{-1}$); K_f ($L\ mg^{-1}$); A ($L\ g^{-1}$); B ($J\ mol^{-1}$)

Tabla 3. Parámetros cinéticos de los modelos de primer y segundo orden para la adsorción de fenol en Amberlite XAD 4

[Fenol]	k_{1d} ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$)	R^2	k_{2d} ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$)	R^2
1	0.011	1.0	0.0033	0.89
20	0.19	1.0	0.048	0.96
100	0.69	0.95	0.20	0.88
200	0.86	0.96	0.24	0.93

Tabla 4. Parámetros cinéticos del modelo de difusión intrapartícula para la adsorción de fenol en Amberlite XAD 4

Conclusiones

Los resultados demostraron que los porcentajes de eliminación de fenoles disminuyeron considerablemente a medida que aumentaba la concentración inicial.

Los datos de equilibrio experimentales fueron ajustados a las isothermas de Langmuir, Freundlich y Temkin y se observó que la isoterma de Langmuir era la que proporcionaba el mejor ajuste ($R^2 = 0,99$).

Por otra parte, se llevaron a cabo estudios cinéticos basados en los modelos de pseudo-primero orden, pseudo-segundo orden y los modelos de difusión entre partículas.

Los resultados mostraron que, aunque los coeficientes de correlación del modelo de segundo orden fueron los más altos ($R^2 = 1$) y además los valores de los errores fueron los más bajos (<5%) para este modelo, la cinética de absorción de fenoles puede también describirse satisfactoriamente mediante el modelo de difusión entre partículas.

Agradecimientos

Se agradece al Ministerio de Economía y Competitividad y a la Universidad de Granada.

Referencias

- Caetano M., Valderrama C., Farran A., Cortina J.L. (2009). Phenol removal from aqueous solution by adsorption and ion Exchange mechanisms onto polymeric resins. *J. Colloid. Interface Sci.* 338, 402-409.
- Carmona M., De Lucas A., Valverde J.L., Velasco B., Rodríguez J.F. (2006). Combined adsorption and ion exchange equilibrium of phenol on Amberlite IRA-420. *Chem. Eng. J.* 117, 155-160.
- Greenberg A.E., Clesceri L.S., Eaton A.D. (1992). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, APHA/AWWA/WEF, 16th ed., Washington DC. Cabs.
- Jain A.K., Gupta V.K., Jain S. (2004). Removal of Chlorophenols Using Industrial Wastes. *Environ. Sci. Technol.* 38, 1195-1200.
- Victor-Ortega M.D., Ochando-Pulido J.M., Martínez-Férez A. (2016). Phenols removal from industrial effluents through novel polymeric resins: Kinetics and equilibrium studies. *Separation and Purification Technology* 160, 136-144