

REMOCIÓN DE UN COLORANTE DE LOS EFLUENTES
DE LA INDUSTRIA TEXTIL MEDIANTE
ADSORCIÓN EN UNA ZEOLITA NATURAL

Tesis que presenta
I.Q. Gamaliel Che Galicia
Para obtener el grado de
Maestro en Ciencias (Ingeniería Química)

Universidad Autónoma Metropolitana

Unidad Iztapalapa



**Remoción de un Colorante de los Efluentes de la Industria
Textil Mediante Adsorción en una Zeolita Natural**

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO EN
CIENCIAS (INGENIERÍA QUÍMICA)

Presenta:

I.Q. Gamaliel Che Galicia

Asesores:

Dr. Richard S. Ruiz Martínez

Dr. Carlos Martínez Vera

México D.F. Marzo 2011

Agradecimientos

En primer lugar quisiera expresar mi más profundo agradecimiento a los directores de este trabajo de investigación, al Dr. Richard S. Ruiz Martínez y al Dr. Carlos Martínez Vera, por las enseñanzas, estímulos y ayudas con las que me alentaron en todo momento.

También un especial agradecimiento al Dr. Carlos O. Castillo Araiza por el tiempo que dedico a este proyecto, por sus valiosas observaciones y sobre todo por su amistad. Al M.I.Q. Esiquio Ortiz Muñoz, por sus acertados comentarios que ayudaron el mejoramiento de mi trabajo y por el reconocimiento del mismo. Al Dr. Miguel Ángel Hernández Espinosa por facilitar la zeolita empleada en este trabajo.

A mi padre y a mis dos madres quienes me transmitieron la ética y el rigor que guían mi transitar por la vida. A mis dos hermanos y hermana por su apoyo incondicional y gran cariño.

A la familia Che Flores, que me ha apoyado para realizar los estudios que deseaba y seguir el camino que he ido trazando a lo largo de mi vida.

A mis queridos amigos y colegas, Andrés, Oscar, Israel, Dagoberto, Alfonso, Miguel y Joaquín que han estado conmigo y que en algún momento me han animado y se han interesado por mi trabajo.

Quiero dedicar un profundo sentimiento de gratitud y respeto a mi esposa Helena, porque ha visto crecer este trabajo desde su inicio, lo ha vivido y compartido con casi tanta intensidad como yo mismo. Porque su presencia a mi lado ha sido el apoyo que nunca me ha faltado y que me ha permitido llegar hasta aquí.

A Dios por la vida y la fuerza que me dio durante todo este proyecto.

Y, por último, al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por su apoyo con la beca No. 221800 que permitió la realización de este trabajo de investigación y la obtención del grado de Maestro en Ciencias.

— Gamaliel Che Galicia

Resumen

En este proyecto de investigación se estudió la remoción del colorante Rodamina B de una solución acuosa por adsorción en un tanque agitado y en una columna de lecho empacado utilizando un adsorbente de bajo costo. Se utilizó como adsorbente de bajo costo una zeolita natural para determinar la capacidad de adsorción. Se determinaron las propiedades fisicoquímicas de la zeolita natural utilizando técnicas de caracterización tales como fisisorción de nitrógeno y la difracción de rayos X. En el sistema de tanque agitado se investigó la influencia de la velocidad de agitación (0 - 200 rpm), del pH de la solución (3 - 12), de la temperatura (20 - 50 °C), de la dosis adsorbente (1.0 - 5.0 g), del tamaño de partícula (1.0 - 2.5 mm) y de la concentración inicial del colorante (10 - 100 mg L⁻¹) sobre el proceso de adsorción. Los datos de las isothermas de adsorción se analizaron utilizando los modelos de Langmuir y Freundlich y se encontró que el modelo de Freundlich es el que se ajusta mejor a los datos experimentales. También se estudió la cinética de adsorción a diferentes condiciones de operación utilizando ecuaciones de pseudo primer-orden y pseudo-segundo orden para analizar los datos experimentales y se constató que la ecuación cinética de pseudo-segundo orden describió muy bien los datos de adsorción del colorante sobre la zeolita natural. Los estudios cinéticos de adsorción en el tanque agitado también se emplearon para determinar el coeficiente de difusión D_{eff} mediante un modelo matemático. Posteriormente, se llevó a cabo el desarrollo del modelo matemático de un lecho empacado, para lo que se analizaron las distintas etapas en el proceso de transferencia de materia, así como sus consecuentes resistencias, y se obtuvieron los parámetros correspondientes. El modelo matemático, ampliamente utilizado en la bibliografía relacionada, incluye la resistencia a la transferencia de materia ubicada en la película líquida. El parámetro empleado para caracterizar esta resistencia se obtuvo a partir de una correlación. Finalmente, utilizando el modelo y los parámetros obtenidos en las etapas anteriores se simuló el proceso de adsorción de colorante para predecir las curvas de ruptura en un lecho empacado a escala industrial donde se estudió el efecto de la concentración inicial de colorante, la velocidad de flujo, el tamaño del lecho y el tamaño de partícula en una columna de lecho empacado.

ÍNDICE GENERAL

Índice General	I
Índice de Tablas	IV
Índice de Figuras	VII
Introducción	1
1. Revisión Bibliográfica	5
1.1. Colorantes	5
1.1.1. Clasificación de los Colorantes	7
1.2. Tratamiento de efluentes	9
1.2.1. Métodos Biológicos	10
1.2.2. Métodos Químicos	12
1.2.3. Métodos Físicos	12
1.3. Adsorción	13
1.4. Equilibrio de Adsorción	15
1.4.1. Isoterma Lineal	16
1.4.2. Isoterma de Freundlich	16
1.4.3. Isoterma de Langmuir	17
1.5. Cinética de Adsorción	18
1.5.1. Modelo de pseudo primer orden	19
1.5.2. Modelo cinético de pseudo segundo orden.	19

1.6. Zeolitas	20
Objetivos	23
2. Modelo matemático	25
2.1. Modelos Matemáticos	25
2.2. Adsorción en Tanque Agitado	26
2.3. Adsorción en un Lecho Empacado	29
3. Métodos Experimentales	33
3.1. Materiales	33
3.1.1. Adsorbente	33
3.1.2. Adsorbato	33
3.2. Preparación del adsorbente y soluciones	35
3.3. Técnicas de análisis	35
3.3.1. Espectroscopia de absorción UV-VIS	35
3.3.2. Selección de longitud de onda de mayor absorción	36
3.3.3. Determinación de la concentración	36
3.4. Isotherma de adsorción	36
3.4.1. Descripción general del equipo	36
3.4.2. Desarrollo experimental	38
3.5. Adsorción en tanque agitado	40
3.5.1. Descripción general del equipo	40
3.5.2. Desarrollo experimental	42
3.6. Caracterización del adsorbente	44
3.6.1. Fisisorción de nitrógeno	44
3.6.2. Difracción de rayos X	44
4. Resultados y Discusiones	45
4.1. Caracterización de la zeolita	45
4.1.1. Fisisorción de nitrógeno	45
4.1.2. Difracción de rayos X	47
4.2. Equilibrio de Adsorción	48
4.3. Ajuste de los resultados a modelos de isothermas	49
4.4. Estudios de adsorción en tanque agitado	52

4.4.1. Efecto de la velocidad de agitación	53
4.4.2. Efecto de la concentración	55
4.4.3. Efecto de la temperatura	56
4.4.4. Efecto de la dosis del adsorbente	57
4.4.5. Efecto del tamaño de partícula	58
4.4.6. Efecto del pH de la solución	59
4.5. Modelos cinéticos de adsorción	61
4.5.1. Cinética de pseudo primer orden	61
4.5.2. Cinética de pseudo segundo orden	62
4.6. Modelado matemático	65
4.6.1. Adsorción en tanque agitado	65
4.6.2. Adsorción en lecho empacado	70
Conclusiones	81
Nomenclatura	83
Bibliografía	96
A. Deducción de modelos matematicos	A1
A.1. Balance de materia en la partícula	A1
A.2. Balance de masa en lecho empacado	A4
B. Fisorción de nitrógeno	B1
B.1. Área superficial	B1
B.2. Tamaño de poro	B2
C. Solución numérica de los modelos	C1
C.1. Modelo de adsorción en tanque agitado	C1
C.2. Modelo de adsorción en lecho empacado	C3
C.2.1. Forma de la ecuación diferencial	C6
C.2.2. Geometría	C6
C.2.3. Definición del problema en COMSOL Multiphysics	C7
D. Obtención de los parámetros asociados al modelo	D1
D.1. Difusividad Molecular	D1

Índice General

D.2. Coeficiente de transferencia de masa en la fase líquida	D3
D.3. Coeficiente de dispersión axial	D4
D.4. Porosidad del lecho	D4
E. Figuras	E1

ÍNDICE DE TABLAS

1.1. Clasificación de colorantes y estructura química	8
3.1. Propiedades del colorante Rodamina B	34
4.1. Resultados de la adsorción de nitrógeno	47
4.2. Parámetros de ajuste de la isoterma de Freundlich.	50
4.3. Parámetros de ajuste de la isoterma de Langmuir.	50
4.4. Condiciones de operación para los experimentos cinéticos	53
4.5. Constantes cinéticas de pseudo primer orden	62
4.6. Constantes cinéticas de pseudo segundo orden	63
4.7. Condiciones experimentales de las curvas de decaimiento de la concentración para la adsorción de colorante RB en zeolita. Parámetros del modelo difusional.	65
4.8. Valores del factor de frecuencia y de la energía de activación para el coeficiente de difusión	69
4.9. Caída de presión calculada en la columna de lecho empacado.	80
C.1. Parámetros definidos en COMSOL Multiphysics	C7
D.1. Difusividad molecular del colorante a diferentes temperaturas	D2

ÍNDICE DE FIGURAS

1.1. Métodos principales para la remoción de colorantes.	11
3.1. Estructura química del colorante Rodamina B. (a) Forma cationica; (b) Estructura en tres dimensiones.	34
3.2. Experimentos de equilibrio	37
3.3. Esquema para un proceso de adsorción en lote.	39
3.4. Adsorbedor de lote de canastillas rotatorias	41
4.1. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ a -196 °C.	46
4.2. Difractograma de rayos X (DRX) de la zeolita natural.	47
4.3. Isotermas de adsorción del colorante Rodamina B a diferentes temperaturas.	48
4.4. Ajuste de los datos experimentales a las isotermas de Freundlich y Langmuir a 20 °C	50
4.5. Ajuste de los datos experimentales a las isotermas de Freundlich y Langmuir a 35 °C	51
4.6. Ajuste de los datos experimentales a las isotermas de Freundlich y Langmuir a 50 °C	51
4.7. Efecto de la velocidad de agitación	54
4.8. Efecto de la concentración inicial	55
4.9. Efecto de la temperatura	56
4.10. Efecto de la dosis del adsorbente	58
4.11. Efecto del tamaño de partícula	59
4.12. Efecto del pH de la solución	60

Índice de Figuras

4.13. Efecto de la masa del colorante adsorbido en el equilibrio, q_e , sobre la constante de velocidad k_2	64
4.14. Efecto de la masa del colorante sobre las curvas de decaimiento de la concentración del colorante. Las líneas representan las predicciones del modelo difusional. Exp. Nos. 4, 6 y 7.	66
4.15. Efecto del diametro de partícula sobre las curvas de decaimiento de la concentración del colorante RB. Las líneas representan las predicciones del modelo difusional. Exp. Nos. 4 y 12.	67
4.16. Efecto de la temperatura sobre las curvas de decaimiento de la concentración del colorante RB. Las líneas representan las predicciones del modelo difusional. Exp. Nos. 4, 8 y 9.	68
4.17. Efecto de la temperatura sobre el D_{eff} . La línea representa la Ec.4.1. . . .	70
4.18. Factor de efectividad (η) como función del módulo de Thiele (ϕ) para una partícula isotérmica.	72
4.19. Efecto de la velocidad sobre las curvas de ruptura. Sim. No. 1 - 4.	74
4.20. Efecto de la velocidad sobre las curvas de ruptura. Sim. No. 1 y 4.	75
4.21. Efecto de la concentración sobre las curvas de ruptura. Sim. No. 3, 5 - 7. .	76
4.22. Efecto de la altura del lecho sobre las curvas de ruptura. Sim. No. 3, 8 - 10.	77
4.23. Efecto de la temperatura sobre las curvas de ruptura. Sim. No. 3, 11 y 12.	78
4.24. Efecto del tamaño de partícula. Sim. No. 3, 13 y 14.	79
A.1. Balance de masa en la partícula	A2
A.2. Flujo a través de un tubo circular donde se muestra el anillo sobre el cual se realizó el balance de materia	A5
C.1. Representación del lecho empacado en el entorno COMSOL Multphysics.	C7
E.1. Isotermas de Freundlich para la adsorción de colorante Rodamina B sobre zeolita natural a diferentes temperaturas.	E2
E.2. Isotermas de Langmuir para la adsorción de colorante Rodamina B sobre zeolita natural a diferentes temperaturas.	E2
E.3. Cinética de pseudo primer orden para diferentes velocidades de agitación.	E3
E.4. Cinética de pseudo primer orden para diferentes concentraciones.	E3
E.5. Cinética de pseudo primer orden para diferentes temperaturas.	E4
E.6. Cinética de pseudo primer orden para diferentes dosis de adsorbente. . . .	E4

E.7. Cinética de pseudo primer orden para diferentes tamaños de partícula. . .	E5
E.8. Cinética de pseudo primer orden para diferentes pH de solución.	E5
E.9. Cinética de pseudo segundo orden para diferentes velocidades de agitación.	E6
E.10. Cinética de pseudo segundo orden para diferentes concentraciones.	E6
E.11. Cinética de pseudo segundo orden para diferentes temperaturas.	E7
E.12. Cinética de pseudo segundo orden para diferentes dosis de adsorbente. . .	E7
E.13. Cinética de pseudo segundo orden para diferentes tamaños de partícula. .	E8
E.14. Cinética de pseudo segundo orden para diferentes pH de solución.	E8
E.15. Efecto de la dosis del adsorbente sobre las curvas de decaimiento de la concentración del colorante RB. Las líneas representan las predicciones del modelo difusional. Exp. No. 4, 10-11.	E9
E.16. Efecto del pH de la solución sobre las curvas de decaimiento de la concentración del colorante RB. Las líneas representan las predicciones del modelo difusional. Exp. No. 13 - 16.	E9

INTRODUCCIÓN

Cada aspecto de la actividad humana está vinculado con el ambiente natural, y cada vez nos damos cuenta de que esta interacción afecta más nuestro medio ambiente todos los días. El rápido desarrollo de tecnología, especialmente a finales del siglo XX, ha incrementado la habilidad de producir beneficios económicos. Por otra parte, este desarrollo ha ocasionado efectos secundarios, como la contaminación ambiental.

Para mantener un balance entre el desarrollo tecnológico y los principales componentes del ambiente humano, es necesario desarrollar e implementar tecnologías apropiadas que mejoren el ambiente (Bolto *y col.*, 1984). Los cambios climáticos no solo afectan la salud humana, sino también la conservación de la flora y fauna. Solo unos cuantos compuestos químicos son considerados de beneficio para la salud humana, la mayoría de estos son dañinos. Estos compuestos juegan un papel importante en muchos sectores como la agricultura, la industria, los medios de transporte y la salud, y es por eso que estamos obligados a incrementar esfuerzos dirigidos hacia la protección del medio ambiente (Shintani, 1999).

El agua es uno de los componentes más importantes de nuestro planeta. Hoy en día, el agua se ha vuelto más escasa, debido a que nuestras demandas de agua cada vez son mayores. Este problema se ha relacionado con los niveles elevados de contaminantes, los cuales han ocasionado un gran deterioro de las fuentes de agua natural (ríos, lagos, mares, etc.) creando problemas en la salud humana como alergias, enfermedades de la piel, desorden en el sistema respiratorio, enfermedades del corazón, etc. (Daifullah y Girgis, 2003). Debido a esto, se han hecho esfuerzos para resolver el problema de la contaminación de aguas residuales y ha caído una fuerte presión sobre las industrias

para reducir la emisión de contaminantes en el medio ambiente (Okolo *y col.*, 2000), lo cual, ha ocasionado que se desarrollen una gran variedad de métodos para el control y remoción de contaminantes.

Uno de los mayores problemas de contaminación ambiental son las aguas residuales. Éstas pueden clasificarse de acuerdo a la fuente de donde provienen; doméstica, sanitaria, industrial, pluvial y combinada (Spellman, 2008). Las aguas residuales son cada vez mayores debido al incremento de la población y a la expansión industrial especialmente de los países desarrollados. Las aguas residuales contienen una gran variedad de contaminantes. Estos contaminantes incluyen compuestos orgánicos e inorgánicos que pueden ser peligrosos para el ser humano, animales y plantas (Wang y Peng, 2010; Zollinger, 2003). Todo esto ha provocado una preocupación relacionada al medio ambiente y a la salud pública. Dentro de las aguas residuales, la remoción de colorantes se ha vuelto uno de los mayores problemas en la contaminación de aguas. Esto es ocasionado porque muchas industrias utilizan colorantes para dar color a sus productos, tales como los procesos de industrias textiles, de papel, de plástico, de piel, de cosméticos, de alimentos y farmacéutica. Especialmente, la industria textil la cual consume una gran cantidad de agua y dos terceras partes de los colorantes manufacturados (Doble y Kumar, 2005). Estos colorantes siempre están presentes en los desechos industriales. Los cuales son realizados sintéticamente y poseen una compleja estructura molecular, lo cual los hace difíciles de degradar al ser desechados (Forgacs *y col.*, 2004). La presencia de bajas concentraciones de colorantes en los efluentes es altamente visible, además, algunos colorantes y sus productos de degradación pueden ser tóxicos y carcinogénicos (Wang *y col.*, 2005), por lo tanto, estos son una fuente importante de contaminación de agua y su tratamiento se ha convertido en un problema cada vez mayor.

Algunos colorantes son dañinos para la vida acuática de los ríos donde principalmente son desechados. Como los colorantes reducen la penetración de la luz en el agua ocasionan una disminución en la eficiencia de la fotosíntesis en las plantas acuáticas. De acuerdo con Kadirvelu *y col.* (2003) los colorantes también pueden causar daños severos en el ser humano, tales como disfunción en los riñones, en el sistema reproductivo, en el hígado, en el cerebro y en el sistema nervioso central. El contacto de los trabajadores en la industria textil se relaciona a un alto riesgo de cáncer de vejiga. También el uso de productos de colorante para el cabello está ligado al cáncer de mama. Es por eso que la remoción de colorantes de los efluentes industriales se ha vuelto en un importante

aspecto para la industria textil.

La mayoría de los colorantes son no biodegradables, por lo tanto, los sistemas de tratamiento convencionales no son adecuados para este tipo de efluentes (Gürses *y col.*, 2004). Algunos investigadores se han enfocado en el desarrollo de procesos de tratamiento para los efluentes textiles, se han empleado procesos biológicos, químicos y físicos para la remoción de colorantes tales como floculación, coagulación, biosorción, foto-descomposición, ultrafiltración, agentes oxidantes, procesos de membrana y electroquímicos. Las ventajas y desventajas ya han sido revisadas anteriormente por Robinson *y col.* (2001). Debido a los elevados costos de operación y a la baja eficiencia de remoción de los procesos ya mencionados, las industrias raramente aplican estos tratamientos a sus efluentes.

Se ha encontrado que el proceso de adsorción es un proceso eficiente y económico para la remoción de colorantes (Doğan y Alkan, 2003). También se ha encontrado otra ventaja sobre otras técnicas de tratamiento de aguas debido a su bajo costo inicial y a su simplicidad de diseño y operación (Garg *y col.*, 2004). Los procesos de adsorción se han convertido en un método importante para el tratamiento de efluentes contaminados por su gran variedad de separación y purificación.

Actualmente se usa carbono activado como adsorbente para la remoción de colorantes en los efluentes. Esto está relacionado con su extensa área superficial, su alta capacidad de adsorción, la estructura de sus microporos y su reactividad superficial. Sin embargo, el carbón activado sigue siendo un material caro. Esto ha conducido a la búsqueda de materiales adsorbentes de bajo costo (Gürses *y col.*, 2004).

Dentro de las alternativas de materiales de bajo costo, las zeolitas son económicamente atractivas debido a que son abundantes y son materiales altamente porosos con propiedades fisicoquímicas valiosas, tales como, intercambio iónico, tamiz molecular, catálisis y adsorción. El uso de zeolitas naturales para aplicaciones ambientales está adquiriendo un gran interés debido a sus propiedades y a su fácil preparación y regeneración. Las zeolitas naturales son adsorbentes prometedores para propósitos de purificación del ambiente (Wang y Peng, 2010).

CAPÍTULO 1

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

En este capítulo se revisan los fundamentos e investigaciones previas. Este capítulo se divide en cuatro secciones, en la primera sección se presenta una definición general de los colorantes y de las tecnologías de tratamiento para la eliminación de estos. También se presenta una breve explicación de la teoría del proceso de adsorción en la segunda sección, Mientras tanto, en la sección tres se presenta una revisión de las isotermas de adsorción y de los modelos cinéticos empleados en el proceso de adsorción. Y, finalmente se presenta información sobre las zeolitas naturales como una tecnología alternativa para el tratamiento de aguas residuales.

1.1. Colorantes

La raza humana ha usado colorantes desde hace miles de años (Christie, 2007) y el primero en usarlos se cree que fue el hombre de Neandertal hace 180,000 años. Sin embargo, el primer uso conocido de un colorante orgánico fue mucho después, hace 4000 años, cuando el colorante azul índigo se encontró en una tumba egipcia (Gordon y Gregory, 1983). A finales del siglo XIX, todos los colorantes en su mayoría eran naturales los cuales usaban materias primas como plantas, insectos y moluscos, los cuales eran generalmente preparados en pequeñas escalas. Fue después de 1856 que el descubrimiento histórico de William Henry Perkin (Hunger, 2003; Zollinger, 2003) del primer colorante sintético (Mauvine), permitió que los colorantes sintéticos fueran manufacturados a gran escala.

Los colorantes son sustancias orgánicas fluorescentes o de color intenso que imparten color a una sustancia incolora, o bien, a un sustrato por medio de una absorción selectiva de luz. Sus moléculas están constituidas por tres grupos funcionales, el cromóforo, que es el grupo responsable de la absorción de luz, dándole la propiedad de color a la molécula; los auxocromos, que le dan afinidad por la fibra e intensifican el color; y por último el solubilizador que le da la afinidad a solventes diversos y esta dado por la presencia de iones como $-\text{SO}_3^-\text{Na}^+$, $-\text{NH}_3^+\text{Cl}^-$, $-\text{SO}_2^-\text{NH}_2^+$, $-\text{O}^+\text{Na}^+$.

De los colorantes producidos en el mundo, una gran cantidad son desechados en el ambiente a través de los efluentes, un dos por ciento es descargado directamente a los efluentes por las operaciones de manufactura, y el diez por ciento es descargado por la industrias que consumen colorantes (Forgacs *y col.*, 2004; O'Neill *y col.*, 1999). Desafortunadamente, la cantidad exacta de colorantes producidos en el mundo se desconoce, pero se estima que la producción de colorantes es de 700,000 a 1,000,000 de toneladas por año (Gupta y Suhas, 2009; Robinson *y col.*, 2001), de los cuales una gran proporción se encuentra disuelta o suspendida en el agua cada año. La razón por la cual estos colorantes son utilizados en las industrias, incluyen características como las diferentes tonalidades que pueden proporcionar, así como la gama de brillo que ofrecen, pueden ser utilizados en diferentes métodos de aplicación.

Actualmente existen varios estudios que han evaluado los daños que han provocado los colorantes en el ecosistema y se ha encontrado que los colorantes pueden causar varios problemas en el agua: (i) graves efectos en los organismos vivos dependiendo de la concentración del colorante y del tiempo al que hayan estado expuestos; (ii) debido a que son altamente visibles, una pequeña cantidad de colorante en los efluentes puede causar una coloración anormal en el agua la cual llama tanto la atención del público como de las autoridades (Robinson *y col.*, 2001); (iii) la capacidad de los colorantes para absorber la luz solar que entra en el agua, afecta drásticamente en el crecimiento de bacterias y perturba su actividad biológica (Pearce *y col.*, 2003; Kuo, 1992); (iv) el tratamiento de los colorantes es difícil debido a que cuentan con una estructuras moleculares diferentes y complejas (Forgacs *y col.*, 2004); (v) los colorantes en las aguas residuales experimentan cambios químicos y biológicos, consumen el oxígeno disuelto en el agua y destruyen la vida acuática (Kadirvelu *y col.*, 2003; Ahmed y Ram, 1992); (vi) los colorantes tienen una tendencia a secuestrar iones metálicos, produciendo micro toxicidad para los peces y otros organismos (Garg *y col.*, 2004).

Una de las clases más problemáticas de los colorantes son los colorantes básicos. Estos son la clase más brillante de los colorantes solubles que se utilizan en la industria textil (Inbaraj y Sulochana, 2006), por lo tanto, pueden impartir un notable coloración al agua contaminada. Generalmente, los colorantes básicos tienen propiedades catiónicas debido a las cargas positivas de sus átomos de nitrógeno o azufre. Los colorantes básicos también son llamados así por su afinidad a los materiales textiles básicos con carga negativa (El-Qada *y col.*, 2006). Estos colorantes son clasificados de acuerdo a su constitución química y a sus propiedades de teñido. En la clasificación química se usa el término "colorantes catiónicos" (El-Qada *y col.*, 2008). Esta clase de colorantes se puede aplicar a lana, seda, piel y algodón. De acuerdo con Anliker *y col.* (1998), los colorantes básicos se han clasificado como colorantes tóxicos.

1.1.1. Clasificación de los Colorantes

En el mercado se encuentran aproximadamente 100,000 colorantes que difieren en su composición, propiedades físicas y químicas (Al-Degs *y col.*, 2008; Robinson *y col.*, 2001). La clasificación de los colorantes puede ser de acuerdo a dos principios diferentes (Hunger, 2003; O'Neill *y col.*, 1999): Estructura o composición química y método de aplicación. La primera clasificación la adoptan los químicos prácticos, los cuales utilizan términos como azo, antraquinona y ftalocianina. La segunda clasificación la utilizan los usuarios de colorantes o tecnólogos. Quienes se refieren a estos como reactivos, dispersos, básicos, etc. Frecuentemente, ambas clasificaciones se emplean, por ejemplo, un colorante azo disperso para poliéster y un colorante ftalocianina reactivo para algodón.

La clasificación más apropiada es por su estructura química debido a que posee ventajas. La primera, es fácil identificar a los colorantes pertenecientes a un grupo con propiedades características, por ejemplo, azo colorantes (fuerte, buenas propiedades, costo razonable) y los colorantes antraquinona (débiles, costosos). Segundo, existe un número razonable de grupos químicos (cerca de una docena). Y lo más importante, es la clasificación más usada tanto por el químico práctico como por el tecnólogo. La clasificación por método de aplicación es la que adopta el Colour Index. Porque las fibras textiles más importantes son el algodón y el poliéster, y los colorantes más importantes son aquellos que se usan para teñir estas dos fibras, incluyendo las mezclas de algodón-poliéster. La clasificación de los colorantes de acuerdo a su método de aplicación se resume en la Tabla 1.1. La cual muestra los sustratos principales, los métodos

Capítulo 1. Revisión Bibliográfica

de aplicación y estructura química para cada clase (Hunger, 2003; O'Neill *y col.*, 1999).

Tabla 1.1. Clasificación de colorantes y estructura química

Clase	Sustrato	Método de Aplicación	Estructura Química
Ácido	Nylon, lana, seda, papel, tintas y piel	Generalmente de baños neutros a ácidos	azo, antraquinona, trifenilmetano, azina, santeño, nitro y nitroso
Azoico	Algodón, rayón ^a , acetato de celulosa ^b y poliéster ^b	Fibra impregnada con componentes acoplados y tratada con una solución estabilizada de sal de diazonio	Azo
Básico	Papel, poliacrilonitrilo modificado nylon ^c , poliéster y tintas	Se utilizan baños ácidos	Azo, cianina, hemicianina, azina, diazahemicianina, difenilmetano, santeño, triarilmetano, acridina, oxacina y antraquinona.
Directo	Algodón, rayón ^a , papel, piel y nylon	Se utilizan baños neutros o ligeramente alcalinos que contienen electrolitos	Azo, ftalocianina, estilbena y oxazina
Disperso	Poliéster, poliamida, acetato, acrílico y plásticos.	Aplicados a alta temperatura y presión	Azo, antraquinona, estilil, nitro y benzodifuranona
Fluorescentes	Jabones y detergentes, todas las fibras, aceites, pinturas y plásticos	De la solución, dispersión, o suspensión en una masa	Estilbena, pirazoles, cumarina y naftalimida
Alimentos	Alimentos, medicinas y cosméticos		Azo, antraquinona, carotenoides y triarilmetano
Mordiente	Lana, piel y aluminio anodizado	Se aplica en conjunción con quelante de sales de Cr	Azo y antraquinona
Natural	Alimentos	Se aplica como colorante mordiente, de tina, solvente, directo o ácido	Antraquinona, flavonoles, flavonas, indigoide
Bases de oxidación	Cabello, piel y algodón	Aminas aromáticas y fenoles oxidados en el sustrato	Anilina y estructuras indeterminadas
Pigmentos	Pinturas, tintas, plásticos y textiles	Impresión en el fibra con trozos de resina o dispersión en la masa	Diazoico, básico, indigoide, ftalocianina y quinacridona

Continúa en la página siguiente...

Tabla 1.1 – Continuación

Clase	Sustrato	Método de Aplicación	Estructura Química
Reactivo	Algodón, lana, seda y nylon	Sitio reactivo reacciona con el grupo funcional de la fibra para enlazarlos covalentemente bajo la influencia de calor y pH (alcalino)	Azoicos, antraquinona, ftalocianina, formazano, oxazine y básico
Solvente	Plásticos, gasolina, barniz, laca, tintas, grasas, aceites y ceras	Disolución en el sustrato	Azoicos, Trifenilmetano, antraquinona y ftalocianina
Sulfuro	Algodón y rayón ^a	Sustrato aromático con sulfuro de sodio y se re-oxidian el la fibra a productos que contienen azufre	Estructuras indeterminadas
Colorantes de tina	Algodón, rayón ^a y lana	Solubilizar colorantes insolubles en agua reduciendolos con hidrosulfito de sodio	Antraquinona (incluyendo quinonas policíclicas) e indigoides

^aRayón ahora se denomina viscosilla.

^bYa no se utilizan azoicos en poliéster y acetato de celulosa.

^cDebe leerse nylon básico-teñible

Aunque no se muestra en la Tabla 1.1, los colorantes también se usan en aplicaciones de alta tecnología, tales como la medicina, electrónica y principalmente en la imprenta. Por ejemplo, se utilizan en la electro-fotografía (fotocopiado e impresión laser). Como en las aplicaciones tradicionales, los colorantes usados son de tipo azo, ftalocianina, antraquinona y trifenilmetano. Estas aplicaciones comúnmente son en volúmenes pequeños (decenas de kilogramos a varios cientos de toneladas por año) pero de alto valor añadido (cientos de dólares a miles de dólares por kilogramo).

1.2. Tratamiento de efluentes

Por lo general, resulta bastante difícil tratar los efluentes textiles debido a que las industrias producen aguas residuales multicomponentes. Las aguas residuales coloridas contienen una gran cantidad de sólidos suspendidos, una alta demanda química de oxígeno y el pH es fluctuante, lo cual hace que sean difíciles de tratar (Bhattacharyya y Sarma, 2003). Además, el colorante contenido en los efluentes puede variar diariamente e

incluso cada hora, estas variaciones oscilan entre 10 y 200 mg L⁻¹ (Doble y Kumar, 2005). Cientos de pequeñas industrias textiles se enfrentan al cierre, ya que el tratamiento de sus efluentes no es económico. Actualmente, organismos gubernamentales, organismos no gubernamentales y también el público en general se están involucrando cada vez más en las cuestiones ambientales. Hoy en día, existen muchas maneras para tratar los efluentes textiles. El método de tratamiento depende del tamaño de la industria, del tipo de residuos y del grado de tratamiento necesario.

La investigación de tratamientos eficaces y prácticos para la remoción de colorantes en las aguas residuales ha generado un creciente interés en los últimos años. En la Figura 1.1 se resumen las principales tecnologías utilizadas para la eliminación de estos contaminantes. Varios autores reportan las características y aplicaciones de las tecnologías desarrolladas más importantes. La mayoría de estos autores las dividen en tres principales categorías: métodos biológicos, químicos y físicos (Robinson *y col.*, 2001).

1.2.1. Métodos Biológicos

Existe una gran variedad de tratamientos biológicos, los cuales son métodos más económicos en comparación con los procesos químicos y físicos. Los métodos de biodegradación como la degradación microbiana, adsorción por microorganismos vivos o muertos y sistemas de biorremediación son aplicados para el tratamiento de efluentes industriales porque muchos microorganismos como las bacterias, levaduras, algas y hongos son capaces de acumular y degradar diferentes contaminantes (McMullan *y col.*, 2001; Fu y Viraraghavan, 2001; Banat *y col.*, 1996). Sin embargo, la aplicación de estos métodos no es tan factible debido a sus limitaciones técnicas. De acuerdo con Bhattacharyya y Sarma (2003), los tratamientos biológicos no son convenientes, ya que requieren de una gran cantidad de espacio y tienen menor flexibilidad en el diseño y operación. Además, los tratamientos biológicos no son capaces de eliminar el color por completo (Robinson *y col.*, 2001). Aunque muchas moléculas son degradadas muchas otras son recalcitrantes debido a su compleja estructura química y a su origen orgánico sintético (Kumar, 2000). En particular, debido a su naturaleza xenobiotica, los colorantes no se degradan totalmente.

Los procesos biológicos convencionales no son efectivos para el tratamiento de efluentes textiles porque muchos colorantes son tóxicos para los microorganismos. Debido

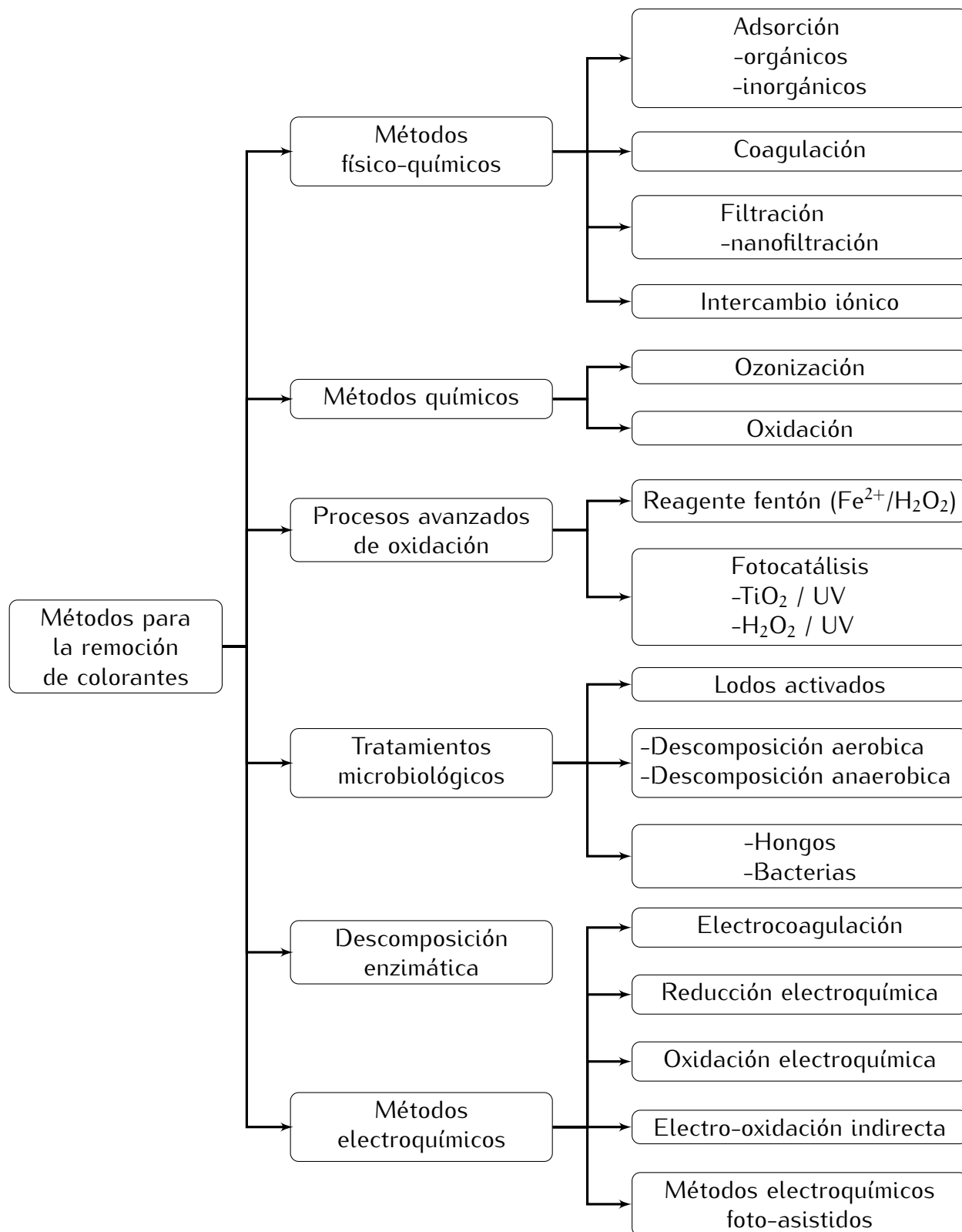


Figura 1.1. Métodos principales para la remoción de colorantes.

al bajo potencial de biodegradación de colorantes, los tratamientos biológicos no son efectivos para las aguas residuales de la industria textil (Fu y Viraraghavan, 2001).

1.2.2. Métodos Químicos

Dentro de los métodos químicos más frecuentes se encuentran la coagulación, floculación, electroflotación, coagulación electrocinética, métodos convencionales de oxidación, métodos avanzados de oxidación, procesos electroquímicos, etc. Todas estas técnicas a menudo son costosas, y aunque los colorantes son removidos, existe la posibilidad de que un problema de contaminación secundario pueda surgir debido al uso excesivo de químicos.

Recientemente, han emergido nuevas técnicas como los procesos avanzados de oxidación (Robinson *y col.*, 2001), los cuales se basan en la generación de un poderoso oxidante como el radical hidroxilo, esta técnica se ha aplicado con éxito para la degradación de contaminantes. Aunque este método es eficiente para el tratamiento de aguas contaminadas con colorantes, son técnicas muy costosas y por lo tanto poco atractivas. El alto consumo de energía eléctrica y el consumo de reactivos químicos son los problemas más comunes para el empleo de esta técnica.

1.2.3. Métodos Físicos

Existen diferentes métodos físicos que se emplean para la remoción de contaminantes como los procesos de filtración de membrana (nano-filtración, osmosis inversa, electrodiálisis, ...) y las técnicas de adsorción. Los principales inconvenientes de los procesos de membrana son la vida limitada debido a la contaminación de las membranas y los altos costos de reemplazo de membranas que se necesitan incluir en el análisis de viabilidad económica (Robinson *y col.*, 2001). De acuerdo con la literatura (Garg *y col.*, 2004; Doğan y Alkan, 2003), los procesos de adsorción son uno de los mejores métodos para la remoción de contaminantes en las aguas residuales, debido a su adecuado diseño los procesos de adsorción producen una alta calidad de agua después del tratamiento. Este proceso ofrece una alternativa para el tratamiento de aguas contaminadas, especialmente si el material adsorbente es barato y no necesita un tratamiento especial después de su aplicación.

La adsorción es un proceso de separación bien conocido y es un método eficaz

para la descontaminación del agua (Dąbrowski, 2001). Aunque el carbón activado es un adsorbente eficiente, sus costos de operación son altos. Actualmente, muchos estudios se han enfocado en adsorbentes alternativos, dentro de estos adsorbentes alternativos se encuentran las arcillas, tales como la bentonita (Tahir y Rauf, 2006) , la montmorillonita (Wang y Wang, 2008; Wang *y col.*, 2004), sepiolita (Santos y Boaventura, 2008; Özcan *y col.*, 2006) y Zeolita (Wang *y col.*, 2006a,b; Wang y Zhu, 2006; Amarġan, 2003) se utilizan como adsorbentes que efectivamente podrían tratar aguas residuales.

1.3. Adsorción

La adsorción es un fenómeno superficial que involucra la acumulación o concentración de sustancias en una superficie o inter-fase (Noll *y col.*, 1992). El compuesto que se adsorbe se le llama adsorbato y la fase donde ocurre la adsorción se conoce como adsorbente.

Basándose en el grado de atracción entre el adsorbente y el adsorbato, el proceso de adsorción se puede clasificar en dos tipos:

- Adsorción física ó fisisorción
- Adsorción química ó quimisorción

La adsorción física suele ser resultado de fuerzas de Van der Waals, con lo que por naturaleza al ser la unión bastante débil la adsorción física puede ser reversible ya que la unión puede romperse por cambios en parámetros como la temperatura, presión o concentración. La adsorción física puede ser de dos tipos: adsorción monocapa y adsorción multicapa. Por otro lado, la adsorción química es el resultado de la interacción química entre una molécula de adsorbato y la superficie del adsorbente (Satterfield, 1991), esto hace que este tipo de adsorción sea irreversible. Este último tipo de adsorción es de gran interés en catálisis, pero raramente se usa para separaciones.

La mayor parte de los adsorbentes son materiales altamente porosos y la adsorción tiene lugar fundamentalmente en el interior de las partículas sobre las paredes de los poros. La mayoría de los adsorbentes industriales poseen una estructura muy compleja que consiste en diferentes formas y tamaños de poro. De acuerdo con la IUPAC (Sing *y col.*, 1985) la porosidad se clasifica en tres grupos: la microporos que constan de un

diámetro menor a 2 nm; los mesoporos constan de un diámetro entre 2 y 50 nm; y los macroporos con un diámetro mayor a 50 nm.

Existen varios tipos de adsorbentes que tienen orígenes químicos, biológicos o naturales los cuales han mostrado ser efectivos para remover los contaminantes de las aguas residuales. Los procesos de adsorción tiene muchas ventajas como:

- Bajo costo del adsorbente.
- Fácil disponibilidad del adsorbente.
- Bajos costos de operación.
- Facilidad de operación en comparación con otros procesos.
- Re-uso del adsorbente después de ser regenerado.
- Habilidad para remover contaminantes complejos que generalmente nos son posibles con otros métodos.
- No ocasiona daño al ambiente.

Debido a su fácil operación, el proceso de adsorción se ha usado ampliamente para el tratamiento de aguas residuales (Garg *y col.*, 2004). Los estudios de adsorción se llevan a cabo en su mayoría en una escala batch y se estudian diferentes parámetros (concentración inicial del adsorbato, temperatura, dosis del adsorbente, tamaño de partícula, pH de la solución) que afectan el proceso de adsorción.

Los factores que afectan a la adsorción a nivel industrial pueden clasificarse en tres grupos: factores de capacidad, factores cinéticos y factores hidrodinámicos. Los factores de capacidad son aquellos que determinan la distribución de equilibrio de los solutos adsorbidos entre la fase líquida y sólida. Esta influencia vendrá representada por la isoterma de adsorción. Los factores cinéticos son aquellos que gobiernan la velocidad de transferencia de soluto de una fase a otra. Finalmente, los factores hidrodinámicos pueden deberse al tipo de flujo del fluido o a sus propiedades que afectarán al tiempo de residencia y por tanto, al proceso de adsorción.

En cualquier proceso químico las distintas fases o especies presentes en él, pueden presentar estados de equilibrio. De igual modo ocurre en el caso de la adsorción. Es por eso que cualquier proceso de adsorción puede caracterizarse mediante la curva de

equilibrio correspondiente. La cual vendrá dada para condiciones concretas de presión y temperatura, por lo que en ocasiones se denomina "Isoterma de adsorción". La eficacia del proceso depende del equilibrio sólido-fluido, de ahí que sea imprescindible para la caracterización y modelado del proceso.

1.4. Equilibrio de Adsorción

Las isotermas de adsorción nos ayudan a determinar las propiedades de los adsorbentes como el volumen y tamaño del poro, la energía de distribución y el área superficial específica. Las isotermas también pueden ser utilizadas para obtener información referente al mecanismo de desorción que está ligado estrechamente con las interacciones de las moléculas del adsorbato y adsorbente.

Por lo tanto, la eficiencia de un adsorbente puede estimarse a través de las isotermas de adsorción. La interpretación correcta de las isotermas de adsorción experimentales se pueden realizar en función de ecuaciones matemáticas. Estas ecuaciones se derivan suponiendo un modelo físico ideal para el sistema de adsorción. Las suposiciones del modelo son el resultado de las observaciones experimentales. Las isotermas de adsorción proporcionan información valiosa para la estimación del rendimiento en un proceso a gran escala. En primer lugar, ayudan a determinar la posibilidad de alcanzar un alto nivel de pureza para un adsorbente dado. Esto es importante cuando existen varias impurezas y una o más son pobremente adsorbidas. En segundo lugar, las isotermas de adsorción permiten calcular la cantidad de sustancia adsorbida en el equilibrio (q_e), la cual tiene un mayor impacto sobre la economía del proceso, también pueden ser usadas para predecir el comportamiento relativo de diferentes tipos de adsorbentes.

Pueden presentarse diferentes tipos de isotermas de adsorción. Las más comunes se obtienen para sistemas en los cuales la adsorción conduce a la deposición de una capa simple de moléculas de soluto en la superficie del sólido. Ocasionalmente se forman capas multimoleculares en la superficie del sólido. Por lo tanto, deben utilizarse modelos de adsorción más complejos para una adecuada descripción del fenómeno.

Se han desarrollado varios modelos para describir estas relaciones. Algunos de ellos se basan solamente en la forma gráfica de la adsorción y la desorción; mientras que otros son puramente empíricos e intentan correlacionar los datos experimentales en ecuaciones simples con dos o tres parámetros como máximo: mientras más parámetros en la ecuación,

mejor será el ajuste entre los datos experimentales y la ecuación empírica. Entre los modelos o ecuaciones más utilizados se encuentran los modelos de Langmuir y Freundlich (Suzuki, 1990; Freeman, 1988).

1.4.1. Isoterma Lineal

La forma más simple de expresar el equilibrio entre las moléculas de adsorbato en la fase fluida y en la fase adsorbida es mediante una relación lineal, denominada ley de Henry. Esta supone que la adsorción se lleva a cabo sobre superficies homogéneas a concentraciones suficientemente diluidas como para considerar que cada molécula se encuentra aislada de las moléculas vecinas. En estas condiciones, la isoterma puede expresarse de la siguiente forma:

$$q_e = KC_{\Lambda e} \quad (1.1)$$

donde K es la constante de adsorción de Henry, $C_{\Lambda e}$ es la concentración en equilibrio del adsorbato en solución, y q_e es la cantidad adsorbida del soluto sobre el adsorbente.

1.4.2. Isoterma de Freundlich

La relación de equilibrio en adsorbentes se puede describir mediante la relación de Freundlich (Freundlich, 1906), siempre y cuando:

1. No exista asociación o disociación de las moléculas después de ser adsorbidas en la superficie.
2. Una completa ausencia de quimisorción.

En otras palabras, para que las isotermas de Freundlich sean validas, la adsorción debe ser puramente un proceso físico sin cambio en la configuración de las moléculas. Freundlich propuso la siguiente ecuación:

$$q_e = K_F C_{\Lambda e}^{\frac{1}{n}} \quad (1.2)$$

Esta ecuación empírica cuando se expresa en forma logarítmica se convierte en una ecuación lineal con una pendiente $1/n$ y una ordenada al origen $\log K_F$. La forma lineal de la ecuación de Freundlich se representa como

$$\log(q_e) = \log(K_F) + \frac{1}{n} \log(C_{\Lambda e}) \quad (1.3)$$

Donde q_e es la cantidad de soluto adsorbido por unidad de adsorbente en equilibrio (mg g^{-1}), C_{Ae} es la concentración en equilibrio del adsorbato en solución (mg L^{-1}), K_F es un parámetro relacionado con la capacidad de adsorción y n es un parámetro que caracteriza la heterogeneidad del sistema o la intensidad de adsorción.

La ecuación de la isoterma de Freundlich puede ser derivada suponiendo una superficie heterogénea con adsorción en cada sitio que obedece la ecuación de Langmuir. De acuerdo con la ecuación de Freundlich, la cantidad adsorbida incrementa infinitamente con el incremento de la concentración o presión. Por lo tanto, esta ecuación presenta la desventaja de que no predice la saturación, de forma asintótica, del adsorbente a alta concentración de soluto ni se reduce al comportamiento lineal a baja concentración del mismo. Por esta razón, la utilización de la isoterma de Freundlich se encuentra limitada a un intervalo determinado de concentración.

1.4.3. Isoterma de Langmuir

La isoterma de Langmuir fue desarrollada por Irving Langmuir (1918). El modelo teórico en que se basa fue desarrollado a partir de argumentos cinéticos simples correspondientes a la adsorción de gases. La isoterma de Langmuir se basa en los siguientes supuestos:

- Las moléculas se adsorben sobre un número determinado de sitios localizados en posiciones fijas.
- Cada sitio de adsorción acepta solamente una molécula y se disponen en forma de monocapa.
- Todos los sitios son energéticamente equivalentes
- No existen interacciones laterales entre moléculas adsorbidas.
- La velocidad de adsorción es proporcional a la concentración libre y a la fracción desocupada de los sitios de adsorción. La velocidad de desorción es proporcional a la fracción ocupada de dichos sitios. Ambas velocidades, en el equilibrio, son iguales.

La ecuación propuesta por Langmuir se aplica tanto para la adsorción física y química, y puede ser usada para describir las condiciones de equilibrio para diferentes sistemas de adsorbato-adsorbente. La ecuación de Langmuir está dada por:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_{Ae}}{1 + K_L C_{Ae}} \quad (1.4)$$

La transformación lineal de la ecuación de Langmuir (Ec. 1.4) se expresa de la siguiente forma:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m} \frac{1}{C_{Ae}} \quad (1.5)$$

Donde q_e es la cantidad de soluto adsorbido por unidad de adsorbente en equilibrio (mg g^{-1}), C_{Ae} es la concentración en equilibrio del adsorbato en solución (mg L^{-1}), q_m es la cantidad máxima de adsorbato adsorbido para formar una monocapa en la superficie (capacidad de adsorción) y K_L es la constante de Langmuir relacionada con la afinidad de los sitios de enlace y la energía de adsorción.

1.5. Cinética de Adsorción

El estudio de la cinética de adsorción en las aguas residuales es importante porque permite entender mejor la ruta de reacción y el mecanismo de la reacción. Además, es importante para predecir el tiempo en que el adsorbato será removido de la solución acuosa y así poder diseñar una planta de tratamiento adecuada. Cualquier proceso de adsorción es controlado por las siguientes etapas (Noll *y col.*, 1992):

Transporte externo: El transporte de masa por difusión de las moléculas del adsorbato desde la fase fluida a la superficie del sólido.

Transporte interno: El transporte del adsorbato en el interior de la partícula por migración de las moléculas de la superficie externa del adsorbente hacia la superficie dentro de los poros y/o por difusión de las moléculas del adsorbato a través de los poros de la partícula.

Proceso de adsorción Las moléculas en los poros son adsorbidas de la solución a la fase sólida. Esta etapa es relativamente rápida, comparada con los dos primeros pasos; por lo tanto, se asume el equilibrio local entre las dos fases.

En el modelado cinético estos tres pasos se encuentran agrupados, la aplicación del modelo cinético solo depende de la concentración inicial y final de la solución a diferentes intervalos de tiempo. Actualmente, existen ciertos modelos matemáticos empíricos que se utilizan en la obtención de parámetros cinéticos que pueden ser útiles en cálculos posteriores.

1.5.1. Modelo de pseudo primer orden

Lagergren (1898) propuso esta ecuación de cinética de velocidad para la adsorción en sistemas líquido-sólido, la cual se deriva a partir de la capacidad de adsorción del sólido. Es una de las ecuaciones de velocidad más usadas para la adsorción de un soluto en una solución acuosa. De acuerdo con diversos autores, la velocidad de adsorción es directamente proporcional al potencial de equilibrio, la diferencia entre la concentración inicial y en equilibrio del adsorbato ($q_e - q$). Por lo tanto, la ecuación cinética de pseudo primer orden puede ser expresada como:

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q) \quad (1.6)$$

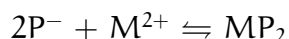
donde q_e es la cantidad de soluto adsorbido en el equilibrio por unidad de masa del adsorbente (mg g^{-1}), q es la cantidad de soluto adsorbido a un tiempo t , k_1 es la constante de velocidad de pseudo primer orden (h^{-1}), y t es el tiempo de contacto (h). Cuando $q = 0$ a $t = 0$ se integra la Ec. 1.6 y obtenemos:

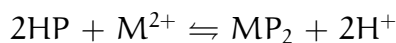
$$\log(q_e - q) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2.303} \quad (1.7)$$

La constante de velocidad k_1 puede ser calculada a partir de la gráfica $\log(q_e - q)$ contra t para diferentes parámetros de adsorción como el pH, temperatura, concentración del adsorbato, dosis del adsorbente, tamaño de partícula y velocidad de agitación.

1.5.2. Modelo cinético de pseudo segundo orden.

Ho y McKay (1999) utilizaron un modelo basado en una ecuación de pseudo-segundo orden para describir la cinética de remoción de metales pesados en un adsorbente en particular. Para derivar la ecuación de este modelo se tomaron en cuenta las siguientes reacciones:





Donde, M es un ion metálico, P y HP son sitios polares en el adsorbente; de donde se obtiene el modelo matemático (representado por la Ec. 1.8) y se asume que la capacidad de adsorción es proporcional al número de sitios activos ocupados en el adsorbente; es decir, este modelo se basa en la capacidad de adsorción al equilibrio. Este modelo está representado por:

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q)^2 \quad (1.8)$$

La Ec. 1.8 se integra cuando $q = 0$ a $t = 0$ y obtenemos la ecuación en una forma lineal:

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (1.9)$$

donde q_e es la capacidad máxima de adsorción para una cinética de segundo orden (mg g^{-1}), q es la cantidad de soluto adsorbido a un tiempo t , k_2 es la constante de velocidad de pseudo segundo orden ($\text{g mg}^{-1} \text{h}^{-1}$), y t es el tiempo de contacto (h). La velocidad de adsorción inicial h ($\text{mg g}^{-1} \text{h}^{-1}$) a $t = 0$ se define como:

$$h = k_2 q_e^2 \quad (1.10)$$

la grafica t/q contra t a diferentes parámetros de adsorción nos dará una relación lineal la cual permitirá el calculo de q_e , k y h .

1.6. Zeolitas

Las zeolitas naturales son aluminosilicatos cristalinos microporosos, con estructuras bien definidas que constan de un armazón formado por tetraedros de $[\text{SiO}_4]^{4-}$ y $[\text{AlO}_4]^{5-}$, unidos a través de los átomos de oxígeno en los vértices (Breck, 1974). El armazón contiene canales y cavidades con dimensiones moleculares de 3 a 10 Å (Gottardi y Galli, 1985) que comúnmente están ocupadas por moléculas de agua y cationes. Los tetraedros de $[\text{SiO}_4]^{4-}$ son eléctricamente neutros cuando se conectan entre sí en un retículo tridimensional como el cuarzo. Sin embargo, la sustitución de Si (IV) por Al (III) crea un desequilibrio de carga, y ocasiona que cada tetraedro de $[\text{AlO}_4]^{5-}$ tenga una carga negativa (sitio catiónico). La neutralidad total de la estructura de la zeolita se preserva equilibrando cada tetraedro

de $[\text{AlO}_4]^{5-}$ con una carga positiva que la proporcionan los cationes intercambiables (K^+ , Na^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2}) unidos electrostáticamente a la estructura de la zeolita. Estos cationes tienen una gran libertad de movimiento y pueden ser intercambiados por otros cationes (Bosch y Schifter, 1997).

Las zeolitas naturales y sintéticas se han vuelto cada vez más importantes en los últimos 30 años debido a la amplia gama de sus propiedades químicas y físicas (Tomnilson, 1998). Las zeolitas han sido usadas como adsorbentes, tamices moleculares, membranas, intercambiadores de iones y catalizadores para el control de la contaminación industrial y municipal, así como en la horticultura y agricultura (Bish y Ming, 2001), pero su uso principal ha sido en el tratamiento de agua y aguas residuales. El uso y aplicación industrial de las zeolitas naturales se ha estado expandiendo continuamente y varios cientos de toneladas son extraídas anualmente en Australia, Bulgaria, Canadá, Cuba, Eslovaquia, estados Unidos, Georgia, Hungría, Italia, Japón, México, Rumania, Rusia, Serbia, Turquía y Ucrania (Roque-Malherbe, 2001). En los últimos años, el consumo de zeolitas naturales ha crecido debido a la demanda de materiales baratos para aplicaciones como intercambiadores iónicos y adsorbentes.

Hasta la fecha se han identificado aproximadamente 50 especies de zeolitas naturales (Roque-Malherbe, 2001) pero solamente las siete siguientes: Chabazita, Clinoptilolita, Erionita, Ferrierita, Filipsita, Mordenita y Analcima, se encuentran en la cantidad suficiente y pureza requerida para ser explotadas comercialmente. Dentro de estas zeolitas, la clinoptilolita es la más abundante y la más usada en el mundo (Wang y Peng, 2010). Actualmente se usa comercialmente en el tratamiento de aguas residuales industriales y municipales para reducir la concentración de contaminantes. La capacidad de intercambio iónico de las zeolitas naturales es básicamente una función del grado de sustitución del Silicio por Aluminio en la estructura de la zeolita. Es bien sabido que a mayor sustitución se tiene mayor deficiencia de carga y, por lo tanto, mayor cantidad de cationes se pueden intercambiar. Sin embargo, en la práctica la capacidad de intercambio depende de otros factores tales como: naturaleza del cation (carga, tamaño, etc.), temperatura, concentraciones del cation y co-anion en solución y características estructurales de la zeolita.

La aplicación de zeolitas naturales para la remoción de metales pesados en solución acuosa ha sido reportada en varios trabajos (Caputo y Pepe, 2007; Hedström, 2001). Se ha demostrado que la capacidad de intercambio de las zeolitas naturales depende de su tipo

y origen, así como del tratamiento que reciba. La zeolita se puede modificar tratándola por intercambio catiónico y su capacidad de intercambio catiónico depende del cation que se use en el tratamiento.

Varios autores (Han *y col.*, 2007; Karadag *y col.*, 2007a,b; Wang y Zhu, 2006; Wang *y col.*, 2006a,b; Amarčan, 2003; Meshko *y col.*, 2001), han encontrado que las zeolitas naturales son efectivas para la adsorción de colorantes catiónicos (Azul de metileno, Rodamina B, Violeta Cristal, ...), debido a sus características de intercambio catiónico mientras que muestran baja capacidad en colorantes aniónicos (Negro Reactivo 5, Rojo Reactivo 239, ...). Después de la modificación de surfactante, las zeolitas naturales son buenos adsorbentes de colorantes aniónicos.

Objetivo General

El objetivo principal de esta investigación es estudiar la remoción del colorante Rodamina B por medio de adsorción empleando como adsorbente una zeolita natural (clinoptilolita).

Objetivo Específicos

- Caracterizar una muestra representativa de la zeolita natural, para su empleo en el proceso de adsorción.
- Desarrollar una metodología que permita el diseño del proceso de adsorción.
- Obtener las relaciones de equilibrio del colorante y la zeolita natural mediante la aplicación de modelos de isotermas.
- Determinar y cuantificar los factores que influyen en la adsorción del colorante (concentración inicial, temperatura, dosis del adsorbente, tamaño de partícula y pH de la solución).
- Aplicar modelos matemáticos que permitan diseñar, simular y optimizar el proceso de adsorción de colorantes.
- Determinar los parámetros cinéticos que caracterizan al modelo teórico desarrollado para utilizar este en la operación de diseño y simulación del proceso de adsorción.

CAPÍTULO 2

MODELO MATEMÁTICO

En este capítulo se desarrollan los modelos matemáticos con los cuales se describe el proceso de adsorción en una partícula y en un lecho empacado. El primer modelo desarrollado pretende describir los resultados cinéticos obtenidos experimentalmente en un tanque agitado, mientras que el segundo modelo desarrollado pretende simular un lecho empacado que conlleva una serie de etapas de transporte de masa.

2.1. Modelos Matemáticos

Los modelos matemáticos son útiles en el análisis de procesos, ya sea en el diseño de nuevos procesos de adsorción o para mejorar la comprensión y optimización de los ya existentes. Dependiendo de la forma en que se derivan, los modelos matemáticos pueden ser de tres tipos: (a) teóricos, desarrollados a partir de los fundamentos químicos y los principios físicos; (b) empíricos, obtenidos del análisis matemático o estadístico de los datos de operación del proceso; o (c) semi-empíricos, una combinación de los dos anteriores.

Los modelos permiten una mejor aproximación del comportamiento de los procesos. Facilitan el diseño y análisis del sistema a gran escala y reducen el número de pruebas requeridas en escala piloto. De esta manera se pueden evaluar y optimizar las condiciones de operación y parámetros de diseño, decidir la dirección del flujo, diseñar el control del proceso y capacitar al personal de la planta en una forma más efectiva.

La construcción de un modelo matemático, para un proceso fisicoquímico u operación unitaria, puede verse como un procedimiento secuencial e iterativo. El cual trata de imitar la realidad física dentro de los límites dictados por la complejidad matemática que puede abordarse en la práctica.

2.2. Adsorción en Tanque Agitado

Para realizar el diseño de procesos de adsorción en sólidos porosos, es necesario conocer las etapas del transporte de masa que determinan la velocidad de dicho proceso. Esto implica la determinación de los parámetros cinéticos relacionados con los procesos de transporte de masa externo hacia las partículas adsorbentes y con los procesos de difusión y de equilibrio que ocurren en el interior de los poros. Los experimentos realizados en un tanque agitado permiten el estudio y determinación de dichos parámetros de forma sencilla ya que en ellos es posible eliminar el control de la transferencia de materia externa.

Los modelos matemáticos que se desarrollan para representar el comportamiento del proceso de adsorción en un tanque agitado, buscan la solución numérica o analítica de la disminución de la concentración del adsorbato o adsorbatos con el tiempo en función de una serie de parámetros cinéticos o de transporte.

Actualmente existen varios modelos para simular el proceso global de adsorción en adsorbentes porosos (Noll *y col.*, 1992). Los modelos más sencillos consideran una isoterma lineal y una sólo resistencia a la transferencia de materia, ya sea el transporte dentro de la partícula (Huang y Li, 1973) o el externo (Crank, 1980). Komiyama y Smith (1974a) y Furusawa y Smith (1974) determinaron la difusividad del benzaldehído en amberlita, y atribuyeron la existencia de una difusión superficial en paralelo a la difusividad en el interior de los poros. Komiyama y Smith (1974b) desarrollaron una teoría donde correlacionan la difusividad superficial en términos del calor de adsorción. Este mecanismo es significativo si la interacción entre adsorbato y adsorbente es muy fuerte o existe control a la transferencia de materia en los microporos (Ruthven, 1984), también se han descrito modelos en los que se diferencia la difusión en microporos y en macroporos correspondiente a sólidos con distribución bimodal de tamaños de poro. Leyva-Ramos y Geankoplis (1985) y Neretnieks (1976) incluyen la utilización de isoterma no lineal y la resistencia a la transferencia de materia externa e interna, diferenciando

la difusión superficial y la difusión en el volumen del poro.

En general, se considera que existen cuatro tipos de modelos (Chen *y col.*, 2002), el primero supone que la difusión intra-partícula ocurre exclusivamente por difusión en el volumen del poro mientras que en el segundo se asume que la difusión superficial es el único mecanismo de difusión intra-partícula. El tercer modelo considera a la partícula como una fuente homogénea y engloba los dos mecanismos de difusión en un solo coeficiente de difusión efectivo, y el cuarto modelo incorpora los dos mecanismos de difusión intra-partícula por separado y se considera un modelo más general.

El sistema que se modeló es el proceso de adsorción que ocurre cuando una masa determinada de zeolita natural se pone en contacto con cierto volumen de una solución de colorante de concentración conocida. En este modelo se tuvieron en cuenta las etapas de difusión interna y adsorción superficial como responsables de la velocidad global de transferencia de materia. Pese a ello, la eliminación del control de la etapa de difusión externa y la suposición de una velocidad de adsorción suficientemente elevada, permitió obtener valores más exactos del coeficiente de difusión en los poros a partir de los experimentos realizados. Esta situación se consiguió aumentando, por agitación, la velocidad relativa entre las partículas de adsorbente y la solución de adsorción en el tanque.

Para el planteamiento y resolución del modelo matemático que describe el proceso de adsorción en tanque agitado se establecieron las siguientes hipótesis:

- Las partículas de adsorbente son esféricas, de igual diámetro, densidad y se consideran como una fuente homogénea. Los sitios de adsorción son iguales y se encuentran homogéneamente distribuidos por la superficie de la partícula.
- La velocidad de transporte de materia viene determinada por difusión del adsorbato en el interior de los poros. Esta velocidad se caracteriza por el coeficiente de difusión intra-partícula D_{eff} .
- La adsorción del adsorbato sobre los sitios de adsorción es instantánea y la velocidad con que se realiza es mucho mayor que la correspondiente a la etapa de difusión.
- El equilibrio de adsorción se establece entre la concentración del adsorbato en la fase líquida dentro de la partícula C_{Ar} , y la concentración del adsorbato adsorbida

en la superficie de la partícula \dot{q} . Dicho equilibrio viene descrito mediante la isoterma de adsorción.

- El sistema opera isotérmicamente.

Para el desarrollo del modelo se efectuó un balance de masa del colorante sobre un elemento diferencial de la partícula del adsorbente, suponiendo que ésta es esférica, la ecuación que se obtiene es la siguiente (Apéndice A)

$$\epsilon_p \frac{\partial C_{Ar}}{\partial t} + \rho_p \frac{\partial \dot{q}}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 D_{ep} \frac{\partial C_{Ar}}{\partial r} + r^2 D_{es} \rho_p \frac{\partial \dot{q}}{\partial r} \right] \quad (2.1)$$

Donde el primer término del lado izquierdo de esta ecuación representa la acumulación del soluto A en la solución dentro del volumen del poro y el segundo la acumulación del soluto A adsorbido sobre la superficie del poro. El primer término del lado derecho corresponde al transporte de masa debido a la difusión en el volumen del poro y el segundo a la difusión superficial en el poro. Ahora si definimos a la concentración total del soluto A en la partícula esférica como

$$\hat{q} = \frac{\epsilon_p}{\rho_p} C_{Ar} + \dot{q} \quad (2.2)$$

y si consideramos a una sola difusividad D_{eff} que englobe los terminos D_{ep} y D_{es} , entonces se obtiene la siguiente ecuación:

$$D_{eff} \left(1 + \frac{\epsilon_p}{\rho_p} \frac{\partial C_{Ar}}{\partial \dot{q}} \right) = \rho_p D_{es} + D_{ep} \frac{\partial C_{Ar}}{\partial \dot{q}} \quad (2.3)$$

Combinando la Ec. 2.1 con las ecuaciones 2.2 y 2.3, el transporte intra-partícula se puede escribir de la siguiente forma

$$\frac{\partial \hat{q}}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 D_{eff} \frac{\partial \hat{q}}{\partial r} \right] \quad (2.4)$$

El término del lado izquierdo de esta ecuación representa la acumulación del colorante en la solución dentro del volumen del poro y la acumulación del colorante adsorbido sobre la superficie del poro. El término del lado derecho corresponde al transporte de masa debido a la difusión intrapartícula, donde se engloba la difusión en el volumen del poro y la difusión superficial en un solo término. Las condiciones de frontera e iniciales para resolver esta ecuación diferencial parcial son:

$$\text{C.I: } \hat{q} = 0 \quad \text{a } t = 0 \quad \text{en } 0 \leq r \leq R_p \quad (2.5)$$

$$\text{C.F.1: } \frac{\partial \hat{q}}{\partial t} = 0 \quad \text{en } r = 0 \quad (2.6)$$

$$\text{C.F.2: } \hat{q} = f(C_A) \quad \text{en } r = R_p \quad (2.7)$$

La función $f(C_A)$ es la ecuación de la isotema de adsorción, la cual relaciona la concentración del adsorbato en la superficie de la partícula con la concentración en la fase líquida.

2.3. Adsorción en un Lecho Empacado

La adsorción en lecho empacado es uno de los procesos más importantes utilizados en la industria para la purificación de aguas residuales, separación de hidrocarburos, procesos de intercambio iónico, procesos de biosorción, etc.. Por lo tanto, es fundamental contar con un modelo matemático que describa dicha operación para poder diseñar y posteriormente optimizar el funcionamiento del proceso. El objetivo principal del modelado es la predicción de la dinámica de adsorción basada en los parámetros obtenidos de estudios experimentales y/o teóricos.

El desarrollo y planteamiento de los modelos matemáticos que se encuentran descritos en la literatura han estado condicionados, fundamentalmente, por las resistencias a la transferencia de materia que controlan la velocidad del proceso, el tipo de isoterma de equilibrio y el modelo de flujo postulado a lo largo de la columna. Otro factor importante son las simplificaciones realizadas y las condiciones de frontera e iniciales que se planteen para su solución.

Se han planteado numerosos modelos y soluciones en base a diferentes hipótesis para los sistemas de adsorción en lecho empacado. Uno de los primeros trabajos fue desarrollado por DeVault (1943) en el cual no considera la resistencia a la transferencia de masa. Otros autores solo consideran una sola resistencia al transporte de masa y aplican una isoterma tipo lineal, además no contemplan la dispersión axial en el flujo (Rosen, 1952, 1954). Algunos otros incluyen el coeficiente de dispersión axial, el cual hace más real el modelo, y a su vez más complejo el tratamiento matemático necesario para su

solución. También se han llevado a cabo simplificaciones del problema relacionadas con la isoterma de adsorción, considerando un valor medio de la cantidad de soluto adsorbida en la partícula o aproximando la isoterma no lineal a una de forma rectangular (Yoshida *y col.*, 1984). Otras revisiones detalladas acerca del desarrollo de los modelos para la adsorción en lecho empacado se encuentran en la bibliografía (Mansour *y col.*, 1982).

En el planteamiento del presente modelo que describe la operación de adsorción en un lecho empacado se consideró la transferencia de masa en la superficie de las partículas y el proceso de adsorción sobre los sitios activos. Se tomó en cuenta la existencia de un flujo tapón. Para tener en cuenta la existencia de un flujo no ideal, se ha introducido el coeficiente de dispersión axial para explicar la desviación del flujo pistón ideal. El modelo, además, se basa en las siguientes suposiciones:

- La temperatura en la columna es uniforme y no varía con el tiempo.
- Se considera una resistencia con respecto al transporte de materia. La etapa de difusión externa en la que las moléculas de adsorbato atraviesan la película que rodea a las partículas adsorbentes. La velocidad de este proceso viene caracterizada por el coeficiente de transferencia de materia externo k_g .
- La velocidad de la fase líquida en la columna y los parámetros de transferencia de materia son independientes de la concentración en la fase líquida.
- El flujo de la fase líquida a lo largo de la columna se considera no ideal, incorporando un término de dispersión axial.
- Las partículas de adsorbente son esféricas y de tamaño y densidad uniforme.

Para el desarrollo del modelo se efectúa un balance de masa sobre un elemento diferencial de la columna y se obtiene la siguiente ecuación (Apéndice A):

$$\frac{\partial C_{Az}}{\partial t} + \rho_b \frac{(1 - \epsilon_b)}{\epsilon_b} \frac{\partial q}{\partial t} + v \frac{\partial C_{Az}}{\partial z} = D_{Az} \frac{\partial^2 C_{Az}}{\partial z^2} \quad (2.8)$$

donde C_{Az} es la concentración del soluto en el fluido, q es la concentración del soluto en el sólido, v es la velocidad intersticial del fluido, ϵ_b es la porosidad del lecho, ρ_b es la densidad del adsorbente, t es el tiempo de operación y z es la distancia axial desde la entrada del lecho. Los primeros dos términos representan la contribución transitoria y

el término fuente debido al proceso de adsorción entre las fase líquida y sólida, el tercer término representa la convección.

Como C_{Az} y q dependen del tiempo t y de la altura z , por lo tanto, la expresión es en forma de una ecuación diferencial parcial. Además, se supone que la velocidad de remoción de soluto desde la fase líquida hasta la fase sólida es controlada por la transferencia de masa de la molécula de soluto a través de una película líquida a la superficie del sólido y posteriormente por difusión en el interior de las partículas sólidas.

Glueckauf y Coates (1947) formularon el clásico modelo de conducción de fuerza lineal (linear driving force LDF). El modelo LDF asume que el coeficiente de transporte masa en la película controla la velocidad de adsorción desde la fase líquida. También es posible utilizar este mismo modelo, incluso cuando la difusión de intra-partícula es importante (Rice, 1982). El coeficiente de la película es renombrado simplemente como un coeficiente de transferencia de masa global.

La velocidad de acumulación en la fase sólida de acuerdo con la aproximación LDF se describe como:

$$\rho_b \frac{\partial q}{\partial t} = k_g a_v (C_{Az} - C_{As}) \quad (2.9)$$

donde C_{As} es la concentración promedio del adsorbato en la partícula, a_v es el área de transferencia y k_g es el coeficiente de transferencia de masa, el cual se define en el Apéndice D.

La ecuación diferencial parcial Ec. 2.8 necesita dos condiciones de frontera y una condición inicial para resolverse, las condiciones de frontera e inicial son:

$$\text{C.I, } t = 0 \quad C_{Az} = 0 \quad \text{para } 0 < z < L \quad (2.10)$$

$$\text{C.F.1, } z = 0 \quad C_{Az} = C_{A0} \quad \text{para } t > 0 \quad (2.11)$$

$$\text{C.F.2, } z = L \quad \frac{\partial C_{Az}}{\partial z} = 0 \quad \text{para } t > 0 \quad (2.12)$$

La primera condición de frontera es una condición tipo Dirichlet que controla la concentración de alimentación en la columna. La condición inicial proviene de la idea de que la columna se ha limpiado correctamente y esta libre de soluto cuando comienza la carga.

CAPÍTULO 3

MÉTODOS EXPERIMENTALES

En el presente capítulo se presentan los procedimientos experimentales y análisis necesarios en el estudio de adsorción. La primera sección describe los materiales y productos químicos utilizados en los experimentos, así como sus preparaciones previas. La segunda sección presenta el sistema de análisis, así como los procedimientos experimentales y la descripción de los equipos utilizados para los experimentos cinéticos y de las isothermas de adsorción, y por último, la tercera sección describe las técnicas de análisis para la caracterización de la zeolita natural.

3.1. Materiales

3.1.1. Adsorbente

Se utilizó una zeolita natural (Clinoptilolita) obtenida de un yacimiento ubicado en el estado de Oaxaca en la región de Etlá; la cual fue molida y tamizada, seleccionando una fracción de diámetro promedio de partícula de entre 1 y 2.5 mm, que corresponden a tamaños típicos de partículas en lechos empacados (Metcalf y Eddy, 1993).

3.1.2. Adsorbato

Se utilizó como adsorbato el colorante Rodamina B (RB) suministrado por J.T. Baker. La estructura molecular del colorante RB se muestra en la Figura 3.1. Este es un colorante

antraquinona y se seleccionó para esta investigación debido a que se utiliza para teñir diversos productos, tales como, algodón, seda, papel, bambú, maleza, paja y piel (Lata y col., 2008). Además, se utiliza para trinciones biológicas (Inbaraj y Sulochana, 2006) y se aplica en una gran variedad de campos, por lo tanto, se puede encontrar en las aguas residuales de muchas industrias y laboratorios. Las propiedades del colorante se resumen en la Tabla 3.1.

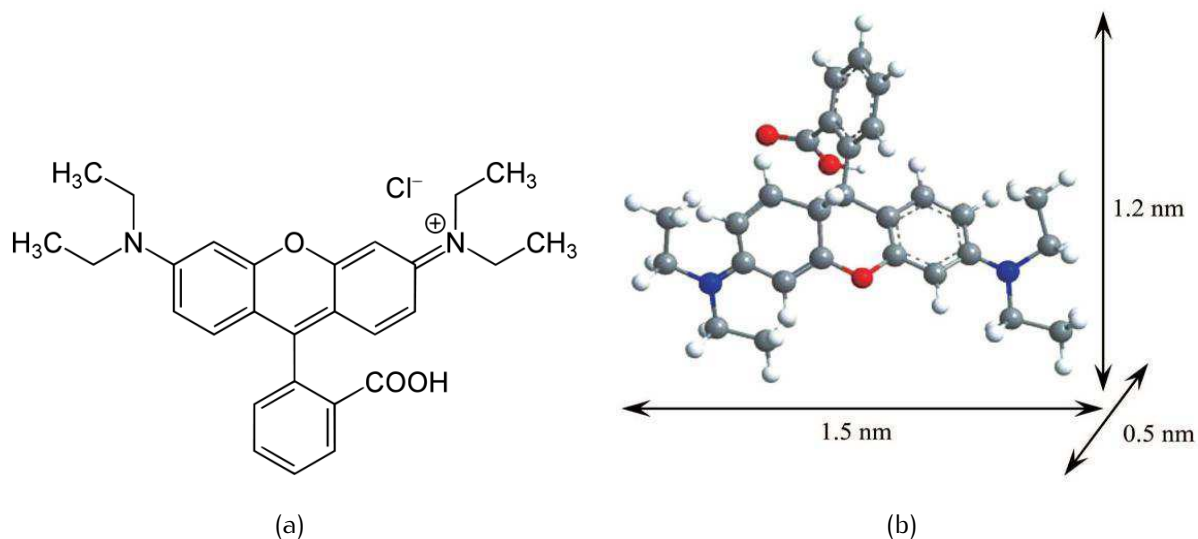


Figura 3.1. Estructura química del colorante Rodamina B. (a) Forma cationica; (b) Estructura en tres dimensiones.

Tabla 3.1. Propiedades del colorante Rodamina B

Parámetros	Valores	Parámetros	Valores
Nombre sugerido	Rodamina-B	Solubilidad en agua	0.78
Número C.I. ^a	45170	Solubilidad en etanol	1.47
Nombre C.I. ^a	Violeta Básico 10	Máxima absorción	56.5
Clase	Rodamina	Fórmula empírica	C ₂₈ H ₃₁ N ₂ O ₃ Cl
Ionización	Básica	Peso molecular	479.029
Color	Rojo	Número CAS ^b	81-88-9

^a Colour Index

^b Chemical Abstracts Service

3.2. Preparación del adsorbente y soluciones

Previamente a la utilización del adsorbente, este se sometió a un pretratamiento con la finalidad de eliminar las impurezas y así mejorar el rendimiento de la adsorción. Primero se tamizó la zeolita natural para obtener el tamaño de partícula deseado, se lavó con agua desionizada varias veces para eliminar el polvo adherido a la superficie de las partículas, se secó en estufa a una temperatura de 110 °C por un espacio de 24 horas y se almacenó en un recipiente cerrado.

Para eliminar el aire que queda atrapado dentro de los poros de la zeolita natural y que puede reducir el área superficial disponible para la adsorción, fue necesario llenar los poros con agua desionizada hirviendo por un periodo de 30 minutos y posteriormente se dejó enfriar el agua con la zeolita natural.

Para la preparación de las soluciones, se preparó una solución madre de colorante RB con agua desionizada donde la concentración era de 1 g L⁻¹. Todas las soluciones que se trabajaron se prepararon diluyendo la solución madre con agua desionizada a la concentración deseada.

3.3. Técnicas de análisis

3.3.1. Espectroscopia de absorción UV-VIS

La Espectroscopia UV-Visible se ha aplicado para el esclarecimiento de estructuras de compuestos orgánicos desde los años 40 del siglo XX. La presencia de bandas intensas en el espectro UV o visible es una indicación clara de la presencia de algún compuesto químico. La determinación de espectros UV-Vis resulta sencilla mediante la utilización de espectrofotómetros. Actualmente, existen equipos que permiten la digitalización de la información de manera sencilla.

La Espectroscopia UV-Vis es un método que se aplica en la determinación cuantitativa de sustancias. Por su sensibilidad, bajo costo de los espectrofotómetros, la selectividad, rapidez, sencillez, exactitud y precisión, los métodos analíticos basados en la utilización de la ley de Lambert-Beer son de gran aplicación en los laboratorios de control de procesos industriales y de análisis clínico. La determinación de la concentración de

numerosos productos en solución mediante la espectroscopia UV-Vis sólo está limitada por la necesaria absorción en esta región de la especie a determinar. Además, esta técnica ha mostrado ser altamente reproducible y repetitiva.

3.3.2. Selección de longitud de onda de mayor absorción

Se utilizó un espectrofotómetro Cary 5E UV-Vis NIR (Varian Inc., Australia) donde se realizó un barrido completo de longitudes de onda para identificar la máxima absorbancia del colorante RB. A su vez, se prepararon soluciones del colorante a diferentes concentraciones de 2 a 20 mg L⁻¹, con intervalos de 2 mg L⁻¹, fue necesario realizar concentraciones menores a 20 mg L⁻¹, dado que a mayores concentraciones superaba el límite máximo medible.

3.3.3. Determinación de la concentración

Una vez que se obtuvo la máxima absorbancia del colorante, se utilizó un espectrofotómetro DR 2800 (Hach Company, Colorado, EUA) con el que se midieron diferentes concentraciones del colorante RB a la longitud de onda máxima, permitiendo obtener una ecuación de la línea recta para calcular la concentración presente en una muestra determinada.

3.4. Isotherma de adsorción

Las isothermas correspondientes al equilibrio de adsorción, como su nombre indica, describen la distribución del adsorbato entre la fase estacionaria y la fase fluida a temperatura constante. Esta última condición se corresponde con la suposición de que, en la mayoría de los procesos de adsorción en fase líquida, ni la transición de fases ni la impulsión de la fase móvil genera efectos significativos de transferencia de calor que invaliden la hipótesis planteada.

3.4.1. Descripción general del equipo

Esta instalación se esquematiza en la Figura 3.2 y para su descripción se consideran las siguientes partes.

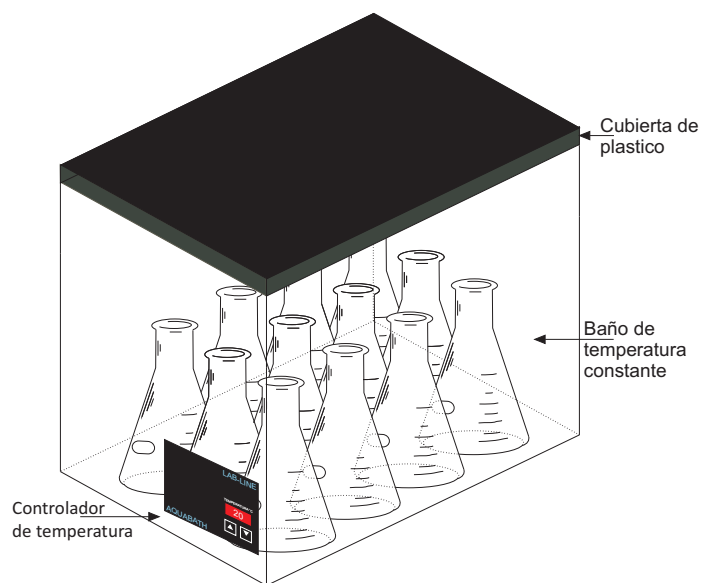


Figura 3.2. Experimentos de equilibrio

Sistema de contacto y agitación

Esta constituido por diez matraces Erlenmeyer de vidrio Pyrex de 100 mL de capacidad en los cuales se consiguió la mezcla completa entre el sólido y el líquido, cada recipiente se cerró herméticamente con papel parafilm para evitar las perdidas por evaporación y la posible contaminación de las soluciones. La agitación de los recipientes se hizo manualmente entre 8 y 12 veces por día.

Sistema de temperaturura

La temperatura del proceso se controló mediante un baño de agua Aquabath 18007 (Lab-Line Instruments, Illinois, EUA) que mantiene la temperatura deseada mediante un termostato hidráulico ajustable y un segundo termostato independiente que asume el control de la temperatura en caso de que el termostato hidráulico falle. La precisión con que se controla la temperatura es de ± 1 °C. El fluido utilizado fue agua destilada. Los matraces con la solución de adsorción y el adsorbente se sumergieron parcialmente en el líquido del baño.

Sistema de análisis

El equipo de análisis fue un espectrofotómetro DR 2800 (Hach Company, Colorado, EUA). El cual tiene un intervalo de medida entre 340 y 900 nm. El espectrofotómetro suministra lecturas digitales en unidades directas de concentración, absorbancia o porcentaje de transmitancia. La concentración de colorante se determina mediante absorbancia a 554 nm.

3.4.2. Desarrollo experimental

Para la obtención de las isotermas de equilibrio, se utilizó la instalación experimental descrita en el apartado 3.4.1, siguiendo el procedimiento que a continuación se indica. En cada uno de los recipientes se pusieron en contacto 50 ml de la solución acuosa preparada, de concentración inicial conocida C_{A0} , junto con una cantidad determinada de adsorbente m .

Posteriormente se cerraron herméticamente los recipientes y se introdujeron en un baño de agua a la temperatura deseada. Las condiciones de operación se mantuvieron constantes durante 28 días, tiempo suficiente para alcanzar por completo el equilibrio. Al finalizar dicho periodo, se extrajeron muestras de cada recipiente y se analizaron con el espectrofotómetro. Para concentraciones mayores de 10 mg L^{-1} , debido a que la ley de Beer-Lambert no se cumple satisfactoriamente, se diluyeron previamente las muestras obtenidas.

La concentración en la fase adsorbida se obtuvo por un balance de materia, el cual se esquematiza en la Figura 3.3:

Si consideramos un volumen constante V de agua que contiene colorante a una concentración determinada C_{A0} que se reduce a una concentración de C_A por adsorción en una masa m de zeolita natural y el colorante que se adsorbe sobre la zeolita cambia de q_0 a q . El balance de masa del colorante es el siguiente:

$$V(C_{A0} - C_A) = m(q_0 - q) \quad (3.1)$$

Cuando se utiliza un adsorbente limpio el balance de masa del colorante puede representarse de la siguiente manera.

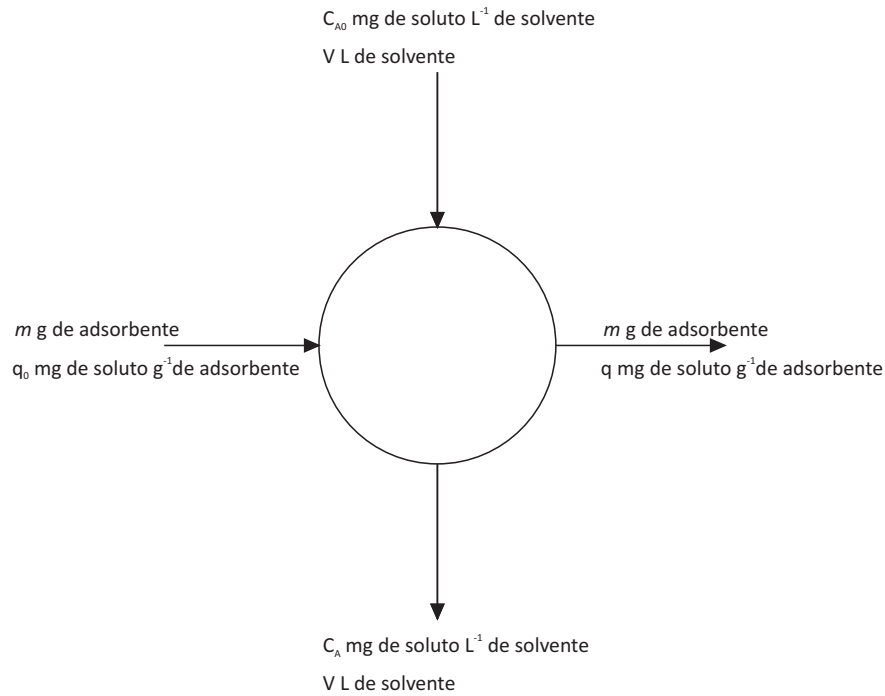


Figura 3.3. Esquema para un proceso de adsorción en lote.

$$VC_{A0} = mq + VC_A \quad (3.2)$$

El término del lado izquierdo de esta ecuación es igual al producto del volumen del sistema V y la concentración inicial del mismo C_{A0} . El primer término del lado derecho de la ecuación es igual al producto de la masa del adsorbente m y la masa del adsorbato adsorbido por unidad de masa del adsorbente q , y el segundo término es igual al producto del volumen del sistema, V y la concentración final del mismo, C_A . La Ec. 3.1 se puede reescribir para dar una relación lineal entre q y C_A :

$$q = \frac{V(C_{A0} - C_A)}{m} \quad (3.3)$$

Cuando la adsorción llega al equilibrio, $C_A = C_{Ae}$ y $q = q_e$, y así la Ec. 3.3 se representa como:

$$q_e = \frac{V(C_{A0} - C_{Ae})}{m} \quad (3.4)$$

3.5. Adsorción en tanque agitado

Este tipo de instalaciones se caracteriza por su versatilidad, facilidad de uso y gran simplicidad de las mismas. Permiten de manera sencilla la variación de las condiciones de operación de cada uno de los experimentos para poder establecer la influencia que tienen sobre el comportamiento del sistema en los procesos de adsorción.

Uno de los parámetros cinéticos que caracterizan la adsorción de un soluto sobre las partículas de un adsorbente es el coeficiente de transferencia de materia externa. Una vez que se llega a establecer un régimen de mezcla perfecta, se puede considerar que la resistencia a la transferencia de materia que ejerce la capa de líquido que rodea las partículas del adsorbente se ha eliminado. Esta situación se consigue mediante la selección adecuada de la velocidad de agitación, del tamaño de las partículas sólidas y del diseño del equipo experimental. De esta forma, el seguimiento de la disminución de la concentración de colorante en la fase líquida en un experimento de adsorción en tanque agitado, proporciona las curvas cinéticas de las que se obtiene el valor del coeficiente de difusión dentro de la partícula tras el correspondiente ajuste de los datos experimentales al modelo propuesto para este tipo de sistema.

3.5.1. Descripción general del equipo

En la Figura 3.4 se muestra un adsorbedor experimental de lote de canastillas rotatorias que es muy similar a un reactor tipo Carberry (1976). Donde se han llevado a cabo los experimentos cinéticos. La característica distintiva de este adsorbedor de lote es que las aspas del agitador han sido reemplazadas por canastillas fabricadas de malla de acero inoxidable y en éstas se colocan las partículas del adsorbente. Para su descripción se consideran las siguientes partes.

Sistema de contacto y de agitación

El adsorbedor que se utilizó está equipado con dos canastillas equidistantes, hechas de acero inoxidable. El ancho de las canastillas es de $3/10$ del diámetro interior del adsorbedor. El adsorbedor fue agitado por dos canastillas que reemplazaron a la hélice y situadas a 35 mm por encima de la parte inferior de la adsorbedor. El diámetro interior del

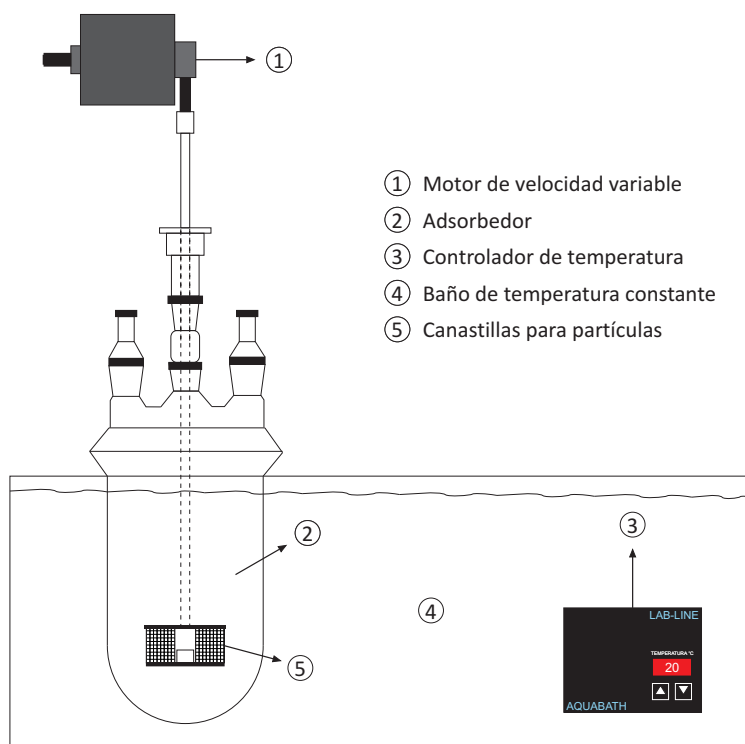


Figura 3.4. Adsorbedor de lote de canastillas rotatorias

adsorbedor es de 102 mm y el diámetro de la hélice es de 50 mm. Las canastillas hechas de acero inoxidable tamiz, US # 30 fueron prismas rectangulares con una longitud de 16 mm, una altura de 20 mm y una profundidad de 12 mm. El adsorbedor fue parcialmente sumergido en un baño de agua para mantener la temperatura de la solución de adsorción constante. La agitación se impulsó por un motor con selector y regulador de velocidad BDC-6015 (Caframo Limited, Ontario, Canadá).

Sistema de temperatura

La temperatura del proceso se controla mediante un baño de agua Aquabath 18007 (Lab-Line Instruments, Illinois, EUA) que mantiene la temperatura deseada mediante un termostato hidráulico ajustable y un segundo termostato independiente que asume el control de la temperatura en caso de que el termostato hidráulico falle. La precisión con que se controla la temperatura es de ± 1 °C. El fluido utilizado fue agua destilada. El adsorbedor con la solución de adsorción y el adsorbente se sumergió parcialmente en el líquido del baño.

Sistema de análisis

El equipo de análisis es un espectrofotómetro DR 2800 (Hach Company, Colorado, EUA). El cual tiene un intervalo de medida entre 340 y 900 nm. El espectrofotómetro suministra lecturas digitales en unidades directas de concentración, absorbancia o porcentaje de transmitancia. La concentración de colorante se determina mediante absorbancia a 554 nm.

3.5.2. Desarrollo experimental

El procedimiento operativo para la realización de los experimentos cinéticos de adsorción en tanque agitado inició con el acondicionamiento del adsorbente descrito en la sección 3.2. Una vez que se pesó en seco la cantidad seleccionada de este, se introdujo en las canastillas. Posteriormente se preparó la solución con la concentración deseada de colorante RB y se introdujo el volumen correspondiente (500 mL) de la solución al adsorbedor. Este se introdujo en el baño de agua a la temperatura de experimentación y se mantuvo así durante una media hora, tiempo necesario para considerar que el sistema se encontraba térmicamente estable. El experimento comenzó cuando se añadieron las canastillas al adsorbedor y se conectó la agitación, en ese momento comenzó la medida continua de la absorbancia a 554 nm mediante el espectrofotómetro. El final del experimento se determinó cuando la medida de la absorbancia a 554 nm daba un valor constante.

Para determinar los valores e intervalos de operación de las variables del sistema, se llevaron a cabo una serie de experimentos. Las variables seleccionadas se describen a continuación.

Velocidad de agitación

Para determinar la velocidad de agitación mínima donde el control de la transferencia de materia externa puede considerarse que no es significativo, se realizaron una serie de experimentos en iguales condiciones de operación pero con diferentes velocidades de agitación.

Concentración inicial

Se realizaron experimentos a diferentes concentraciones de colorante RB (10, 20, 50 y 100 mg L⁻¹) para determinar el valor más adecuado de esta variable. A concentraciones mayores, la absorbancia a 554 nm no cumple la ley de Beer, llegando a saturarse el detector ultravioleta a partir de concentraciones de 10 mg L⁻¹.

Temperatura

Se realizaron experimentos a diferentes temperaturas para ver cómo afecta esta variable en el proceso de adsorción. Las temperaturas empleadas fueron 20, 35 y 50 °C.

Masa de adsorbente

La selección de la masa de adsorbente utilizado en cada experimento está relacionada con el volumen de la solución y con la capacidad de adsorción de la zeolita en las condiciones experimentales, que viene dada por la isoterma de equilibrio. A partir de estas consideraciones, se decidió variar la masa del adsorbente entre 1.0 y 5 g de adsorbente.

Tamaño de partícula

Se realizaron experimentos con diferentes tamaños de partícula en el intervalo de 1.0 - 2.5 mm para determinar el efecto de esta variable.

Volumen de solución

Se seleccionó un volumen de solución de 500 mL, el cual permitió una buena homogeneización de la suspensión mediante el sistema de agitación empleado.

pH

El pH es un parámetro importante en los procesos de adsorción, debido a que la variación del pH produce diferentes especies iónicas en la solución y diferentes cargas en la superficie del adsorbente. Por lo tanto se varió el pH en un rango entre 3 - 12, el cual fue controlado con la adición de HCl ó NaOH manteniendo los demás parámetros constantes.

3.6. Caracterización del adsorbente

El conocimiento de las características fisicoquímicas de los sólidos porosos utilizados como adsorbentes es fundamental para comprender y en su caso, explicar la interacción de este con el adsorbato en los diferentes procesos de adsorción. Por otro lado, los modelos matemáticos desarrollados incluyen algunos parámetros físicos de las zeolitas, como son la porosidad y la densidad de las mismas, por lo que es necesaria su caracterización.

3.6.1. Fisorción de nitrógeno

La aplicación de estudios de fisorción (adsorción física) es adecuada para determinar el área superficial, el volumen de poro y la distribución de tamaños de poro de adsorbentes, catalizadores y otros materiales. Para el presente trabajo se utilizó la adsorción de nitrógeno como técnica de caracterización de la zeolita natural.

El equipo empleado para la caracterización de la zeolita porosa por adsorción de nitrógeno fue un Autosorb-1 (Quantachrome Instruments, Florida, E.U.A.). En cuanto a la determinación del área superficial, volumen de poro y distribución de tamaño de poro de la zeolita, se da una explicación más detallada en el Apéndice B.

3.6.2. Difracción de rayos X

La técnica de difracción de rayos X es la técnica de primordial importancia en la elucidación de estructuras, así como en la identificación cualitativa y cuantitativa de compuestos cristalinos.

Por lo tanto, la estructura cristalina de la zeolita natural se determinó por difracción de rayos X (DRX) en un difractor Kristalloflex D-500 (Siemens, Karlsruhe, Alemania) equipado con un tubo de ánodo de Cu y un monocromador de haz secundario. Los difractogramas a temperatura ambiente en un entorno angular de 5 a 50 en 2θ y una rapidez de barrido de 2° min^{-1} .

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIONES

En este capítulo se muestran los resultados experimentales obtenidos a partir de los ensayos de caracterización de la zeolita natural mediante las técnicas descritas a lo largo de los apartados precedentes. También se exponen los resultados experimentales que se obtuvieron para la determinación de las isothermas de adsorción a diferentes temperaturas para la zeolita natural estudiada. Posteriormente, los datos experimentales se ajustaron a las ecuaciones correspondientes a diversos tipos de isothermas que reproduzcan los resultados adecuadamente. También se exponen los resultados obtenidos en los experimentos cinéticos de adsorción del colorante RB sobre la zeolita natural en el tanque agitado. Estos resultados se utilizaron posteriormente en la obtención de los valores del coeficiente de difusión en los poros para cada uno de los experimentos, mediante el ajuste de los datos experimentales al modelo matemático propuesto para dicho sistema. Por último se exponen los resultados obtenidos del modelo matemático propuesto para el proceso de adsorción en el lecho empacado.

4.1. Caracterización de la zeolita

4.1.1. Fisisorción de nitrógeno

Tras los datos correspondientes a la isoterma de adsorción (Fig. 4.1) y mediante las ecuaciones B.1 y B.2 se obtuvo el área BET de la zeolita natural estudiada. El análisis

de la zeolita natural mediante esta técnica dio como resultado un área BET de $14.34 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. A partir de las curvas diferenciales de adsorción de nitrógeno (método BJH) se determinó una distribución multimodal del tamaño de poro en la sección de mesoporos. Poros con un diámetro de 3.7 y de 12 - 32 nm.

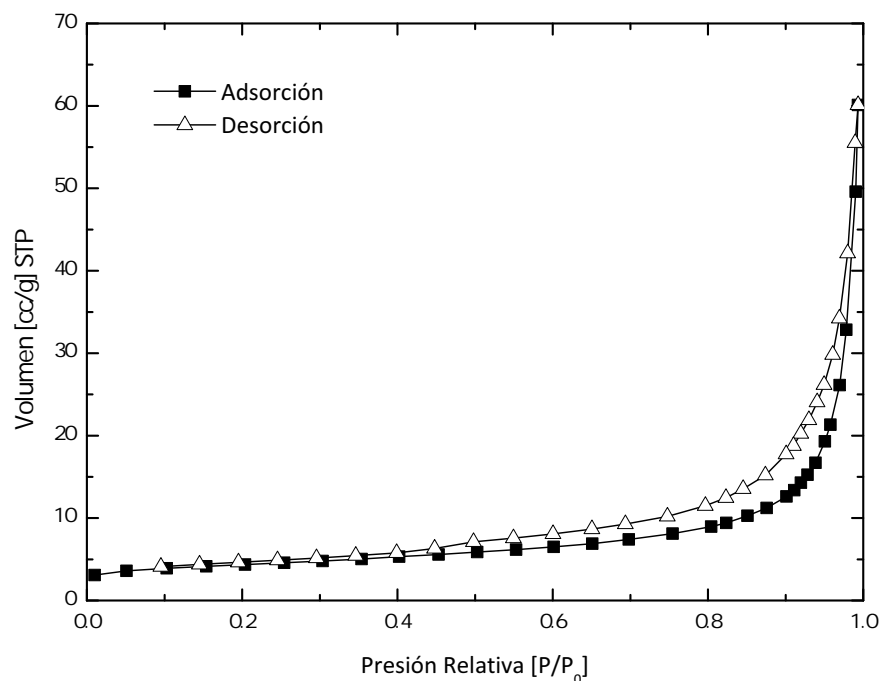


Figura 4.1. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 a -196 °C .

Basados en la clasificación convencional de las isotermas de adsorción, se puede considerar una isoterma de tipo IV. La histéresis que presenta es típica de materiales mesoporosos con hendiduras planas entre dos planos cristalinos, de acuerdo con la estructura de la clinoptilolita. Como se muestra en la Fig. 4.1, el límite ascendente de la curva de la isoterma con la histéresis a alta presión es similar a una isoterma de nitrógeno estándar sobre un sustrato no poroso. Los iones (por ejemplo, Na^+ , K^+ , Ca^{2+}) situados en los canales estrechos de la zeolita crean barreras que dificultan la difusión de las moléculas de nitrógeno. El sustrato natural también permite la presencia de pequeñas cantidades de impurezas, especialmente de arcillas y cuarzo.

Varios autores (Korkuna *y col.*, 2006; Sprynsky *y col.*, 2005; Hernández *y col.*, 2000) han encontrado que para el caso de la clinoptilolita natural independientemente del depósito donde se extraiga el valor del área se encuentra entre un rango de $10\text{-}16 \text{ m}^2$

g^{-1} y un valor de diámetro promedio de poro entre 9 y 13 nm. En nuestro caso el valor del área para la clinoptilolita y del diámetro promedio de poro los cuales se muestran en la Tabla 4.1 y están relacionados con los datos reportados previamente en la literatura.

Tabla 4.1. Resultados de la adsorción de nitrógeno

Propiedades	Valores
Área superficial ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	14.34
Diámetro promedio de poro (nm)	15.14
Volumen de poro (cc g^{-1})	0.0543

4.1.2. Difracción de rayos X

En la Fig.4.2 se presenta el difractograma de rayos X (DRX) de la zeolita. Las especies cristalinas presentes en la zeolita se identificaron comparando los picos característicos que se muestra en el patrón DRX con la base de datos del difractómetro. Se constató que los mayores picos de intensidad corresponden a clinoptilolita y mordenita como las especies dominantes. El cuarzo (SiO_2) también fue identificado como una impureza.

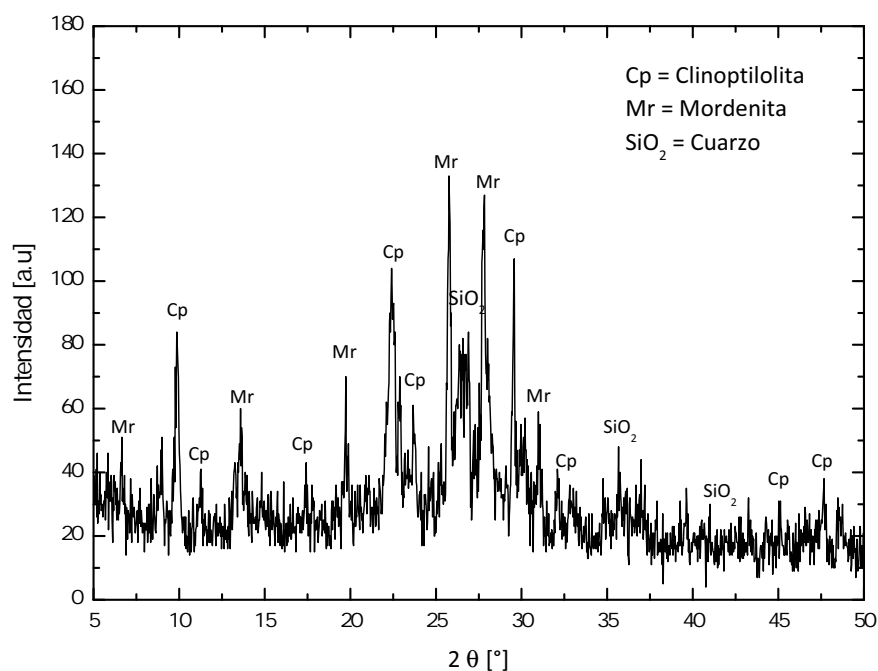


Figura 4.2. Difractograma de rayos X (DRX) de la zeolita natural.

4.2. Equilibrio de Adsorción

Las isotermas de adsorción se determinaron mediante el procedimiento experimental que se describe en el apartado 3.4. En la Fig. 4.3 se representan las isotermas obtenidas del colorante RB en la zeolita natural a 20, 35 y 50 °C, en la forma concentración de adsorbato retenido en el sólido (q_e) frente a la concentración de la solución en equilibrio (C_{Ae}). Esta última se determina mediante el análisis de la absorbancia en ultravioleta a 554 nm a partir de la curva de calibración. La concentración superficial se calcula a través del balance de adsorbato en el sistema con la Ec. 3.2, la cual está referida a la masa de la zeolita.

Las isotermas de equilibrio se determinaron a 20, 35 y 50 °C. El volumen de la solución que se utilizó en todos los casos fue de 50 mL, variando la concentración del colorante RB entre 10 y 200 mg L⁻¹ en los experimentos realizados. La concentración del colorante RB se midió después de 28 días, asegurándose así que se alcanzó el equilibrio.

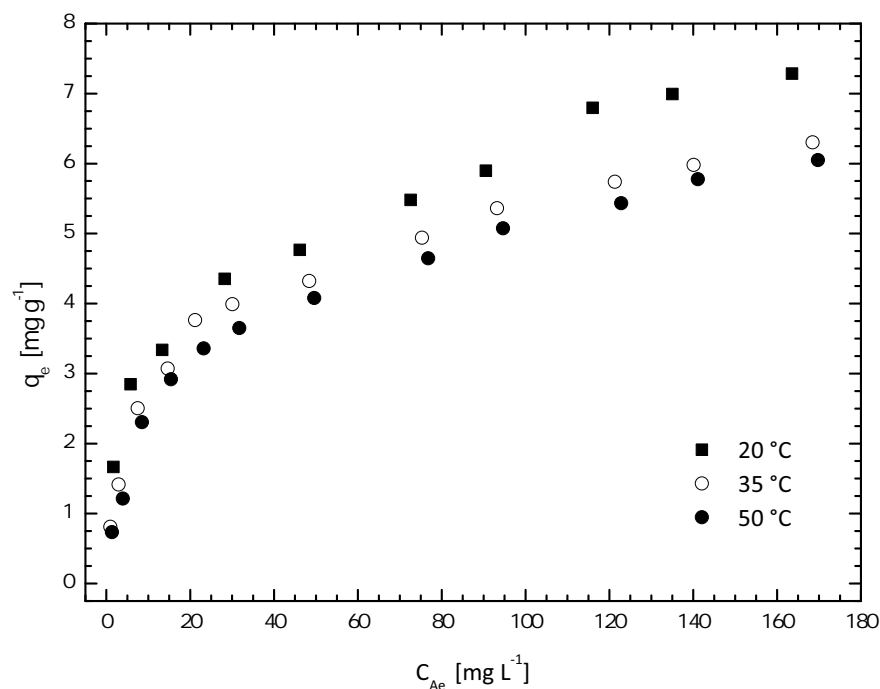


Figura 4.3. Isotermas de adsorción del colorante Rodamina B a diferentes temperaturas.

De los resultados experimentales que se muestran para la adsorción sobre la zeolita natural, se observa un comportamiento no lineal del equilibrio de adsorción para cada

una de las temperaturas ensayadas. Las curvas resultantes presentan una pendiente decreciente al aumentar la concentración en la fase líquida siendo, por tanto, cóncavas y clasificándose como isothermas favorables para la adsorción.

En la Figura 4.3 se puede observar que en el equilibrio la cantidad adsorbida disminuye ligeramente con la temperatura, lo que indica la existencia de interacciones energéticas entre las moléculas del colorante RB y la zeolita natural, siendo el proceso de adsorción ligeramente exotérmico (Bui *y col.*, 1985). La disminución en la capacidad de adsorción se puede deber a que conforme la temperatura incrementa la energía vibracional de las moléculas del colorante RB adsorbidas es mayor a las fuerzas electrostáticas que permiten que las moléculas del colorante se unan a la superficie del sólido, por lo que al incrementar la temperatura, estas moléculas son desorbidas de la superficie del material, disminuyendo así la capacidad de adsorción.

4.3. Ajuste de los resultados a modelos de isothermas

Una vez obtenidos los datos experimentales del equilibrio de adsorción del colorante RB en la zeolita natural para cada temperatura, se procedió a ajustarlos a algunas de las ecuaciones de isothermas comentadas en los apartados 1.4.2 y 1.4.3.

Las isothermas de Langmuir y Freundlich (Ec. 1.2 y Ec. 1.4 respectivamente) se utilizan habitualmente para describir el comportamiento no lineal del equilibrio de adsorción de un sólo componente. Para el ajuste de los datos experimentales a cada uno de los modelos y la evaluación de los parámetros se utilizó regresión lineal del paquete de computo OriginPro 8 SR0, en las figuras E.1 y E.2 se muestran las gráficas de las isothermas en su forma lineal con las cuales se obtuvieron los parámetros de las isothermas.

A continuación se muestran los resultados obtenidos del análisis de regresión con los parámetros estadísticos característicos para las isothermas determinadas. Se incluye como indicador de un buen ajuste de los modelos el coeficiente de correlación R^2 . En las tablas 4.2 y 4.3 se resumen dichos parámetros y en las figuras 4.4, 4.5 y 4.6 se representan gráficamente las curvas correspondientes al ajuste de las isothermas de Freundlich y Langmuir con los parámetros obtenidos.

A modo de ejemplo y con fin de discutir el mejor ajuste de las isothermas de adsorción,

Tabla 4.2. Parámetros de ajuste de la isoterma de Freundlich.

Temperatura (°C)	K_F	n	R^2
20	1.5046	3.2254	0.9899
35	1.0020	2.6544	0.9656
50	0.7803	2.3889	0.9604

Tabla 4.3. Parámetros de ajuste de la isoterma de Langmuir.

Temperatura (°C)	q_m	K_L	R^2
20	5.6818	0.2351	0.9203
35	4.7594	0.2072	0.9594
50	4.6981	0.1308	0.9564

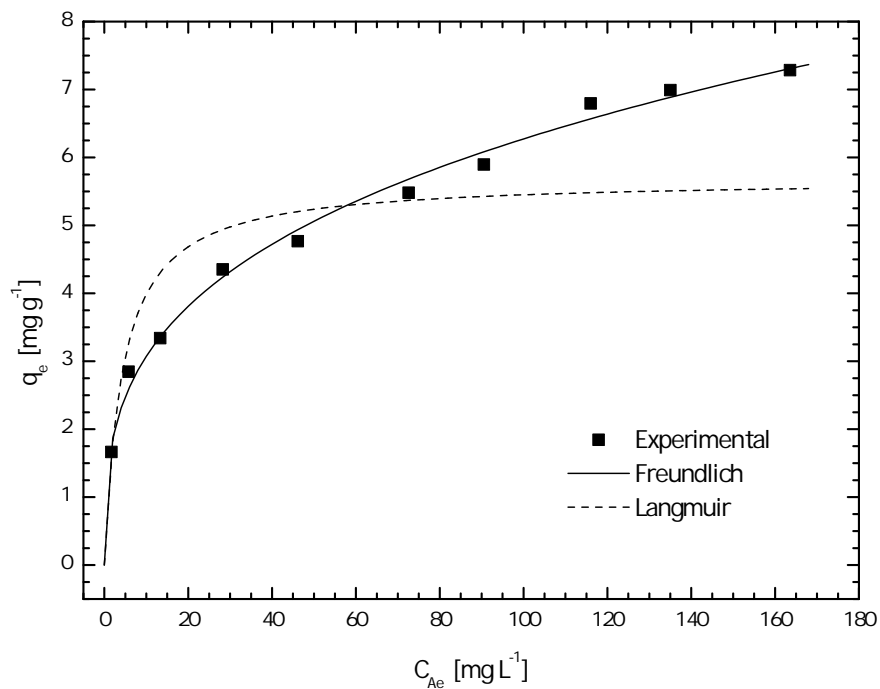


Figura 4.4. Ajuste de los datos experimentales a las isotermas de Freundlich y Langmuir a 20 °C

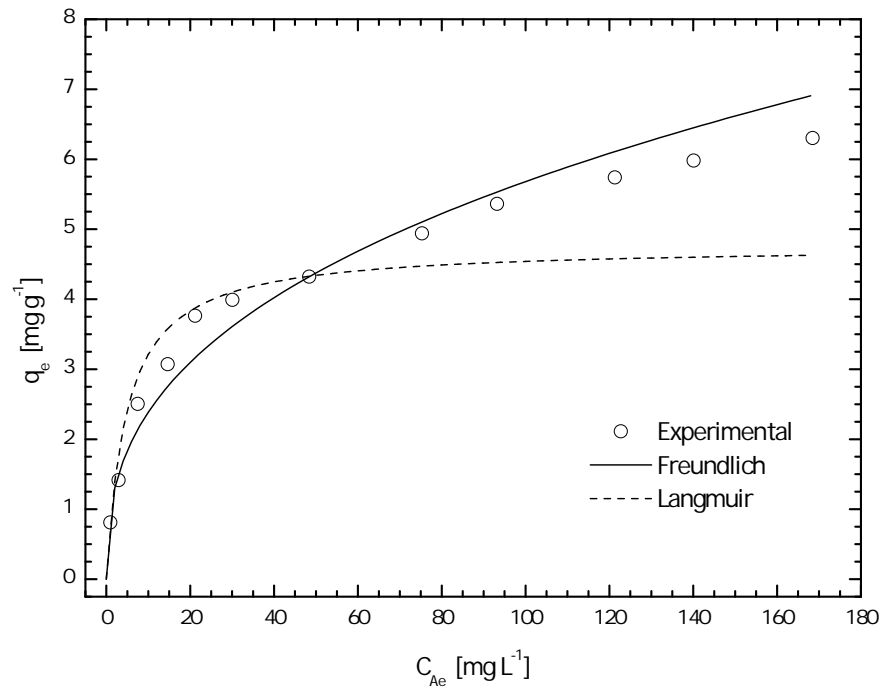


Figura 4.5. Ajuste de los datos experimentales a las isothermas de Freundlich y Langmuir a 35 °C

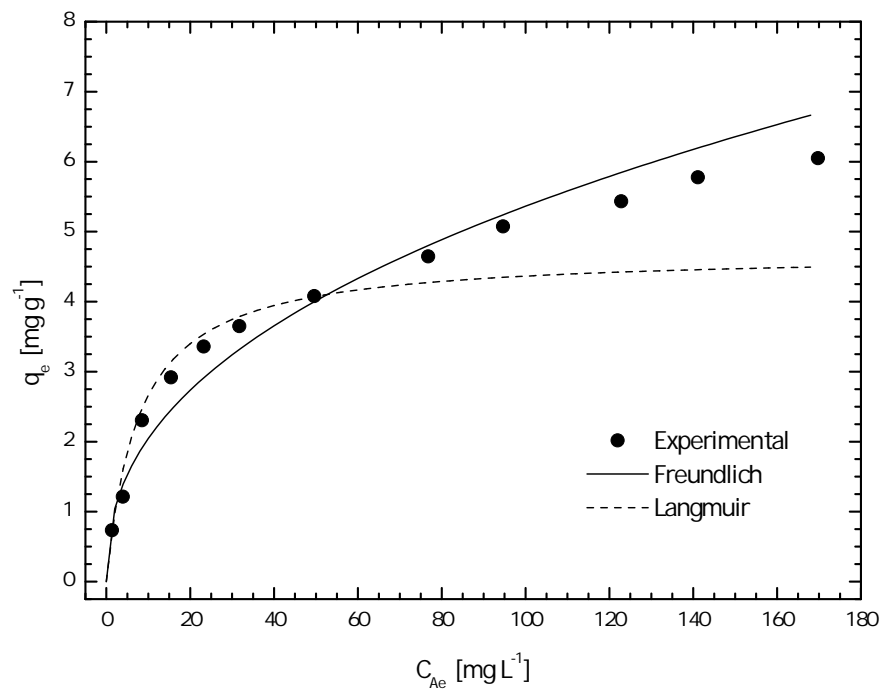


Figura 4.6. Ajuste de los datos experimentales a las isothermas de Freundlich y Langmuir a 50 °C

en las figuras 4.4, 4.5 y 4.6 se representan gráficamente los datos experimentales de las isothermas obtenidas a 20, 35 y 50 °C junto con las curvas teóricas ajustadas, pudiéndose observar que la reproducción del equilibrio de adsorción mediante la ecuación de Langmuir no es del todo adecuada. Presentando importantes desviaciones respecto a los datos experimentales. Este resultado se debe a que no se cumple la hipótesis de partida de la ecuación, en cuanto que el modelo supone el adsorbente con superficie homogénea, adsorción en monocapa y no tiene en cuenta las interacciones entre moléculas adsorbidas. Sin embargo, la ecuación de Freundlich permite una buena reproducción de los valores experimentales debido a la consideración de las interacciones intermoleculares. Por otra parte, K_F , una de las constantes de Freundlich ha sido usada como una medida relativa de la capacidad de adsorción (K_F puede definirse como el coeficiente de adsorción o distribución y representa la cantidad de colorante adsorbida para una unidad de concentración en equilibrio, por lo tanto puede ser considerado como un parámetro indicativo de la fuerza de adsorción). Un mayor valor de K_F indica una mayor capacidad de adsorción. En la Tabla 4.2, los valores de K_F muestran diferencias en las capacidades de adsorción con respecto a la temperatura. Aunque el valor de K_F disminuyó con el aumento de temperatura, el valor más alto de K_F es de 1.5046 a 20°C. Por otra parte, n , la otra constante de Freundlich, es un parámetro empírico que varía con el grado de heterogeneidad que indica el grado de no-linealidad entre la capacidad de adsorción del colorante y la concentración del colorante no adsorbido y está relacionado con la distribución de iones de enlace sobre la superficie del adsorbente. En general $n > 1$ ilustra la adsorción favorable del adsorbato sobre el adsorbente y cuanto mayor sea el valor n más fuerte la intensidad de adsorción. De los valores de n mostrados en la Tabla 4.2 se observa que son mayores a uno, por lo tanto, se infiere que el colorante RB se adsorbe favorablemente en las temperaturas estudiadas. Esta ecuación ha sido usada con éxito por numerosos autores.

4.4. Estudios de adsorción en tanque agitado

Los procesos de adsorción se pueden caracterizar por la cinética de adsorción y por la isoterma de adsorción. Tanto la isoterma como los datos cinéticos son herramientas importantes para comprender los mecanismos de adsorción y se necesitan para el diseño del proceso de adsorción. La isoterma de adsorción sólo muestra la relación entre la

capacidad de adsorción del adsorbente y la concentración del adsorbato cuando están en equilibrio, sin embargo, no puede mostrar la velocidad del proceso de adsorción. Por lo tanto, es necesario investigar la velocidad del proceso de adsorción para investigar el cambio de concentración del colorante contra el tiempo en el adsorbedor de lote. Las condiciones generales de los experimentos (velocidad de agitación, concentración inicial, temperatura, masa del adsorbente, tamaño de partícula y pH de la solución) se muestran en la Tabla 4.4.

Tabla 4.4. Condiciones de operación para los experimentos cinéticos

Variable	Valores
Velocidad de agitación (rpm)	0 - 200
Concentración inicial (mg L^{-1})	10 - 100
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	20 - 50
Masa de adsorbente (g)	1.0 - 5.0
Tamaño de partícula (mm)	1.0 - 2.5
pH de la solución	3.0 - 12.0

Se midió de forma continua la evolución de la concentración del colorante RB en la solución de adsorción en cada uno de los experimentos. Los resultados se muestran en forma gráfica representando la concentración en la partícula q , frente al tiempo t .

4.4.1. Efecto de la velocidad de agitación

La velocidad de agitación no sólo influye en la distribución de la molécula del colorante RB en la solución, sino que también afecta el grosor de la capa de líquido que rodea la partícula adsorbente. Debido a que la resistencia al transporte de masa externo es proporcional al grosor de la capa de líquido, al incrementar la velocidad de agitación disminuye el grosor de la película y como resultado también disminuye la resistencia al transporte de masa externo. Por lo tanto, se llevaron a cabo estudios de adsorción mediante la variación de la velocidad de agitación para averiguar la velocidad a la que la resistencia al transporte de masa externo juega un papel insignificante.

En la Figura 4.7 se muestran los resultados obtenidos con la variación de la velocidad de agitación, y se observa claramente que la velocidad de agitación influye

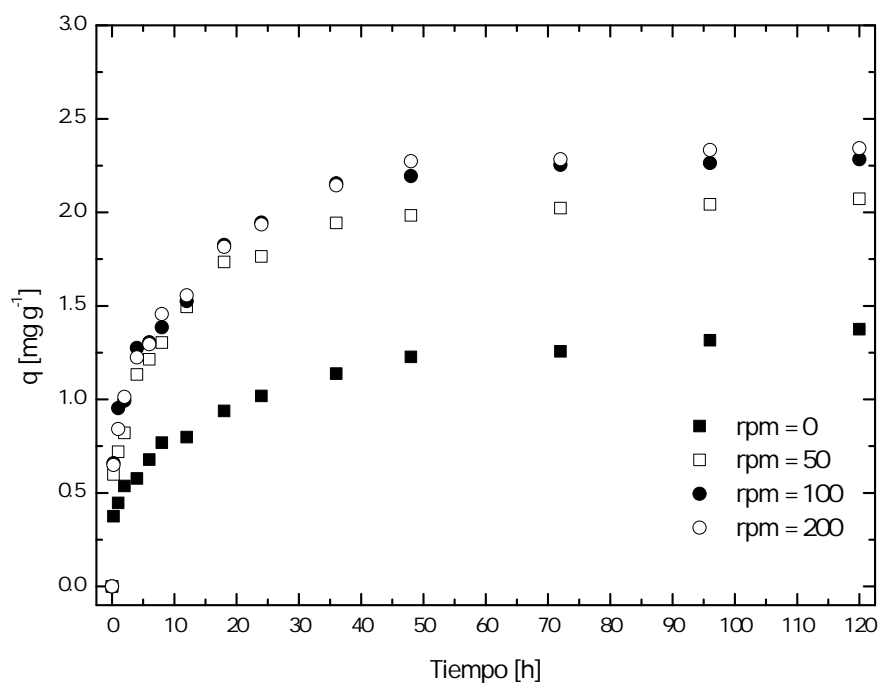


Figura 4.7. Efecto de la velocidad de agitación

significativamente en la velocidad de adsorción. Esta tendencia puede explicarse por la diferencia en la velocidad del transporte de masa externo a diferentes velocidades de agitación (es decir, cuando se incrementa la velocidad de agitación, la velocidad del transporte de masa externo aumenta). Los resultados sugieren que el transporte de la molécula del colorante RB a la superficie de la zeolita puede ser el paso controlante. Sin embargo, cuando la velocidad de agitación es mayor a 100 rpm no se afecta la velocidad de adsorción, indicando que las limitaciones del transporte de masa externo son despreciables, por lo tanto, el paso controlante para la adsorción del colorante RB a velocidades de agitación por debajo de las 100 rpm es el transporte externo, y para velocidades de agitación mayores a 100 rpm es el transporte intra-partícula y la reacción superficial, donde la reacción superficial se encuentra en los sitios activos de la superficie de la zeolita para la adsorción de la molécula del colorante RB. Por lo tanto, la velocidad de agitación es un parámetro de operación importante para poder despreciar la resistencia del transporte de masa externo. En este trabajo, la velocidad de agitación elegida para los experimentos fue de 200 rpm debido a que a esta velocidad de agitación el transporte externo no es el paso controlante y puede obtenerse el coeficiente de difusión intra-partícula.

4.4.2. Efecto de la concentración

La capacidad de adsorción a diferentes concentraciones se estudió mediante la variación de la concentración de colorante RB de 10 a 100 mg L⁻¹ manteniendo la dosis del adsorbente en 2.5 g, con una velocidad de agitación de 200 rpm y la temperatura constante de 20 °C. La Figura 4.8 muestra el efecto de la concentración inicial del adsorbato con la capacidad de adsorción de la zeolita.

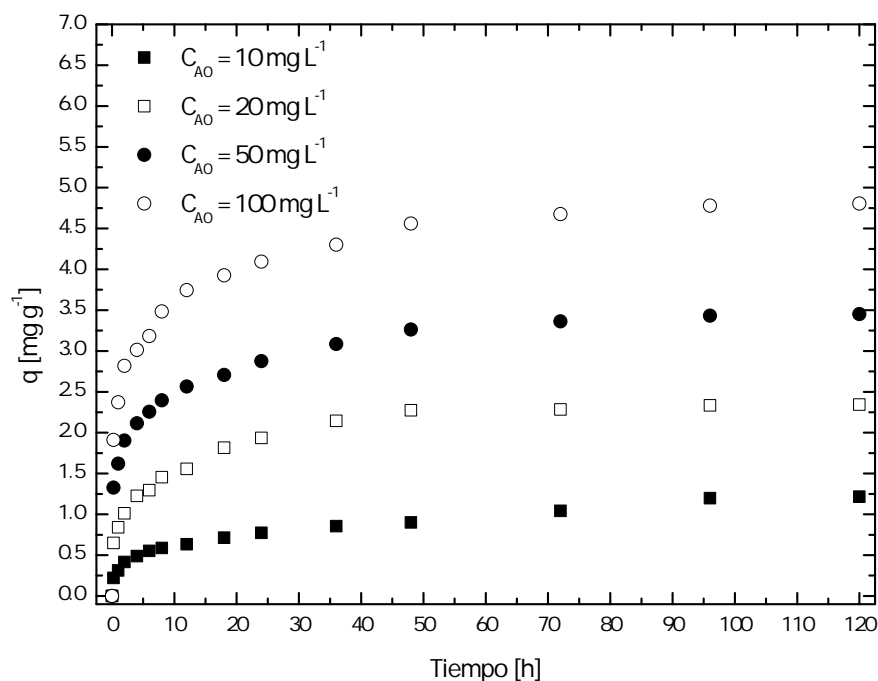


Figura 4.8. Efecto de la concentración inicial

Se observa que la capacidad de adsorción aumentó con el aumento de la concentración inicial del colorante RB, esto significa que a mayor concentración se reduce la resistencia al transporte de masa entre la fase líquida y la fase sólida debido a una mayor probabilidad de colisión entre las moléculas del colorante RB y la superficie del adsorbente (Wang *y col.*, 2010).

La concentración inicial del colorante RB también influye significativamente en las curvas cinéticas de adsorción. Al aumentar la concentración inicial en la solución, el nivel de desaparición del colorante RB en el seno de dicha solución es mayor, es decir, el valor final de la capacidad de adsorción de la zeolita natural por unidad de masa aumenta

para concentraciones iniciales crecientes, de acuerdo con lo predicho por la isoterma de equilibrio.

4.4.3. Efecto de la temperatura

La temperatura es un parámetro fundamental en la determinación de la cinética debido a que la temperatura de las aguas residuales varía ampliamente. Por esta razón se realizaron estudios de adsorción a diferentes temperaturas teniendo la misma concentración en la solución (20 mg L^{-1}), el mismo tamaño de partícula (1 mm), la misma dosis del adsorbente (2.5 g) y la misma velocidad de agitación (200 rpm). Se varió la temperatura de 20 a 50 °C y los resultados se muestran en la Figura 4.9.

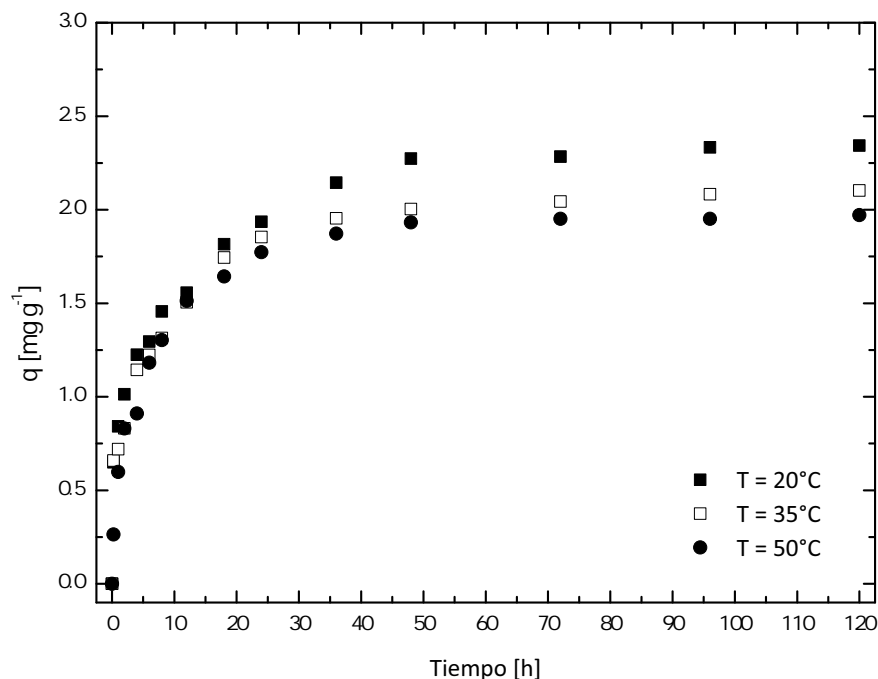


Figura 4.9. Efecto de la temperatura

La disminución en la capacidad de adsorción confirmó la naturaleza exotérmica del proceso. Aparte de la naturaleza exotérmica, como el adsorbente es poroso, el proceso de adsorción podría ser controlado por el mecanismo de difusión.

Como se ha verificado anteriormente, el efecto de la temperatura sobre la adsorción del colorante RB en la zeolita natural estudiada es opuesto. Como se observa en la Figura 4.9, la disminución de la temperatura aumenta la cantidad de colorante adsorbido sobre

la zeolita natural, ya que la curva experimental correspondiente a 20 °C está por encima de la de 35 °C, quedando por debajo de estas la curva de mayor temperatura 50 °C. La disminución en el porcentaje de adsorción con el aumento de la temperatura puede deberse a que el enlace físico entre los compuestos orgánicos (incluidos los colorantes) y los sitios activos del adsorbente se debilita conforme la temperatura aumenta. Además, también se incrementa la solubilidad del colorante debido a que las fuerzas de interacción entre el soluto y solvente son más fuertes que las del soluto y el adsorbente, por lo tanto es más difícil de adsorberse el soluto. También, se ha sugerido que la adsorción de moléculas de agua sobre un sólido incrementa conforme la temperatura disminuye, de esta manera, existe una competencia por los sitios activos entre las moléculas del colorante y las moléculas del agua. Por lo tanto, puede decirse que a temperaturas más bajas las interacciones electrostáticas son más intensas entre las moléculas del colorante RB y los sitios de activos en la zeolita, en comparación con las interacciones entre las moléculas de agua y los sitios activos de zeolita. A mayor temperatura se induce una mayor movilidad de las moléculas del colorante causando desorción.

4.4.4. Efecto de la dosis del adsorbente

Para averiguar el efecto de la dosis del adsorbente para la adsorción del colorante RB en la solución acuosa, se llevaron a cabo estudios de adsorción con una concentración inicial de colorante RB de 20 mg L⁻¹, una temperatura de 20 °C y una velocidad de agitación de 200 rpm con diferentes dosis de adsorbente. La capacidad de adsorción disminuyó conforme al aumento en la dosis del adsorbente de 1.0 a 5.0 g como se muestra en Figura 4.10.

La disminución en la capacidad de adsorción con el aumento de la dosis del adsorbente puede ser debido a la acumulación de sitios de adsorción como resultado de la acumulación de partículas adsorbentes y por consecuencia la disminución en la capacidad de adsorción se debe a que existe una mayor área superficial de la zeolita. También este efecto probablemente puede deberse a que la velocidad de difusión es lenta, cuando existe una mayor cantidad de adsorbente en la solución, el colorante se adsorbe más rápido sobre la superficie del sólido resultando una menor concentración en la solución y, por lo tanto, se reduce la fuerza de atracción del colorante hacia la superficie y hacia dentro de los poros del sólido. Otra causa a la cual se le puede atribuir este efecto,

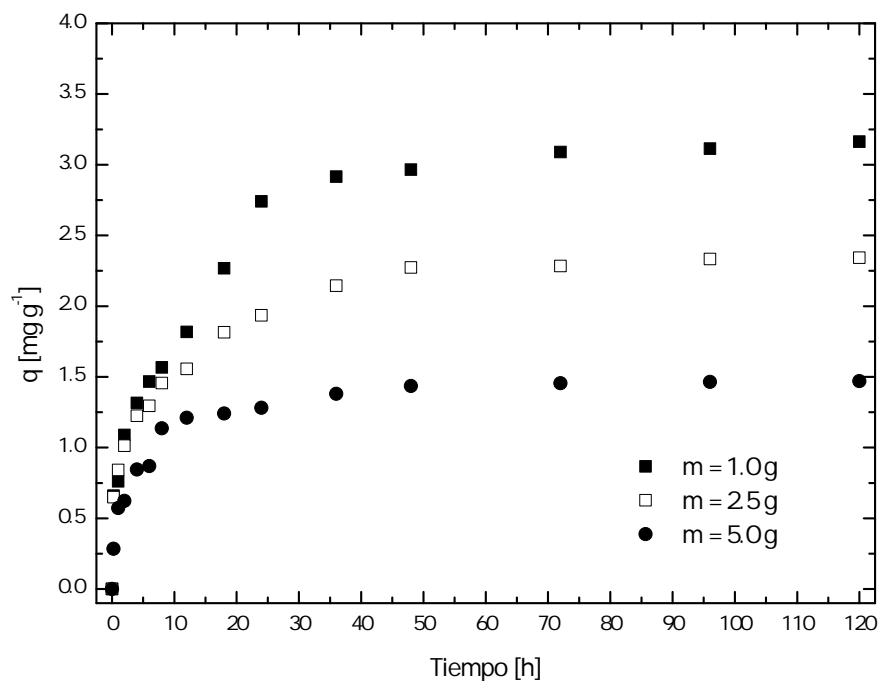


Figura 4.10. Efecto de la dosis del adsorbente

es la baja capacidad de adsorción de la zeolita. El aumento de la adsorción puede no ser directamente proporcional a la concentración del adsorbente, se han reportado tendencias similares por otros autores relativas a la adsorción del colorante RB utilizando otros materiales.

4.4.5. Efecto del tamaño de partícula

La adsorción es un fenómeno superficial; como tal, el grado de adsorción es proporcional a la superficie específica, es decir, la parte de la superficie total que está disponible para la adsorción, por lo tanto, se estudió el efecto del tamaño de partícula sobre la adsorción del colorante RB. La Figura 4.11 muestra los resultados experimentales obtenidos de una serie de experimentos realizados, utilizando rangos de tamaño de partícula diferentes. Como se muestra en la Figura 4.11, la capacidad de adsorción aumentó con la disminución del tamaño de las partícula.

La disminución del tamaño de partícula nos conduce a un aumento en el área superficial y por lo tanto un aumento en las oportunidades de adsorción en la superficie externa del adsorbente. Además de la adsorción en la superficie externa del adsorbente

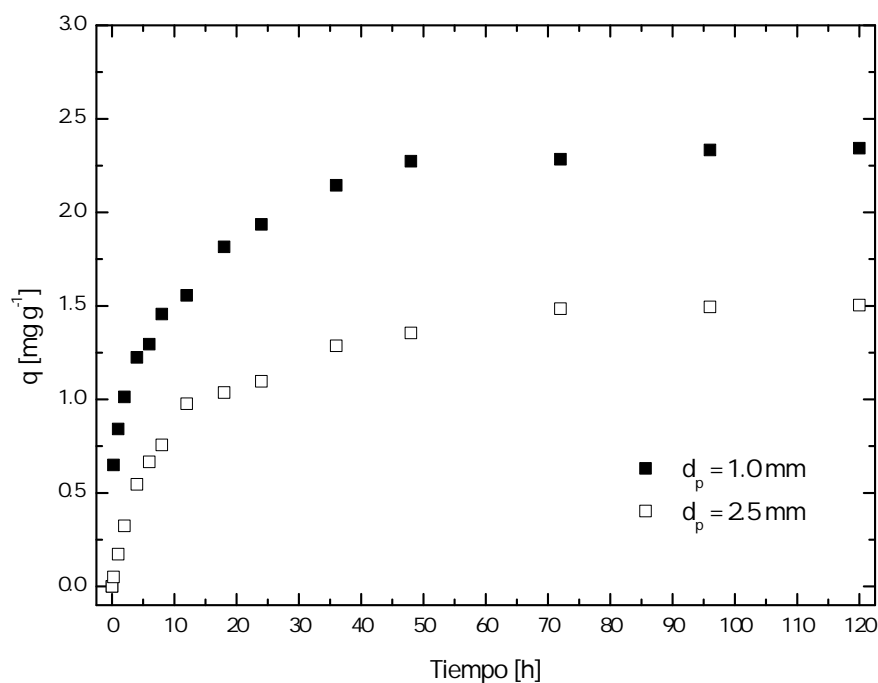


Figura 4.11. Efecto del tamaño de partícula

también existe la difusión intra-partícula de la superficie exterior hacia dentro de los poros del material. La resistencia difusional al transporte de masa es mayor para las partículas grandes. Debido a diversos factores, como la longitud de la ruta difusional o resistencia del transporte de masa, tiempo de contacto y secciones bloqueadas de la partícula que no pueden ser utilizadas para la adsorción, por lo tanto, se sugiere que las moléculas del colorante RB no penetran completamente la partícula o que las moléculas del colorante RB se adsorben cerca de la superficie externa de la partícula.

4.4.6. Efecto del pH de la solución

En la Figura 4.12 se presenta el efecto del pH (3-12) sobre la adsorción del colorante RB sobre zeolita natural. Los resultados muestran que la adsorción en zeolita natural es un proceso dependiente del pH. La capacidad de adsorción de la zeolita disminuyó cuando aumentó el pH. El efecto del pH en la adsorción puede explicarse por el hecho de que el pH de la solución puede afectar significativamente la carga superficial del adsorbente y el grado de ionización y especiación del adsorbato (Özcan *y col.*, 2005).

La reducción de la adsorción del colorante RB sobre el rango de pH puede referirse

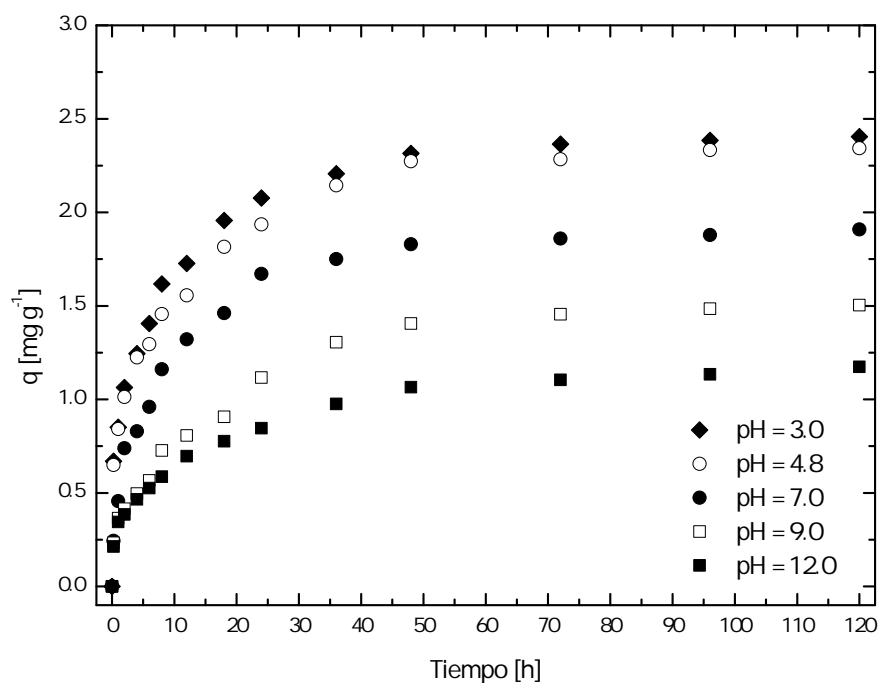


Figura 4.12. Efecto del pH de la solución

a dos posibles mecanismos: interacción electrostática y reacción química entre los minerales de la zeolita y el colorante. Se ha reportado que SiO_2 , Al_2O_3 y CaO , componentes principales del adsorbente estudiado, tienen un valor de punto de carga cero de 2.2, 8.3 y 11.0, respectivamente (Mall *y col.*, 2005). En un pH ácido, la carga negativa de los sitios de sílice del adsorbente es balanceada por iones de H^+ , por lo tanto se reducen los problemas a la difusión de los iones del colorante RB (Mall *y col.*, 2005). Puesto que hay un aumento significativo en las atracciones electrostáticas entre las cargas negativas del colorante aniónico y las cargas positivas de los sitios de la alúmina y del dióxido de calcio, lo que aumenta la adsorción del colorante (Özcan *y col.*, 2004). A medida que aumenta el pH del sistema se incrementan el número de sitios con carga negativa y el número de sitios cargados positivamente disminuyen. Una capacidad de adsorción baja puede atribuirse a una repulsión iónica entre la superficie de la zeolita y las moléculas del colorante. Además de esto, una gran cantidad de iones OH^- en solución básica crean un entorno competitivo con iones del colorante para los sitios de adsorción, causando una disminución en la adsorción.

Es probable que el efecto del pH sobre la capacidad de adsorción sea controlado por

las propiedades del material absorbente y adsorbato. Además, el aumento en la capacidad de adsorción de zeolitas en el pH ácido puede referirse a la creciente complejidad de los canales de la zeolita. Korkuna *y col.* (2006) declaró que la modificación ácida de la zeolita natural (Clinoptilolita) puede mejorar las características del adsorbente debido a reacciones de descationización y desaluminización, así como disolviendo fragmentos amorfos de sílice, los cuales bloquean los canales de la zeolita, resultando un aumento en la distribución de poros. Sin embargo, se observó que en el intervalo de pH alcalino, la adsorción del colorante todavía tiene lugar en buena proporción, y a su vez, es muy importante señalar que el colorante puede ser adsorbido en el pH original. Esto es indicativo de la posibilidad de emplear este material como alternativa de adsorbente de bajo costo.

4.5. Modelos cinéticos de adsorción

Los modelos cinéticos de adsorción son importantes en la remoción de colorantes de las aguas residuales. En los experimentos de tanque agitado se probaron diferentes modelos cinéticos descritos en el apartado 1.5. Las constantes de velocidad de cada ecuación cinética a diferentes parámetros de adsorción se calcularon como se describe en los apartados 1.5.1 y 1.5.2. Los parámetros estadísticos como el coeficiente de regresión entre los valores experimentales y los predichos por el modelo cinético se calcularon para encontrar el mejor ajuste.

4.5.1. Cinética de pseudo primer orden

La ecuación de pseudo primer orden (Ec. 1.7) se graficó a diferentes parámetros de adsorción tales como la concentración inicial de colorante RB, dosis adsorbente, velocidad de agitación, tamaño de partícula, temperatura y pH de la solución (Figuras E.3 - E.8). Los valores de la constante de velocidad k_1 y del coeficiente de regresión R^2 se muestran en la Tabla 4.5.

De la tabla se observa que los valores de k_1 se redujeron de 0.0522 a 0.0301, cuando el valor de la velocidad de agitación disminuyó de 200 a 0 rpm. Con las variaciones en la concentración inicial del colorante RB de 10 a 100 mg L⁻¹ y de la temperatura, los valores de k_1 no mostraron ninguna tendencia concreta. A su vez, el valor de k_1 se mantuvo

Tabla 4.5. Constantes cinéticas de pseudo primer orden

	k_1	R^2		k_1	R^2
Velocidad de agitación			Dosis de adsorbente		
0 rpm	0.0301	0.9478	1.0 g	0.0449	0.9478
50 rpm	0.0439	0.9249	2.5 g	0.0522	0.9705
100 rpm	0.0499	0.9574	5.0 g	0.0567	0.9615
200 rpm	0.0522	0.9705	Tamaño de partícula		
Concentración Inicial			1.0 mm	0.0522	0.9705
10 mg L ⁻¹	0.0341	0.8802	2.5 mm	0.0522	0.9830
20 mg L ⁻¹	0.0522	0.9705	pH de la solución		
50 mg L ⁻¹	0.0462	0.9723	3.0	0.0489	0.9634
100 mg L ⁻¹	0.0459	0.9612	4.8	0.0522	0.9705
Temperatura			7.0	0.0445	0.9284
20 °C	0.0522	0.9705	9.0	0.0449	0.9876
35 °C	0.0455	0.9457	12.0	0.0346	0.9665
50 °C	0.0520	0.9044			

constante con el aumento en el tamaño de partícula. También se incrementó k_1 con el aumento de la dosis del adsorbente. El valor del coeficiente de regresión R^2 varió entre 0.8802 a 0.9876.

Se puede concluir que el modelo de pseudo primer orden no ajusta los datos de cinética de adsorción del colorante en la zeolita natural, por lo que el proceso no es enteramente una reacción de primer orden. De igual manera, se ha encontrado en otras investigaciones (Wen *y col.*, 2006) que este modelo no es el óptimo para ajustar los datos de cinética de adsorción en zeolita natural tipo clinoptilolita. Además, se ha reportado que aplicar modelos cinéticos simples, tales como ecuaciones de primer o segundo orden, no es del todo correcto en sistemas de adsorción con adsorbentes poco homogéneos como las zeolitas naturales.

4.5.2. Cinética de pseudo segundo orden

El modelo cinético de pseudo segundo orden también se utilizó para evaluar el ajuste con los datos experimentales. Las gráficas se realizaron con la ecuación cinética de pseudo

segundo orden (Ec. 1.8) a partir de los datos experimentales a diferentes parámetros. Las gráficas resultantes se muestran en las figuras E.9 - E.14 (Ápndice E). Los valores de la velocidad de adsorción inicial h , la constante de velocidad k_2 y el coeficiente de regresión R^2 se muestran en la Tabla 4.6. Los valores de k_2 disminuyen de 0.1613 a 0.1146 cuando la temperatura disminuyó de 50 a 20 °C. De manera similar, los valores de k_2 disminuyeron de 0.2616 a 0.0596 con la reducción de la dosis del adsorbente de 5.0 a 1.0 g. Con el aumento en el tamaño de partícula disminuyeron los valores de k_2 de 0.1146 a 0.0815 respectivamente. Con las variaciones en la concentración inicial del colorante RB, en la velocidad de agitación y en el pH de la solución no se observó ninguna tendencia concreta en los valores de k_2 .

Tabla 4.6. Constantes cinéticas de pseudo segundo orden

	h	k_2	R^2		h	k_2	R^2
Vel. de agitación				Dosis de adsorbente			
0 rpm	0.2658	0.1381	0.9930	1.0 g	0.6422	0.0596	0.9948
50 rpm	0.6737	0.1511	0.9984	2.5 g	0.6623	0.1146	0.9973
100 rpm	0.7074	0.1294	0.9976	5.0 g	0.5879	0.2616	0.9990
200 rpm	0.6623	0.1146	0.9973	Tamaño de partícula			
Concentración Inic.				1.0 mm	0.6623	0.1146	0.9973
10 mg L ⁻¹	0.1573	0.1048	0.9752	2.5 mm	0.2089	0.0815	0.9955
20 mg L ⁻¹	0.6623	0.1146	0.9973	pH de la solución			
50 mg L ⁻¹	1.2360	0.1009	0.9978	3.0	0.7857	0.1303	0.9984
100 mg L ⁻¹	1.9445	0.0823	0.9983	4.8	0.6623	0.1146	0.9973
Temperatura				7.0	0.4791	0.1243	0.9978
20 °C	0.6623	0.1146	0.9973	9.0	0.2223	0.0888	0.9899
35 °C	0.6799	0.1479	0.9984	12.0	0.2031	0.1403	0.9927
50 °C	0.6589	0.1613	0.9988				

El modelo cinético de pseudo segundo orden, describe muy bien la adsorción del colorante de acuerdo con los coeficientes de correlación, estos están generalmente por encima de 0.990 y son superiores a las del modelo de pseudo primer orden. Esto puede explicarse por el mecanismo de adsorción, el cual implica a las fuerzas de valencia a través del uso compartido o intercambio de electrones entre el colorante y el adsorbente (Li y col., 2010).

En la Tabla 4.6 se observa claramente que las constantes de velocidad k_2 varían considerablemente con las condiciones de operación. La dependencia de la constante de velocidad k_2 con respecto a la masa del colorante adsorbido en un tiempo de 120 h se ilustra en la Figura 4.13, también se observaron comportamientos similares para el efecto de las otras condiciones de operación sobre la constante k_2 . Como ya se ha mencionado, se considera que el modelo cinético de segundo orden interpreta la velocidad de adsorción del colorante de manera satisfactoria, pero la constante k_2 varía sin tendencia alguna con respecto a las condiciones de operación del sistema. Por lo tanto, no se puede predecir k_2 de las condiciones de operación y este comportamiento puede restringir drásticamente la aplicación del modelo cinético para predecir la velocidad de adsorción del colorante en la zeolita natural.

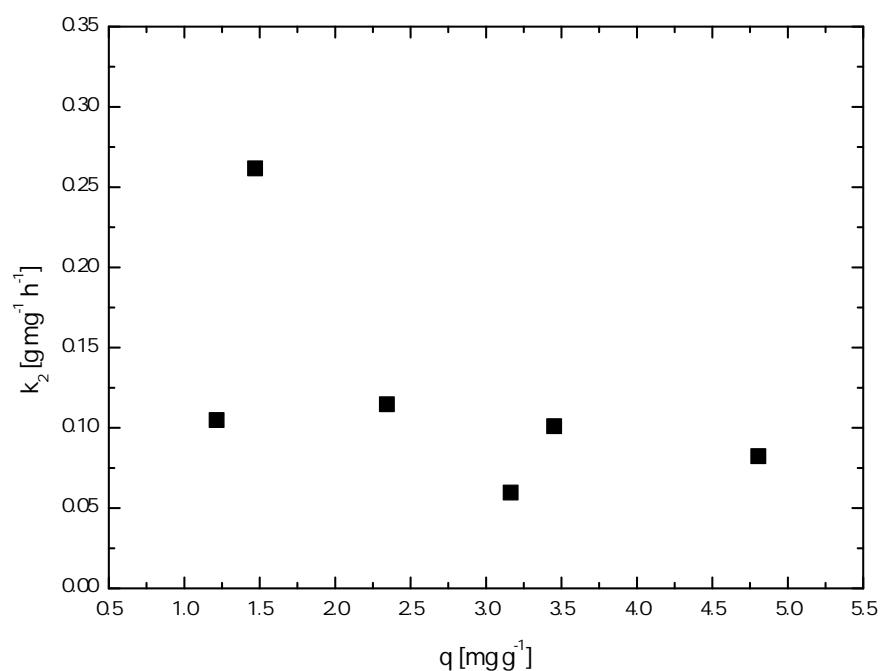


Figura 4.13. Efecto de la masa del colorante adsorbido en el equilibrio, q_e , sobre la constante de velocidad k_2 .

Las constantes del modelo cinético no están relacionadas con las condiciones experimentales y varían sin ninguna tendencia, además sus variaciones no tienen ningún significado físico. Pese a ello, los modelos cinéticos se han utilizado ampliamente para interpretar la velocidad de adsorción, debido a su simplicidad y fácil empleo.

4.6. Modelado matemático

4.6.1. Adsorción en tanque agitado

Mediante la realización de los experimentos de adsorción en un sistema de tanque agitado se obtuvo el valor del coeficiente de difusión efectivo en los poros D_{eff} , para cada una de las condiciones de operación ensayadas en el presente trabajo. Dicho parámetro se determinó mediante el ajuste de los datos cinéticos experimentales al modelo de adsorción propuesto para este sistema (Apartado 2.2).

De esta manera, se estudió la influencia de las variables de operación sobre el valor de D_{eff} . Las condiciones generales de los experimentos (velocidad de agitación, concentración inicial, temperatura, masa del adsorbente, tamaño de partícula y pH) se muestran en la Tabla 4.4. Los resultados del ajuste para cada uno de los experimentos se muestran en la Tabla 4.7, en las que se incluyen, junto con las variables de operación y los valores del coeficiente de difusión en los poros D_{eff} .

Tabla 4.7. Condiciones experimentales de las curvas de decaimiento de la concentración para la adsorción de colorante RB en zeolita. Parámetros del modelo difusional.

Exp. No.	d_p (mm)	Agit. (rpm)	C_{A0} (mg L ⁻¹)	m (g)	pH	T (°C)	D_{eff} (cm ² s ⁻¹)
4	1.0	200	20.0	2.5	4.8	20	1.2987×10^{-9}
5	1.0	200	10.0	2.5	4.8	20	8.7199×10^{-10}
6	1.0	200	50.0	2.5	4.8	20	1.3792×10^{-9}
7	1.0	200	100.0	2.5	4.8	20	1.6942×10^{-9}
8	1.0	200	20.0	2.5	4.8	35	2.4186×10^{-9}
9	1.0	200	20.0	2.5	4.8	50	4.8180×10^{-9}
10	1.0	200	20.0	1.0	4.8	20	3.0983×10^{-9}
11	1.0	200	20.0	5.0	4.8	20	3.1517×10^{-10}
12	2.5	200	20.0	2.5	4.8	20	1.5223×10^{-10}
13	1.0	200	20.0	2.5	3.0	20	1.3386×10^{-9}
14	1.0	200	20.0	2.5	7.0	20	7.5228×10^{-10}
15	1.0	200	20.0	2.5	9.0	20	2.7769×10^{-10}
16	1.0	200	20.0	2.5	12.0	20	1.8369×10^{-10}

En la Tabla 4.7 se resumen los valores del coeficiente de difusión efectivo. Estos serán los utilizados en la simulación del proceso de adsorción del colorante RB en la zeolita natural y se usarán en la estimación de los parámetros cinéticos durante la etapa de

modelado en lecho empacado. Estos valores del coeficiente de difusividad efectiva son del mismo orden que los reportados para la difusividad de líquidos en zeolitas naturales (Martins *y col.*, 2010; Meshko *y col.*, 2001; Ruthven, 1984).

Efecto de la masa de colorante adsorbida en el coeficiente de difusión

Se estudió el efecto de la masa de colorante RB adsorbida sobre la D_{eff} variando la concentración inicial de colorante y manteniendo constante la masa de zeolita natural o cambiando la masa de zeolita natural y manteniendo constante la concentración inicial de colorante. Para una masa de zeolita natural de 2.5 g., la Figura 4.14 muestra las curvas de decaimiento de la concentración a una concentración inicial de 10, 20, 50 y 100 mg L⁻¹ (Exp. Nos. 4,6 y 7).

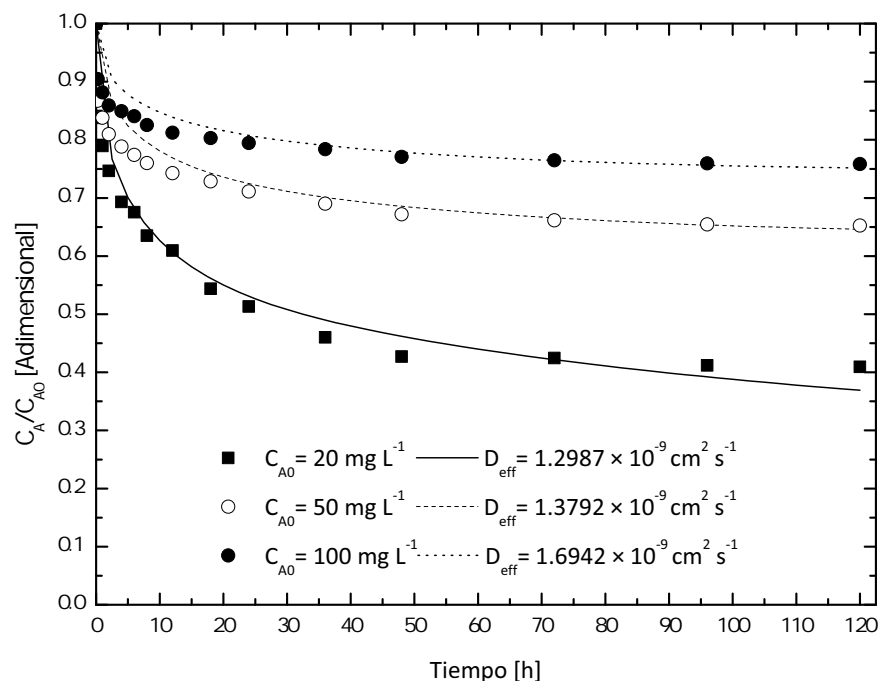


Figura 4.14. Efecto de la masa del colorante sobre las curvas de decaimiento de la concentración del colorante. Las líneas representan las predicciones del modelo difusional. Exp. Nos. 4, 6 y 7.

Esta figura muestra que el modelo interpretó razonablemente los datos experimentales y que aumenta la D_{eff} con la concentración. A una concentración inicial de colorante de 20 mg L⁻¹, se obtuvieron las curvas de decaimiento de concentración para las cantidades de zeolita natural de 1.0, 2.5 y 5.0 g. (Exp. Nos. 4, 10 - 11). Las curvas de decaimiento de concentración de los experimentos Nos. 4, 10 - 11 se presentan en el Apéndice E

y mostraron el mismo comportamiento que se muestra en la Figura 4.14. Además, el modelo interpreta satisfactoriamente los datos experimentales y D_{eff} aumentó conforme la concentración del colorante (Tabla 4.7). Los valores de D_{eff} en la Tabla 4.7 han demostrado claramente que D_{eff} aumenta con la concentración. Una posible explicación de esta tendencia es que las moléculas de colorante fueron inicialmente adsorbidas en sitios que requieren mayor energía de adsorción y muy pocas de las moléculas adsorbidas tienen suficiente energía para ser desorbidas desde un sitio y difundirse a otro sitio de adsorción. Una vez que se ocupan los sitios con mayor energía de adsorción, las moléculas de colorante fueron adsorbidas en sitios con menor energía de adsorción por lo que más moléculas de colorante pueden ser desorbidas y moverse desde un sitio a otro.

Efecto del diámetro de partícula en el coeficiente de difusión efectivo

El efecto del tamaño de partícula en la velocidad de adsorción se estudió utilizando diferentes diámetros de partículas de zeolita natural y manteniendo el resto de las condiciones experimentales constantes.

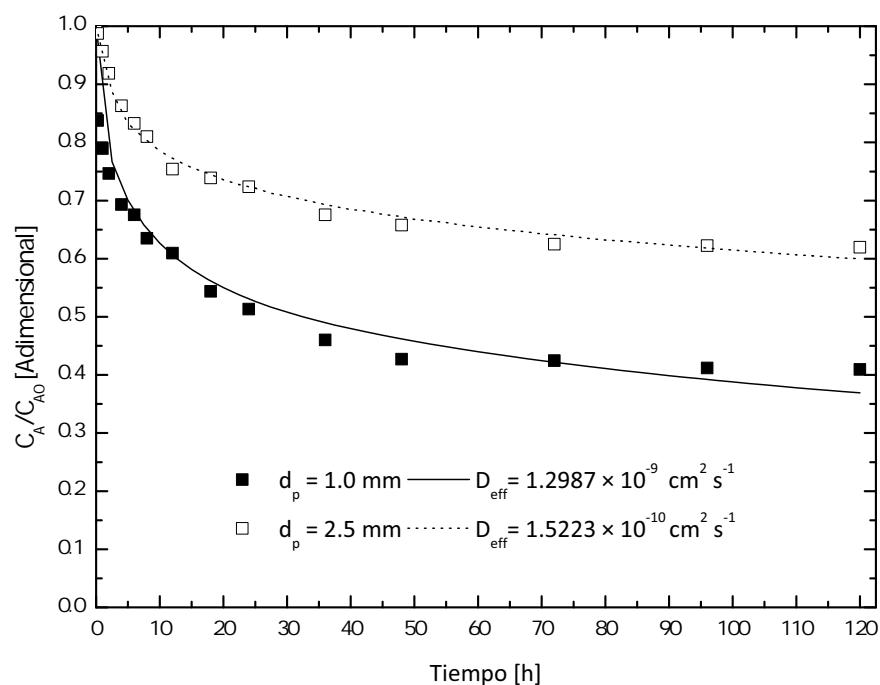


Figura 4.15. Efecto del diámetro de partícula sobre las curvas de decaimiento de la concentración del colorante RB. Las líneas representan las predicciones del modelo difusionales. Exp. Nos. 4 y 12.

Las curvas de decaimiento de concentración experimentales para los experimentos

Nos. 4 y 12 se muestran en la Figura 4.15 donde se observa una mayor adsorción de colorante RB mediante la reducción del diámetro de las partículas de zeolita. Este resultado implica que la velocidad de adsorción aumenta mientras disminuye el diámetro de la partícula. Este comportamiento se esperaba ya que la velocidad de adsorción del colorante RB fue controlada por la difusión intra-partícula. Si el diámetro de la partícula es menor, entonces, la distancia recorrida por las moléculas del colorante RB de la superficie externa a los sitios activos dentro de los poros será más corta, lo que resulta en una velocidad mayor de adsorción.

Efecto de la temperatura en el coeficiente de difusión efectivo

El efecto de la temperatura sobre la D_{eff} se investigó mediante la obtención de las curvas de decaimiento de la concentración a temperaturas de 20, 35 y 50 °C y a una concentración inicial de 20 mg L⁻¹ (Exp. Nos. 4, 8 y 9). La masa de zeolita natural en todos estos experimentos se mantuvo constante en 2.5 g. Se observó que las curvas varían ligeramente con la temperatura porque el equilibrio de adsorción apenas es influenciado por la temperatura.

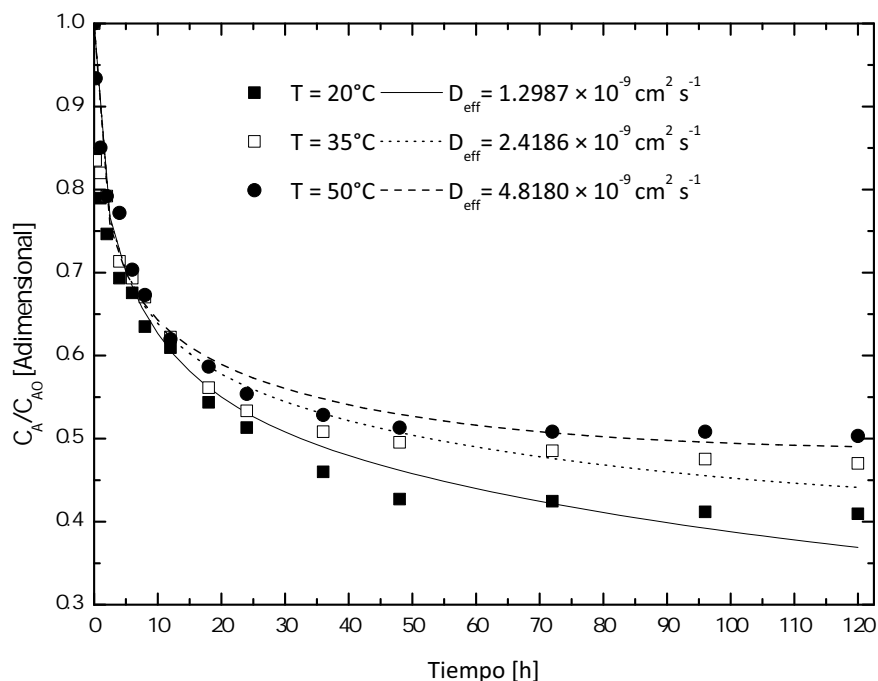


Figura 4.16. Efecto de la temperatura sobre las curvas de decaimiento de la concentración del colorante RB. Las líneas representan las predicciones del modelo difusional. Exp. Nos. 4, 8 y 9.

En la Figura 4.16 se muestran los datos experimentales de las curvas de decaimiento de la concentración a las diferentes temperaturas. Se observa que el modelo interpreta satisfactoriamente los datos experimentales a diferentes temperaturas. Los valores de D_{eff} dados en la Tabla 4.7 muestran que D_{eff} aumento cuando la temperatura es mayor. El efecto de la temperatura sobre la D_{eff} se ilustra en la Figura 4.16. Este comportamiento se atribuyó al hecho de que las moléculas del colorante adsorbidas tienen una mayor energía interna cuando la temperatura se incrementó. Por lo tanto, al incrementar la temperatura, las moléculas adsorbidas de colorante requieren menos energía para ser desorbidas desde un sitio y, a continuación, difundieron a otro sitio.

Como la difusión se ve afectada por la temperatura en el proceso de adsorción. Es posible determinar la energía de activación del proceso, la cual puede ser calculada mediante la Ecuación de Arrhenius (Ec.4.1) (Miyabe y Takeuchi, 1997).

$$D_{eff} = D_0 \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right) \quad (4.1)$$

donde E_A es la energía de activación ($J \text{ mol}^{-1}$), D_{eff} es el coeficiente de difusión ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$), D_0 es el factor de frecuencia del coeficiente de difusión ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$), R es la constante de los gases ($J \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), y T es la temperatura de la solución (K). Se sustotuyeron los valores experimentales de D_{eff} a la Ec. 4.1 a diferentes temperaturas y se calcularon las constantes D_0 y E_A mediante el uso de un método de estimación lineal. Los valores de estas constantes se dan en la Tabla 4.8 y la Ec. 4.1 se representa en la Figura 4.17.

Tabla 4.8. Valores del factor de frecuencia y de la energía de activación para el coeficiente de difusión

Exp. No.	T (°C)	$D_{eff} \times 10^9 \text{ (cm}^2 \text{ s}^{-1}\text{)}$	$D_0 \text{ (cm}^2 \text{ s}^{-1}\text{)}$	$E_A \text{ (KJ mol}^{-1}\text{)}$
4	20	1.2987		
8	35	2.4186	1.6877×10^{-3}	34.3630
9	50	4.8180		

Wu (2007) sugiere que normalmente el proceso de fisorción tiene una energía de activación de (5 a 40) kJ mol^{-1} , mientras que la quimisorción tiene una mayor energía de activación (40 a 800) kJ mol^{-1} . También, sugiere que pequeños valores de la energía de activación ($<42 \text{ kJ mol}^{-1}$) indican un proceso controlado por la difusión y valores más altos de la energía de activación ($>42 \text{ kJ mol}^{-1}$) indican un proceso controlado químicamente

debido a que la dependencia de la difusividad con la temperatura es relativamente débil. Tomando en cuenta lo anterior, la energía de activación obtenida nos indica que el tipo de adsorción corresponde a una adsorción física. Por lo tanto, la afinidad del colorante con la zeolita puede atribuirse a las fuerzas de Van der Waals, atracciones electrostáticas o enlaces de hidrógeno entre el colorante y la superficie de las partículas. Estos valores son coherentes comparados con los valores de la literatura donde se encontró que la energía de activación es de $33.96 \text{ kJ mol}^{-1}$ para la adsorción de azul maxilon GRL sobre sepiolita (Dogan *y col.*, 2006), $33.35 \text{ kJ mol}^{-1}$ para la adsorción del colorante reactivo (Rojo Procion MX-5B) sobre nanotubos de carbono (Wu, 2007), $37.21 \text{ kJ mol}^{-1}$ para la adsorción de cafe básico 1 sobre poli (ácido glutámico-c) (Inbaraj *y col.*, 2007).

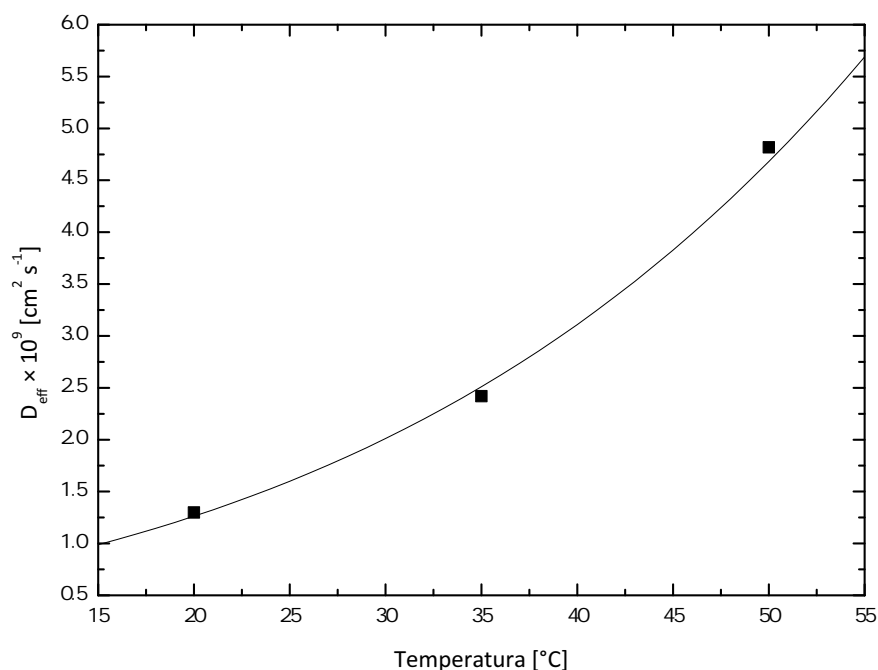


Figura 4.17. Efecto de la temperatura sobre el D_{eff} . La línea representa la Ec.4.1.

4.6.2. Adsorción en lecho empacado

En el modelo matemático se han incluido las etapas de transporte de materia por difusión externa, así como la existencia de flujo no ideal debida a los efectos de dispersión axial, estas etapas se caracterizan por un parámetro cinético (k_g y D_{Az}). Los experimentos que se llevaron a cabo permitieron la obtención del los parámetros correspondientes a la

isoterma de equilibrio, que en el caso de la adsorción de colorante en la zeolita estudiada ha mostrado un comportamiento no ideal.

Para desarrollar la simulación y el diseño del proceso de adsorción en lecho empacado a partir del modelo matemático planteado, es necesario conocer las características físicas del adsorbente (densidad, tamaño de poro y de partícula), del adsorbato (difusividad molecular) y del sistema experimental (dimensiones y porosidad del lecho) así como las condiciones de operación definidas para la realización de los experimentos (velocidad, tamaño de partícula, temperatura y concentración de alimentación). Los ensayos de caracterización del adsorbente son los comúnmente utilizados para tal fin (ver Apartado 4.1), mientras que la difusividad molecular del adsorbato puede obtenerse a partir de diversas correlaciones (ver Apéndice D).

La simulación de un proceso permite determinar que variables y de que forma influyen en el mismo, conduciendo, de esta forma, a un mejor y más completo conocimiento del proceso de adsorción de un soluto en un lecho empacado. La simulación matemática, por otro lado, permite el diseño de nuevos procesos así como la optimización de otros ya existentes. En el presente apartado se realiza un estudio teórico de la influencia de las variables que intervienen en el proceso con base en el modelo matemático desarrollado y cuya validez se ha comprobado.

Concepto del factor de efectividad

El modelo descrito anteriormente para un adsorbedor de lecho empacado (Apartado 2.3), desprecia la resistencia a la transferencia de masa dentro de la partícula adsorbente. Como los sitios activos donde se adsorben las moléculas están sobre toda la superficie exterior de la partícula, y la mayoría de los adsorbentes tienen, sin embargo, una estructura porosa, donde la mayoría de la superficie reside en el interior y solo se puede acceder a través de los poros. En un adsorbente poroso la adsorción tiene lugar simultáneamente con el transporte de masa, y ambos procesos se deben considerar en forma conjunta.

Sin embargo, la incorporación de la resistencia intra-partícula dentro del modelo del adsorbedor de lecho empacado agrega una dimensión adicional al problema. Cuando aparecen los efectos difusionales, toma sentido hablar de factor de efectividad intra-partícula, el cual fue introducido por Thiele (1939). Éste describe el efecto de las

resistencias difusionales sobre la velocidad de adsorción real dentro de la partícula, y el que permite también referir (la velocidad de adsorción) a las condiciones más fácilmente evaluables de la superficie de la partícula. Es por todo ello necesario el cálculo de para poder evaluar la velocidad de adsorción dentro de la partícula adsorbente en condiciones reales.

$$\eta = \frac{\text{Adsorción con limitaciones por transferencia}}{\text{Adsorción sin limitaciones por transferencia}} \quad (4.2)$$

Una exhaustiva investigación sobre solución analítica y métodos de aproximación del factor de efectividad puede ser consultada en Aris (1975). El factor de efectividad puede ser calculado analíticamente para una partícula isotérmica esférica.

$$\eta = \frac{1}{\phi} \frac{(3\phi)\coth(3\phi) - 1}{3\phi} \quad (4.3)$$

donde ϕ es el módulo de Thiele, el cual se define para una cinética de orden i como:

$$\phi = \frac{V_p}{S_p} \sqrt{\frac{i+1}{2} \frac{k_2 C_A^{i-1}}{D_{eff}}} \quad (4.4)$$

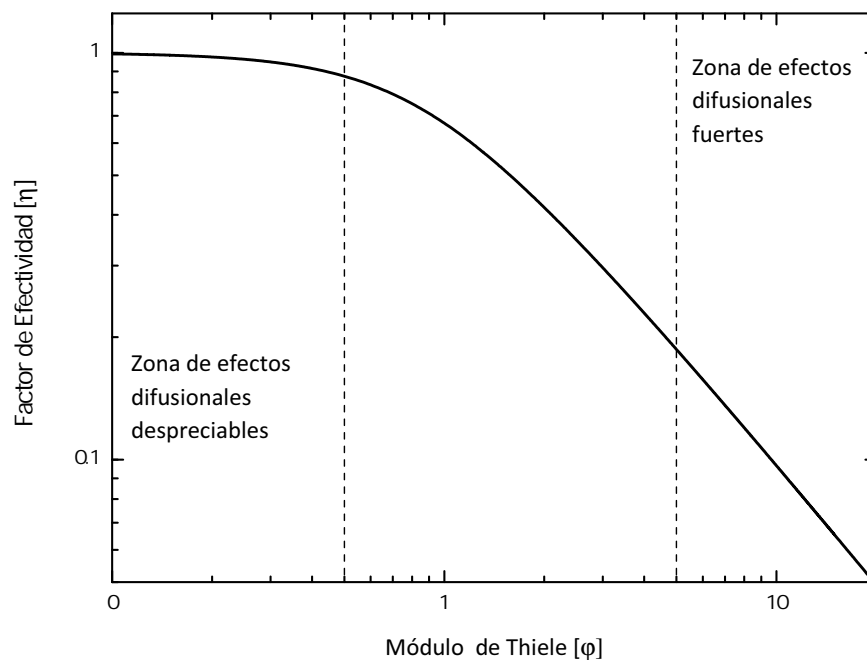


Figura 4.18. Factor de efectividad (η) como función del módulo de Thiele (ϕ) para una partícula isotérmica.

De acuerdo con las ecuaciones expuestas para el factor de efectividad y el módulo de Thiele, se calcularon estos parámetros para identificar la importancia de los efectos difusionales en nuestro proceso. Los valores del módulo de Thiele calculados están en un rango de (0.21 - 0.56).

Del análisis de los valores de η frente a ϕ se deduce que, cuando el módulo de Thiele es menor que 0.5, y la velocidad de difusión no limita a la de adsorción, el valor del factor de efectividad tiende a 1 (Ver Figura 4.18). Por lo tanto la resistencia a la difusión puede ser despreciable. Para el caso en que ϕ es mayor que 5, η tenderá a $\frac{1}{\phi}$. Bajo esta situación el factor de efectividad es muy inferior a 1, por lo que la resistencia a la difusión del adsorbente por el interior de la partícula es elevada, y por lo tanto la difusión intra-partícula debe ser considerada puesto que afecta la velocidad de adsorción.

Efecto de la velocidad

La velocidad de las aguas residuales es un parámetro importante para el diseño de una columna de adsorción. Se realizaron simulaciones a distintos valores de velocidades de 0.050 a 0.25 cm s^{-1} mientras la altura de la columna, el tamaño de las partículas, la temperatura y la concentración del colorante a la entrada se mantuvieron constantes en 1 m, 1 mm, 20 mg L^{-1} y 20 °C, respectivamente. El efecto de la velocidad sobre las curvas de ruptura se muestra en la Figura 4.19.

Como puede observarse en las curvas de ruptura, se logró mayor tiempo para el punto de ruptura del proceso a una velocidad menor. A medida que aumenta la velocidad, se alcanza más rápido el punto de ruptura. Esto puede atribuirse a que la velocidad de adsorción está controlada por el proceso de difusión del colorante desde el seno de la fase móvil hasta el interior de las partículas. En esta situación, la utilización de un tiempo de residencia corto puede conducir a que, en una sección transversal de la columna, no todas las moléculas de adsorbato tengan el tiempo de residencia suficiente como para permitir que se difundan hacia las partículas del adsorbente, disminuyendo la eficacia y la capacidad de adsorción. Los puntos de ruptura obtenidos son a 34.9, 88.7, 118.6 y 178.5 h para las velocidades de 0.250, 0.100, 0.075 a 0.050 cm s^{-1} , respectivamente. El tiempo de residencia, correspondiente a la capacidad de la columna, se encontró que disminuyó desde 50 a 10 min con el aumento de la velocidad de 0.050 a 0.250 cm s^{-1} .

En la Figura 4.19 la forma de las curvas de ruptura no se aprecia muy bien debido a

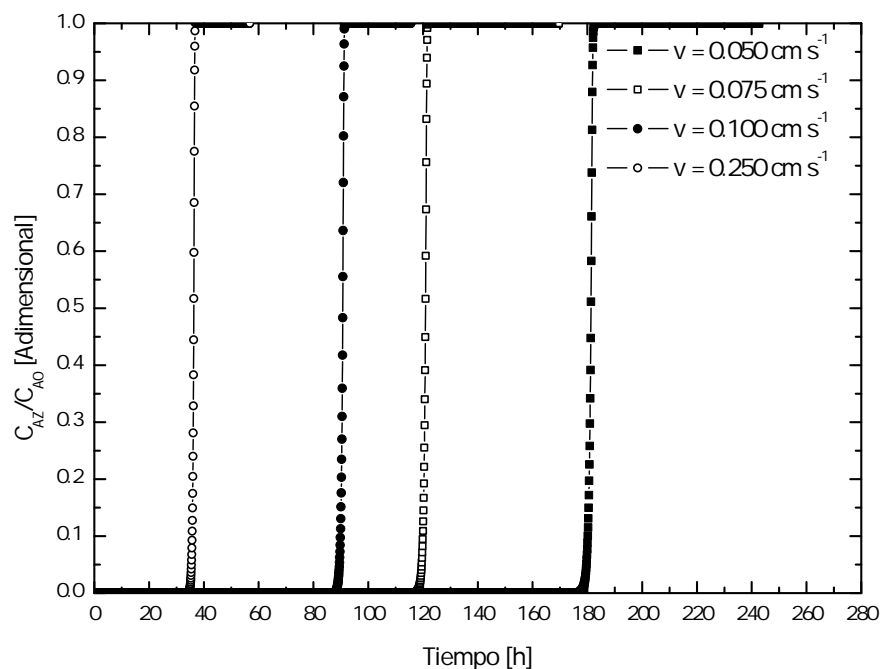


Figura 4.19. Efecto de la velocidad sobre las curvas de ruptura. Sim. No. 1 - 4.

la escala en que esta se presenta. Con la finalidad de observar mejor los cambios en las curvas de ruptura con las variaciones de la velocidad se realiza un cambio de escala, el cual se presenta a continuación.

La Figura 4.20 muestra que a medida que aumenta la velocidad, la curva de ruptura se vuelve más pronunciada. La disminución del punto de ruptura con el aumento de la velocidad puede deberse a la capacidad de saturación del lecho empacado se basa en el transporte de masa, dando lugar a un tiempo más corto para la saturación a velocidades más altas. La razón probable para el aumento de la pendiente de la curva de ruptura con el aumento de la velocidad (0.05 a 0.25 cm s^{-1}) es que, cuando el tiempo de residencia del colorante RB en la columna no es el tiempo suficiente para que el equilibrio de adsorción llegue a esa velocidad, la solución de colorante RB deja la columna antes de llegar al equilibrio. Y, por lo tanto, el tiempo de contacto para el colorante RB con la zeolita es muy corto a mayores velocidades, lo que puede causar una reducción en la eficiencia de la eliminación.

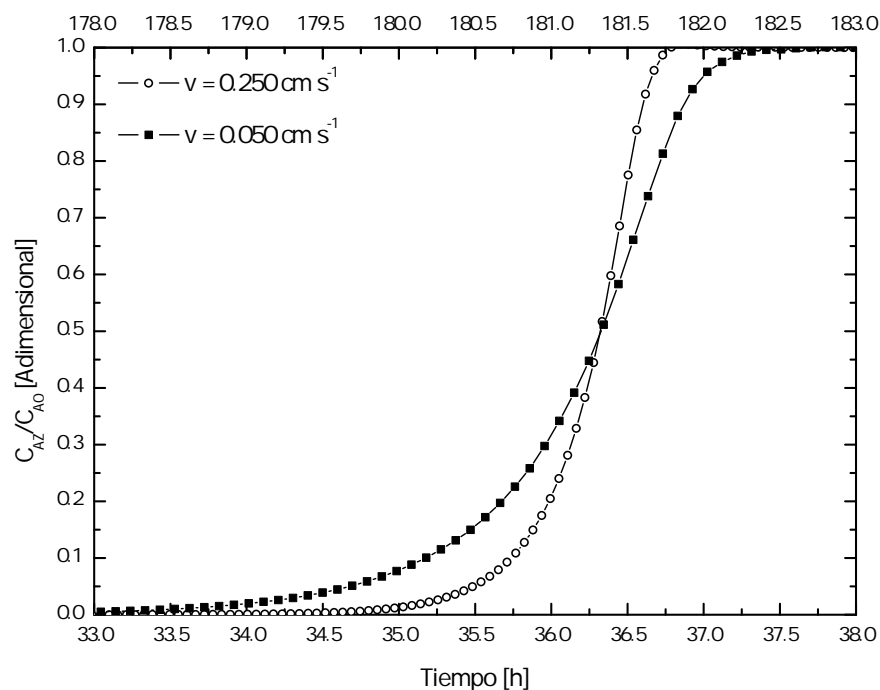


Figura 4.20. Efecto de la velocidad sobre las curvas de ruptura. Sim. No. 1 y 4.

Efecto de la concentración

Como puede observarse en la Figura 4.21, el aumento de la concentración de colorante en la solución de alimentación a la columna afecta a la forma de las curvas de ruptura teóricas. Se prueba que las curvas correspondientes a una mayor concentración alcanzan la saturación del lecho a tiempos inferiores que los correspondientes a los de concentración inferior.

Esto se debe a que a menores concentraciones de colorante el transporte es relativamente más lento debido a una disminución en el coeficiente de difusión y/o del coeficiente de transferencia masa (Ruthven, 1984). Por otra parte, a una mayor concentración los sitios activos se ocupan rápidamente, resultado una obtención del punto de ruptura a tiempos más cortos, y, para una baja concentración de colorante inicial, el punto de ruptura se produce más tarde y la superficie de los adsorbentes se satura con colorante en un tiempo relativamente más largo. Este hecho es probablemente asociado con la disponibilidad de sitios de adsorción alrededor o dentro de las partículas adsorbentes que son capaces de capturar el colorante en un menor tiempo de retención.

Por otra parte, de acuerdo con la isoterma de adsorción, en el equilibrio, la cantidad

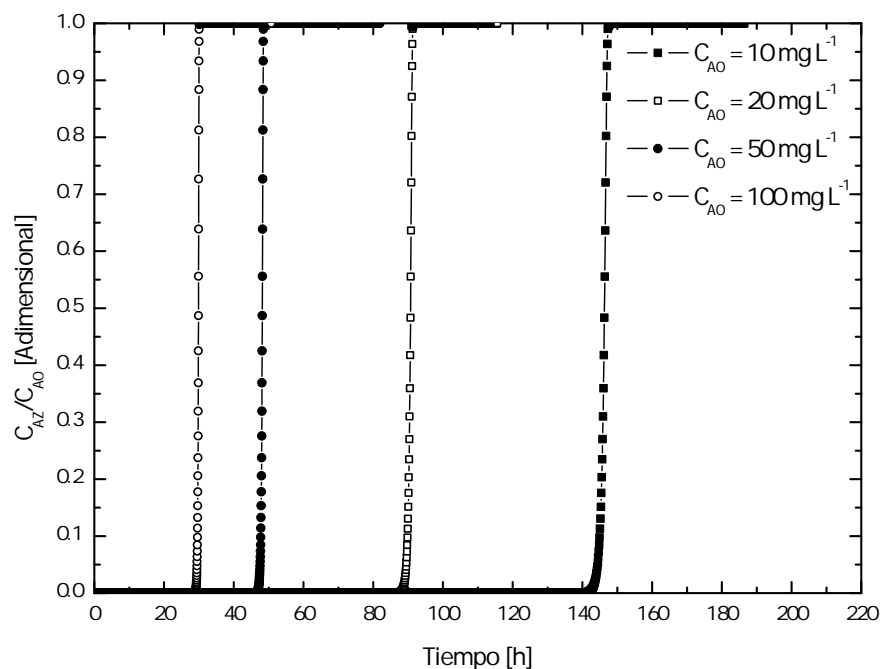


Figura 4.21. Efecto de la concentración sobre las curvas de ruptura. Sim. No. 3, 5 - 7.

de colorante retenida en la zeolita aumenta (hasta alcanzar el valor de saturación) con la concentración del colorante en la fase fluida.

Efecto de la altura de lecho

En el sistema de adsorción estudiado, a medida que la longitud de lecho disminuye, la curva de ruptura se da a menores tiempos, saturándose antes el lecho. En la Figura 4.22 se muestra la influencia de la altura de lecho en la adsorción de colorante en zeolita natural para columnas de igual diámetro interno y tamaño de partícula.

La capacidad del lecho, el porcentaje de eliminación del colorante y el tiempo de ruptura se incrementaron con el incremento de la altura del lecho. Este efecto puede ser causado por las pequeñas irregularidades existentes en el empaquetamiento, ya que en un empaquetamiento aleatorio en una columna de lecho fijo, una partícula de zeolita puede ser directamente obstruida por otra partícula de zeolita, lo que reduce la exposición de las moléculas de colorante con el adsorbente, además de que aumenta el efecto de mezclado y se desvía más de un flujo ideal, por lo tanto, estas condiciones adversas aumentan cada vez más con la altura del lecho. Por otra parte, el aumento de adsorción con tamaños de lecho más grandes también se debe a que existe una mayor cantidad

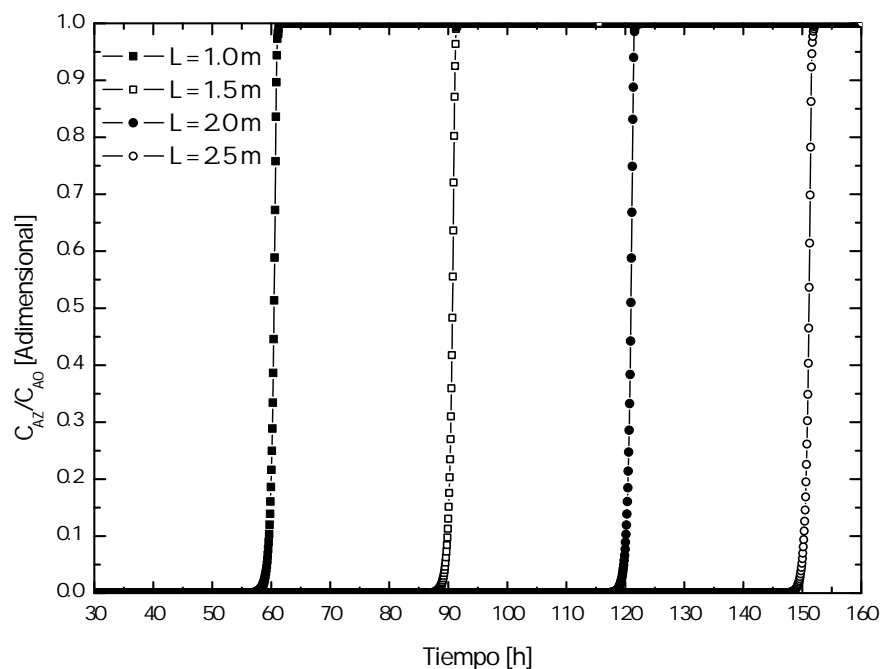


Figura 4.22. Efecto de la altura del lecho sobre las curvas de ruptura. Sim. No. 3, 8 - 10.

de adsorbente, el cual provee de más sitios de adsorción para el colorante. Como es de esperarse, un lecho mayor provee un alto volumen de solución de colorante tratada y por consecuencia un mayor porcentaje de eliminación de colorante. A medida que aumenta la profundidad del lecho, aumenta el tiempo de residencia del líquido dentro de la columna, lo que permite que las moléculas del colorante se difundan mejor hacia el adsorbente. Por lo tanto, la capacidad de lecho cambia con el tiempo de residencia.

Efecto de la temperatura

Se realizaron tres simulaciones a 20 35 y 50 °C respectivamente. En la Figura 4.23 se describen los resultados del efecto de la temperatura sobre las curvas de ruptura.

Con el aumento de la temperatura disminuye la capacidad de adsorción debido a la naturaleza del proceso de adsorción (exotérmica), por lo que ocurre antes el punto de ruptura. Aunque a una temperatura mayor, la isoterma se vuelve menos favorable, lo cual puede dar como resultado una curva de ruptura más ancha, sin embargo, el incremento del coeficiente de transferencia de masa con la temperatura hace la curva de ruptura sea más abrupta. Por lo tanto, el efecto general fue que la temperatura tuvo una considerable influencia sobre la forma de la curva de ruptura para las condiciones estudiadas.

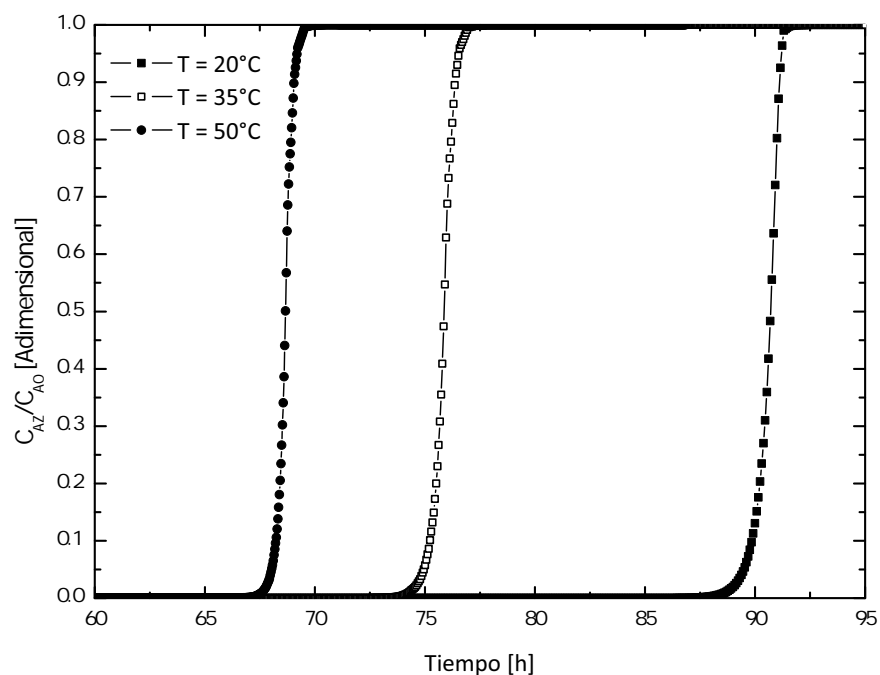


Figura 4.23. Efecto de la temperatura sobre las curvas de ruptura. Sim. No. 3, 11 y 12.

Efecto del tamaño de partícula

Se efectuaron simulaciones para tres tamaños de partícula diferentes 1.0, 2.5 y 5.0 mm. La Figura 4.24 describe los resultados del efecto de los tamaños de las partículas sobre las curvas de ruptura. En la simulación la concentración de colorante a la entrada de la columna y la velocidad se mantuvieron constantes en 20 mg L^{-1} y 0.1 cm s^{-1} , respectivamente.

Como se observa en la figura, la disminución en el tamaño de partícula de 5.0 mm (el mayor tamaño de partícula) a 1.0 mm (el tamaño más pequeño) resultó en un aumento significativo en el punto de ruptura. De hecho, el punto de ruptura se produjo en aproximadamente a las 70 h para un diametro de partícula de 5 mm, para el tamaño de partícula intermedio de 2.5 mm, el punto de ruptura y saturación fueron aproximadamente de 82.5 y 93.5 h, respectivamente y para la partícula de 1 mm el punto de ruptura se produjo a las 87.5 h. Una característica notable de las curvas de ruptura, principalmente para las partículas de tamaño más pequeño, fue el abrupto aumento en los niveles de concentración tras el punto de ruptura del lecho. A pesar de esto, el incremento en el tiempo de ruptura para el caso de las partículas más pequeños fue atribuido debido

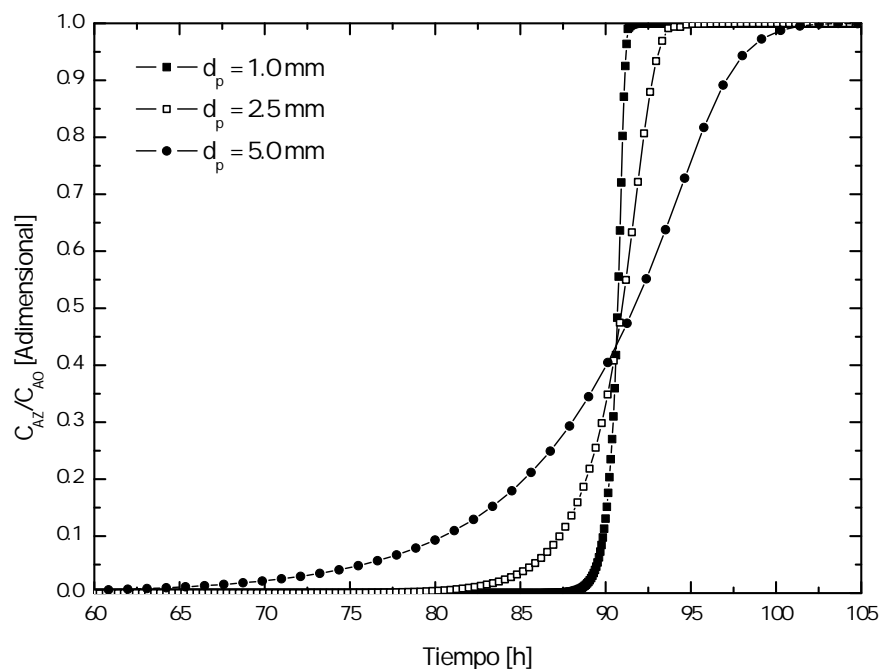


Figura 4.24. Efecto del tamaño de partícula. Sim. No. 3, 13 y 14.

al aumento significativo en la película líquida y al área inter-facial. Es fundamental señalar que un tiempo de ruptura relativamente mayor refleja un mejor rendimiento del adsorbente. Sin embargo, no se puede hacer una inferencia similar para el tiempo de ruptura más corto durante la adsorción, ya que, puede ser consecuencia de que la difusión controle el proceso o que exista una alta reactividad (isoterma de adsorción favorable) del colorante con la zeolita resultando en una saturación inmediata del lecho.

Caída de presión a lo largo de la columna

Una característica importante para el diseño del adsorbedor de lecho empacado, es la caída de presión. La caída de presión rara vez es más de un 10% de la presión total, la cual no es un factor importante en la velocidad de adsorción. Por lo tanto, el efecto de la caída de presión se puede despreciar en las ecuaciones de modelado y se puede asumir un proceso "isobárico". Por lo tanto, un criterio en el cual un proceso puede considerarse isobárico es la relación de la caída de presión en la fase líquida (sobre toda la columna) con la presión del líquido en la entrada de la columna. Si esta relación es cercana a cero, el proceso puede considerarse isobárico. Por el contrario, si la caída de presión es comparable a la presión de entrada, la suposición de un proceso isobárico es inaceptable,

y se debe incluir el balance de momento debido a que se afecta la etapa de adsorción, y en mayor medida, la etapa de desorción del proceso. Como ya se ha mencionado la caída de presión por lo general no tienen un efecto significativo en el rendimiento del proceso. Sin embargo, la caída de presión puede ser de gran importancia para la evaluación de los costos de operación del adsorbedor. En este estudio, se realizaron cálculos de caída de presión para cada simulación en el lecho empacado mediante la ecuación propuesta por Ergun (1952) (Ec. 4.5). Los resultados se muestran en la Tabla 4.9. La ecuación para el cálculo de la caída de presión es la siguiente:

$$\frac{\Delta P}{L} = 150 \frac{\mu_f (1 - \epsilon_b)^2}{d_p^2 \epsilon_b^3} v + 1.75 \frac{\rho_f (1 - \epsilon_b)}{d_p \epsilon_b^3} v^2 \quad (4.5)$$

donde ΔP es la caída de presión, en kPa; L es la altura de la columna, en m; μ_f es la viscosidad del fluido, en el Kg m s⁻¹; v es la velocidad superficial, en m s⁻¹; ρ_f es la densidad del fluido, en kg m³; ϵ_b es la porosidad del lecho y d_p es el diámetro de la partícula en m.

Tabla 4.9. Caída de presión calculada en la columna de lecho empacado.

Simulación	d_p (mm)	v (cm s ⁻¹)	Porosidad ϵ_b	L (m)	P (kPa)	ΔP (kPa)	% ΔP
1	1.0	0.050	0.383	1.50	101.325	0.77	0.76
2	1.0	0.075	0.383	1.50	101.325	1.17	1.15
3	1.0	0.100	0.383	1.50	101.325	1.56	1.54
4	1.0	0.250	0.383	1.50	101.325	4.01	3.96
8	1.0	0.100	0.383	1.00	101.325	1.04	1.03
9	1.0	0.100	0.383	2.00	101.325	2.08	2.05
10	1.0	0.100	0.383	2.50	101.325	2.60	2.56
11	2.5	0.100	0.383	1.50	101.325	0.26	0.25
12	5.0	0.100	0.383	1.50	101.325	0.07	0.06
13	1.0	0.100	0.383	1.50	101.325	1.39	1.37
14	1.0	0.100	0.383	1.50	101.325	0.87	0.86

Según la correlación de Ergun (1952), los parámetros que afectan la caída de presión son el diámetro de las partículas, la velocidad de flujo, la porosidad entre partículas y la longitud de la columna. De acuerdo con la Tabla 4.9 se puede observar que los porcentajes de caída de presión de las simulaciones están por debajo del 10% de la presión total de la columna y en algunos de los casos estos valores tienden a cero, por lo tanto, se puede inferir que la presión no afecta de manera significativa el proceso de adsorción y, por lo tanto, se puede considerar un proceso “isobárico”.

CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos en la presente investigación sobre la adsorción del colorante RB sobre la zeolita natural, se establecen las siguientes conclusiones:

- Se determinaron las isothermas de adsorción del colorante RB sobre la zeolita natural observando un comportamiento no lineal. Los resultados experimentales se ajustaron a la ecuación de Freundlich obteniendo los parámetros característicos del modelo.
- Se realizó un estudio teórico y experimental para conocer la influencia de las variables de operación, las características físicas del sistema y los parámetros cinéticos que intervienen en el proceso.
- Se propuso un modelo matemático que describe de forma adecuada el proceso de adsorción en un tanque agitado, teniendo como parámetro el coeficiente de difusión efectivo, determinándose su valor en función de la temperatura.
- Se propuso un modelo matemático que describe de forma adecuada el proceso de adsorción en un lecho empacado, teniendo como parámetros el coeficiente de dispersión axial y el de transferencia de materia externa. Ambos se determinaron para el sistema experimental estudiado.
- El modelo de adsorción en lecho empacado demostró su capacidad para predecir el comportamiento de la adsorción del colorante RB, por lo que puede ser utilizado como herramienta en el diseño y escalado de la operación de adsorción en lecho empacado.

NOMENCLATURA

α_v = Área interfasial por unidad de volumen (cm^{-1})

C_A = Concentración del colorante en la solución acuosa (mg L^{-1})

C_{A0} = Concentración inicial del colorante en la solución acuosa (mg L^{-1})

C_{Ae} = Concentración del colorante en el equilibrio (mg L^{-1})

C_{Ar} = Concentración del colorante en el volumen del poro a una distancia r (mg L^{-1})

C_{AR} = Concentración del colorante en la solución acuosa en la superficie externa de la zeolita $r = R$ (mg L^{-1})

C_{As} = Concentración del colorante en la superficie de la zeolita (mg L^{-1}).

C_{Az} = Concentración del colorante en la columna a una distancia z (mg L^{-1}).

d_p = Diametro de una partícula de zeolita (cm)

D_0 = Factor de frecuencia del coeficiente de difusión ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)

D_{Az} = Coeficiente de dispersión axial ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)

D_{ep} = Difusividad en el volumen del poro ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)

D_{es} = Difusividad superficial ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)

D_{eff} = Difusividad efectiva en la partícula ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)

E_λ = Energía de activación (J mol^{-1})

k_1 = Constante de la velocidad para la reacción de primer orden (h^{-1})

Nomenclatura

- k_2 = Constante de la velocidad para la reacción de segundo orden ($\text{g mg}^{-1} \text{h}^{-1}$)
- k_g = Coeficiente de transferencia de masa externo en la solución líquida (cm s^{-1})
- K = Constante de la isoterma lineal (L g^{-1})
- K_F = Constante de la isoterma de Freundlich ($\text{mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$)
- K_L = Constante de la isoterma de Langmuir (L mg^{-1})
- L = Longitud de la columna (cm)
- m = Masa de la zeolita (g)
- n = Constante de la isoterma de Freundlich
- P = Presión (kPa)
- q = Masa de colorante adsorbida por unidad de masa de zeolita (mg g^{-1})
- \dot{q} = Concentración del colorante en la fase sólida a una distancia r (mg g^{-1})
- \hat{q} = Concentración del colorante en la fase sólida y en el volumen del poro a una distancia r (mg g^{-1})
- q_0 = Masa inicial de colorante adsorbida por unidad de masa de zeolita (mg g^{-1})
- q_e = Masa de colorante adsorbida en el equilibrio (mg g^{-1})
- q_m = Constante de la isoterma de Langmuir (mg g^{-1})
- r = Distancia en la dirección radial de una partícula de zeolita (cm)
- R_p = Radio de una partícula de zeolita (cm)
- S_p = Área externa superficial de las partículas de zeolita por unidad de masa de zeolita ($\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$)
- t = Tiempo (h)
- v = Velocidad intersticial del fluido (cm s^{-1})
- V = Volumen de la solución con colorante (mL)
- V_p = Volumen de las partículas de zeolita por unidad de masa de zeolita ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
- z = Distancia en la dirección axial de la columna (cm)

Símbolos Griegos

ΔP = Caída de presión de la columna (kPa)

ϵ_b = Fracción hueca de la columna

ϵ_p = Fracción hueca de la zeolita

η = Factor de efectividad

μ_f = Viscosidad del fluido (kg m s^{-1})

ρ_b = Densidad del lecho (g cm^{-3})

ρ_b = Densidad del fluido (g cm^{-3})

ρ_p = Densidad de las partículas de zeolita (g cm^{-3})

ϕ = Módulo de Thiele

BIBLIOGRAFÍA

M.N. Ahmed y R.N. Ram. Removal of basic dye from waste-water using silica as adsorbent. *Environmental Pollution*, 77:79–86, 1992.

Yahya S. Al-Degs, Musa I. El-Barghouthi, Amjad H. El-Sheikh y Gavin M. Walker. Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon. *Dyes and Pigments*, 77:16–23, 2008.

R. Alvarez, J.L. Bueno y L.J. Andrés. Coeficientes de difusión molecular en fase líquida. i - ecuaciones de predicción y de correlación en sistemas binarios. *Ingeniería Química*, 154:137–155, 1982.

Büllent Amarğan. Factors affecting the performances of sepiolite and zeolite for the treatment of textile wastewater. *Journal of Environmental Science and Health Part A: Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, 38:883–896, 2003.

R. Anliker, G. Dürig, D. Steinle y E.J. Moriconi. List of colorants to be classified as toxic. *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, 104:223–225, 1998.

Rutherford Aris. *The Mathematical Theory of Diffusion and Reaction in Permeable Catalysts*. Oxford University Press, 1975.

Ibrahim M. Banat, Poonam Nigam, Datel Singh y Roger Marchant. Microbial decolorization of textile-dyecontaining effluents: A review. *Bioresource Technology*, 58:217–227, 1996.

- Elliott P. Barrett, Leslie G. Joyner y Peter P. Halenda. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. i. computations from nitrogen isotherms. *Journal American Chemistry Society*, 73:373–380, 1951.
- Krishna G. Bhattacharyya y Arunima Sarma. Adsorption characteristics of the dye, brilliant green, on neem leaf powder. *Dyes and Pigments*, 57:211–222, 2003.
- D.L. Bish y D.W. Ming. Applications of natural zeolites in water and wastewater treatment. *Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Applications*, 45:519–550, 2001.
- G.S. Bohart y E.Q. Adams. Some aspects of the behavior of charcoal with respect to chlorine. *J. Am. Chem. Soc.*, 42:523–544, 1920.
- B.A. Bolto, J. Barcicki, Z. Kozak y L. Pawlowski. Technology and the environment: Allies or antagonists? *Studies in Environmental Science*, 23:5–31, 1984.
- Pedro Bosch y Isaac Schifter. *La zeolita: una piedra que hierve*. Fondo de Cultura Económica, 1997.
- Donald W. Breck. *Zeolite Molecular Sieves*. Wiley, 1974.
- S. Brunauer, P. H. Emmett y T. Teller. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal American Chemistry Society*, 60:309–319, 1938.
- Stephen Bui, Xenophon Verykios y Raja Mutharasan. In situ removal of ethanol from fermentation broths. 1. Selective adsorption characteristics. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 24(4):1209–1213, 1985.
- Domenico Caputo y Francesco Pepe. Experiments and data processing of ion exchange equilibria involving italian natural zeolites: a review. *Microporous and Mesoporous Materials*, 105:222–231, 2007.
- James J. Carberry. *Chemical and Catalytic Reaction Engineering*. McGraw-Hill, 1976.
- Wei-Dong Chen, Xiao-Yan Dong y Yan Sun. Analysis of diffusion models for protein adsorption to porous anion-exchange adsorbent. *Journal of Chromatography A*, 962: 29–40, 2002.
- R.M. Christie. *Environmental Aspects of Textile Dyeing*. CRC Press, 2007.

-
- S.F. Chung y C.Y. Wen. Longitudinal dispersion of liquid flowing through fixed and fluidized beds. *AIChE Journal*, 14(6):857–866, 1968.
- John Crank. *The Mathematics of Diffusion*. Oxford University Press, 2a edición, 1980.
- A.A.M. Daifullah y B.S. Girgis. Impact of surface characteristics of activated carbon on adsorption of BTEX. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 214:181–193, 2003.
- Arno de Klerk. Voidage variation in packed beds at small column to particle diameter ratio. *AIChE Journal*, 49(8):2022–2019, 2003.
- Don DeVault. The theory of chromatography. *Journal of American Chemical Society*, 65: 532–540, 1943.
- Mukesh Doble y Anil Kumar. *Biotreatment of Industrial Effluents*. Butterworth–Heinemann, 2005.
- M. Dogan, M. Alkan, O. Demirbas, Y. Ozdemir y C. Ozmetin. Adsorption kinetics of maxilon blue GRL onto sepiolite from aqueous solutions. *Chem. Eng. J.*, 124:89–101, 2006.
- Mehmet Doğan y Mahir Alkan. Adsorption kinetics of methyl violet onto perlite. *Chemosphere*, 50:517–528, 2003.
- A. Dąbrowski. Adsorption - from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, 93:135–224, 2001.
- Emad N. El-Qada, Stephen J. Allen y Gavin M. Walker. Adsorption of methylene blue onto activated carbon produced from steam activated bituminous coal: A study of equilibrium adsorption isotherm. *Chemical Engineering Journal*, 124:103–110, 2006.
- Emad N. El-Qada, Stephen J. Allen y Gavin M. Walker. Adsorption of basic dyes from aqueous solution onto activated carbons. *Chemical Engineering Journal*, 135:174–184, 2008.
- S. Ergun. Fluid flow through packed columns. *Chemical Engineering Progress*, 48:89–95, 1952.
- Esther Forgacs, Tibor Cserhádi y Gyula Oros. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environment International*, 30:953 – 971, 2004.

Bibliografía

- Harry M. Freeman. *Standard handbook of hazardous waste treatment and disposal*. McGraw-Hill, 1988.
- H.M.F. Freundlich. Über die adsorption in lasungen. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 57:385–470, 1906.
- Yuzhu Fu y T. Viraraghavan. Fungal decolorization of dye wastewaters: a review. *Bioresource Technology*, 79:251–262, 2001.
- Takehiko Furusawa y J. M. Smith. Intraparticle mass transport in slurries by dynamic adsorption studies. *AIChE Journal*, 20(1):88–93, 1974.
- V.K. Garg, Moirangthem Amita, Rakesh Kumar y Renuka Gupta. Basic dye (methylene blue) removal from simulated wastewater by adsorption using indian rosewood sawdust: a timber industry waste. *Dyes and Pigments*, 63:243–250, 2004.
- E. Glueckauf. Formulae for diffusion into spheres and their application to chromatography. *J. Chem. Soc.*, 51:1540–1551, 1955.
- E. Glueckauf y J.I. Coates. Theory of chromatography, part iv. the influence of incomplete equilibrium on the tont boundary of chromatogram and on the effectiveness of separation. *J. Chem. Soc.*, 1315–1321, 1947.
- P.F. Gordon y P. Gregory. *Organic chemistry in colour*. Springer-Verlag, 1983.
- G. Gottardi y E. Galli. *Natural Zeolites*. Springer-Verlag, 1985.
- V.K. Gupta y Suhas. Application of low-cost adsorbents for dye removal - a review. *Journal of Environmental Management*, 90:2313–2342, 2009.
- A. Gürses, S. Karaca, Ç. Doğar, R. Bayrak, M. Açıkyı ldız y M. Yalçın. Determination of adsorptive properties of clay/water system: methylene blue sorption. *Journal of Colloid and Interface Science*, 269:310–314, 2004.
- Runping Han, Yi Wang, Weihua Zou, Yuanfeng Wang, y Jie Shi. Comparison of linear and nonlinear analysis in estimating the thomas model parameters for methylene blue adsorption onto natural zeolite in fixed-bed column. *Journal of Hazardous Materials*, 145:331–335, 2007.

-
- Annelie Hedström. Ion exchange of ammonium in zeolites: A literature review. *Journal of Environmental Engineering*, 127:673–681, 2001.
- M. A. Hernández, F. Rojas y V. H. Lara. Nitrogen-sorption characterization of the microporous structure of clinoptilolite-type zeolites. *Journal of Porous Materials*, 7: 443–454, 2000.
- Y.S. Ho y G. McKay. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34:451–465, 1999.
- Ting-Chia Huang y Ku-Yen Li. Ion-exchange kinetics for calcium radiotracer in a batch system. *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, 12(1):50–55, 1973.
- Klaus Hunger. *Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications*. Wiley-VCH, 2003.
- B. Stephen Inbaraj y N. Sulochana. Use of jackfruit peel carbon (JPC) for adsorption of rhodamine-b, a basic dye from aqueous solution. *Indian Journal of Chemical Technology*, 13:17–23, 2006.
- B.S. Inbaraj, C.P. Chiu, G.H. Ho, J. Yang y B.H. Chen. Effects of temperature and pH on adsorption of basic brown 1 by the bacterial biopolymer poly(α -glutamic acid). *Bioresource Technol.*, 99:1026–1035, 2007.
- Agnès Joly y Alain Perrard. Linear driving force models for dynamic adsorption of volatile organic compound traces by porous adsorbent beds. *Mathematics and Computers in Simulation*, 79:3492–3499, 2009.
- K. Kadirvelu, M. Kavipriya, C. Karthika, M. Radhika, N. Vennilamani y S. Pattabhi. Utilization of various agricultural wastes for activated carbon preparation and application for the removal of dyes and metal ions from aqueous solutions. *Bioresource Technology*, 87:129–132, 2003.
- Dogan Karadag, Eda Akgul, Sema Tok, Ferruh Erturk, Mehmet Arif Kaya y Mustafa Turan. Basic and reactive dye removal using natural and modified zeolites. *Journal of Chemical Engineering Data*, 52:2436–2441, 2007a.
- Dogan Karadag, Mustafa Turan, Eda Akgul, Sema Tok y Aysüegül Faki. Adsorption equilibrium and kinetics of reactive black 5 and reactive red 239 in aqueous solution

Bibliografía

- onto surfactant-modified zeolite. *Journal of Chemical Engineering Data*, 52:1615–1620, 2007b.
- Hiroshi Komiyama y J.M. Smith. Intraparticle mass transport in liquid-filled pores. *AIChE Journal*, 20(4):728–734, 1974a.
- Hiroshi Komiyama y J.M. Smith. Surface diffusion in liquid-filled pores. *AIChE Journal*, 20(6):1110–1117, 1974b.
- O. Korkuna, R. Leboda, J. Skubiszewska-Zieba, T. Vrublevs'ka, V.M. Gun'ko y J. Ryczkowski. Structural and physicochemical properties of natural zeolites: clinoptilolite and mordenite. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 87:243–254, 2006.
- Majeti N.V. Ravi Kumar. A review of chitin and chitosan applications. *Reactive & Functional Polymers*, 46:1–27, 2000.
- W.G. Kuo. Decolorizing dye waste-water with fenton reagent. *Water Research*, 269: 881–886, 1992.
- S. Lagergren. About the theory of so-called adsorption of soluble substances, kungliga svenska vetenskapsakademiens. *Handlingar*, 24:1–39, 1898.
- Irving Langmuir. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40:1361–1403, 1918.
- Hem Lata, Suman Mor, V.K. Garg y R.K. Gupta. Removal of a dye from simulated wastewater by adsorption using treated parthenium biomass. *Journal of Hazardous Materials*, 153:213–220, 2008.
- M. Leva y M. Grummer. Pressure drop through packed tubes, part iii: Prediction of voids in packed tubes. *Chem. Eng. Prog.*, 43:713, 1947.
- R. Leyva-Ramos y C.J. Geankoplis. Model simulation and analysis of surface diffusion of liquids in porous solids. *Chemical Engineering Science*, 40(5):799–807, 1985.
- Qian Li, Qin-Yan Yue, Hong-Jian Sun, Yuan Su y Bao-Yu Gao. A comparative study on the properties, mechanisms and process designs for the adsorption of non-ionic or anionic dyes onto cationic-polymer/bentonite. *Journal of Environmental Management*, 91:1601–1611, 2010.

-
- I.D. Mall, V.C. Srivastava, N.K. Agarwal y I.M. Mishra. Removal of congo red from aqueous solution by bagasse fly ash and activated carbon: Kinetic study and equilibrium isotherm analyses. *Chemosphere*, 61:492–501, 2005.
- A. Mansour, D.U. Von Rosenberg y N.D. Sylvester. Numerical solution of liquid-phase multicomponent adsorption in fixed beds. *AIChE Journal*, 25(5):765–771, 1982.
- A. Martins, T. M. Mata, G. P. Gallios, M. Václavíková y K. Stefusova. Modeling and simulation of heavy metals removal from drinking water by magnetic zeolite. *Water Treatment Technologies for the Removal of High-Toxicity Pollutants*, NATO Science for Peace and Security Series C: Environmental Security:61–84, 2010.
- G. McMullan, C. Meehan, A. Conneely, N. Kirby, T. Robinson, P. Nigam, I. M. Banat, R. Marchant y W. F. Smyth. Microbial decolourisation and degradation of textile dyes. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 56:81–87, 2001.
- V. Meshko, L. Markovska, M. Mincheva¹ y A.E. Rodrigues. Adsorption of basic dyes on granular activated carbon and natural zeolite. *Water Research*, 35:3357–3366, 2001.
- K. Miyabe y S. Takeuchi. Analysis of surface diffusion phenomena in liquid phase adsorption. *J. Phys. Chem. B*, 101:7773–7779, 1997.
- Ivars Neretnieks. Adsorption in finite bath and countercurrent flow with systems having a nonlinear isotherm. *Chemical Engineering Science*, 31:107–114, 1976.
- Kenneth E. Noll, Vassilios Gounaris y Wain sun Hou. *Adsorption Technology: for Air and Water Pollution Control*. Lewis Publishers, 1992.
- Brando Okolo, Colin Park y Mark A. Keane. Interaction of phenol and chlorophenols with activated carbon and synthetic zeolites in aqueous media. *Journal of Colloid and Interface Science*, 226:308–317, 2000.
- Cliona O'Neill, Freda R. Hawkes, Dennis L. Hawkes, Nidia D. Lourenço, Helena M. Pinheiro y Wouter Delée. Colour in textile effluents – sources, measurement, discharge consents and simulation: a review. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 74:1009–1018, 1999.
- Adnan Özcan, E. Mine Öncü y A. Safa Özcan. Kinetics, isotherm and thermodynamic studies of adsorption of acid blue 193 from aqueous solutions onto natural sepiolite. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 277:90–97, 2006.

- A.S. Özcan, B. Erdem y A. Özcan. Adsorption of acid blue 193 from aqueous solutions onto na-bentonite and dtma-bentonite. *J. Colloid Interf. Sci.*, 280:44–54, 2004.
- A.S. Özcan, B. Erdem y A. Özcan. Adsorption of acid blue 193 from aqueous solutions onto btma-bentonite. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 266:73–81, 2005.
- C.I. Pearce, J.R. Lloyd y J.T. Guthrie. The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells: a review. *Dyes and Pigments*, 58:179–196, 2003.
- L.J. Piscitelle, N. Roberts y R. Segars. Analysis and comparison of two mathematical models using effluent vapor breakthrough data from carbon filter beds. *Carbon*, 36: 99–104, 1998.
- R.G. Rice. Approximate solutions for batch, packed tube and radial flow adsorbers - comparison with experiment. *Chem. Eng. Sci.*, 37(1):83–91, 1982.
- Tim Robinson, Geoff McMullan, Roger Marchant y Poonam Nigam. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology*, 77:247–255, 2001.
- Rolando Roque-Malherbe. *Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials*, volume 5: Biomolecules, Biointerfaces, and Applications. Academic Press, 2001.
- J. B. Rosen. Kinetics of a fixed bed system for solid diffusion into spherical particles. *Journal of Chernical Physics*, 20(3):387–394, 1952.
- J. B. Rosen. General numerical solution for solid diffusion in fixed beds. *Industrial and Engineering Chemistry*, 46(8):1590–1594, 1954.
- Douglas M. Ruthven. *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. Wiley-Interscience, 1984.
- Sílvia C.R. Santos y Rui A.R. Boaventura. Adsorption modelling of textile dyes by sepiolite. *Applied Clay Science*, 42:137–145, 2008.
- Charles N. Satterfield. *Heterogeneous catalysis in industrial practice*. McGraw Hill, 2a edición, 1991.
- H. Shintani. Selective retention, removal and elution for analysis of hazardous compounds in biological fluids to maintain human health. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 120(2):77–109, 1999.

-
- K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol y T. Siemienińska. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure and Applied Chemistry*, 4:603 – 619, 1985.
- Frank R. Spellman. *Handbook of Water and Wastewater Treatment Plant Operations*. CRC Press, 2 edición, 2008.
- Myroslav Sprynsky, Mariya Lebedynets, Artur P. Terzyk, Piotr Kowalczyk, Jacek Namiesnik y Boguslaw Buszewski. Ammonium sorption from aqueous solutions by the natural zeolite transcarpathian clinoptilolite studied under dynamic conditions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 284:408–415, 2005.
- Motoyuki Suzuki. *Adsorption engineering*. Elsevier Science Publishers B.V., 1990.
- S.S. Tahir y Naseem Rauf. Removal of a cationic dye from aqueous solutions by adsorption onto bentonite clay. *Chemosphere*, 63:1842–1848, 2006.
- E. W. Thiele. Relation between catalytic activity and size of particle. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 31:916–920, 1939.
- A.A.G. Tomnilson. *Modern Zeolites: Structure and Function in Detergents and Petrochemicals*. Trans Tech Publications, 1998.
- Cheng-Cai Wang, Lain-Chuen Juang, Ting-Chu Hsu, Chung-Kung Lee, Jiunn-Fwu Lee y Fu-Chuang Huang. Adsorption of basic dyes onto montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 273:80–86, 2004.
- Li Wang y Ai Qin Wang. Adsorption properties of congo red from aqueous solution onto surfactant-modified montmorillonite. *Journal of Hazardous Materials*, 160:173–180, 2008.
- Li Wang, Jian Zhang, Ran Zhao, Cong Li, Ye Li y Chenglu Zhang. Adsorption of basic dyes on activated carbon prepared from polygonum orientale linn: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Desalination*, 254:68–74, 2010.
- Shaobin Wang y Yuelian Peng. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*, 156:11–24, 2010.
-

- Shaobin Wang y Z.H. Zhu. Characterisation and environmental application of an Australian natural zeolite for basic dye removal from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 136:946–952, 2006.
- Shaobin Wang, Y. Boyjoo, A. Choueib y Z.H. Zhu. Removal of dyes from aqueous solution using fly ash and red mud. *Water Research*, 39:129–138, 2005.
- Shaobin Wang, Huiting Li, Sujuan Xie, Shenglin Liu y Longya Xu. Physical and chemical regeneration of zeolitic adsorbents for dye removal in wastewater treatment. *Chemosphere*, 65:82–87, 2006a.
- Shaobin Wang, Huiting Li y Longya Xu. Application of zeolite mcm-22 for basic dye removal from wastewater. *Journal of Colloid and Interface Science*, 295:71–78, 2006b.
- D. Wen, Y.S. Ho y X. Tang. Comparative sorption kinetic studies of ammonium onto zeolite. *Journal of Hazardous Materials*, B133:252–256, 2006.
- A. Wheeler y A.J. Robell. Performance of fixed-bed catalytic reactors with poison in the fed. *J. Catal.*, 13:299–305, 1969.
- C.R. Wilke y Pin Chang. Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions. *A.I.Ch.E. Journal*, 1(2):264–270, 1955.
- E.J. Wilson y C.J. Geankoplis. Liquid mass transfer at very low Reynolds numbers in packed beds. *I & EC Fundamentals*, 50(1):9–14, 1966.
- Chung-Hsin Wu. Adsorption of reactive dye onto carbon nanotubes: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Journal of Hazardous Materials*, 144:93–100, 2007.
- H. Yoshida, T. Kataoka y D.M. Ruthven. Analytical solution of the breakthrough curve for rectangular isotherm systems. *Chem. Eng. Sci.*, 39(10):1489–1497, 1984.
- Heinrich Zollinger. *Color Chemistry: Syntheses, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*. Wiley-VCH, 2003.

APÉNDICE A

DEDUCCIÓN DE MODELOS MATEMÁTICOS

El principio de la ley de la conservación de materia puede expresarse de la siguiente forma:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{velocidad de} \\ \text{acumulación} \\ \text{de } i \text{ en un} \\ \text{elemento} \\ \text{de volumen} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{velocidad de} \\ \text{alimentación} \\ \text{de } i \text{ en un} \\ \text{elemento} \\ \text{de volumen} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{velocidad de} \\ \text{salida} \\ \text{de } i \text{ en un} \\ \text{elemento} \\ \text{de volumen} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{velocidad de} \\ \text{producción} \\ \text{de } i \text{ en un} \\ \text{elemento} \\ \text{de volumen} \end{array} \right\} \quad (\text{A.1})$$

A.1. Balance de materia en la partícula

Consideremos una partícula esférica de un material poroso de radio R_p . (Véase Fig. A.1) Esta partícula está en un tanque agitado que contiene una solución con un soluto A que se adsorbe en esta. En las inmediaciones de la partícula que estamos considerando se supone que la concentración de A es C_A masa por unidad de volumen. La especie A se difunde a través del camino tortuoso existente en la partícula porosa y se adsorbe en la superficie del mismo. (Véase Fig. A.1).

A partir de la Ec. A.1 para una partícula esférica de radio R_p tomando un espesor Δr situado en el interior de la partícula el balance de materia es:

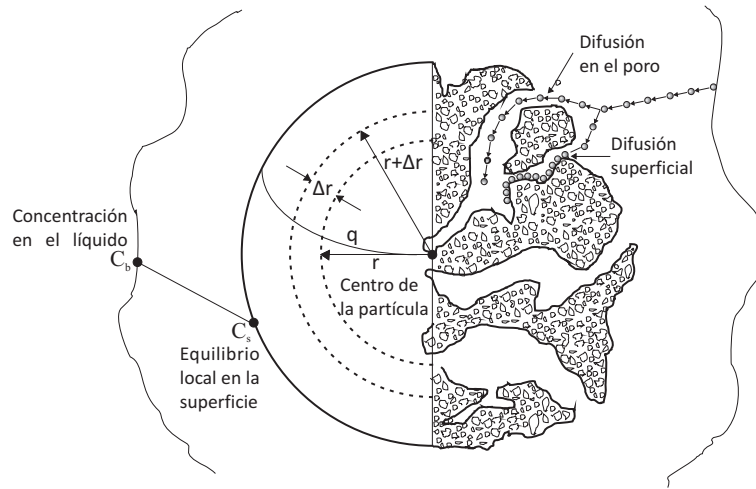


Figura A.1. Balance de masa en la partícula

velocidad de acumulación de A
en el elemento de volumen

$$4\pi r^2 \Delta r \epsilon_p \frac{\partial C_{Ar}}{\partial t} \quad (A.2)$$

velocidad de alimentación de A
a través de la superficie en r

$$4\pi r^2 N_{Ar}|_r \quad (A.3)$$

velocidad de salida de A a través
de la superficie en $r + \Delta r$

$$4\pi r^2 N_{Ar}|_{r+\Delta r} \quad (A.4)$$

velocidad de adsorción de A en el
elemento de volumen

$$4\pi r^2 \Delta r R_A \quad (A.5)$$

En esta expresión, $N_{Ar}|_{r+\Delta r}$ es la masa del soluto A que pasan en la dirección r a través de la superficie esférica imaginaria situada a una distancia r del centro de la partícula. El término $R_A 4\pi r^2 \Delta r$ expresa la masa del soluto A que se adsorbe en la superficie del espesor Δr . Dividiendo por $4\pi \Delta r$ y tomando $\Delta r \rightarrow 0$, se obtiene

$$r^2 \epsilon_p \frac{\partial C_{Ar}}{\partial t} - r^2 R_A = \lim_{\Delta r \rightarrow 0} \frac{r^2 N_{Ar}|_{r+\Delta r} - r^2 N_{Ar}|_r}{\Delta r} \quad (A.6)$$

utilizando la definición de la primera derivada

$$r^2 \epsilon_p \frac{\partial C_{Ar}}{\partial t} - r^2 R_A = \frac{\partial}{\partial r} (r^2 N_{Ar}) \quad (A.7)$$

Los terminos N_{Ar} y R_A de la Ec. A.7 no pueden interpretarse como magnitudes que poseen un valor representativo de un punto, sino valores medios de un pequeño entorno del punto considerado (este entorno es pequeño con respecto a la dimensión R_p pero grande con relación a los pasadizos existentes en el interior de la partícula porosa), si definimos a N_{Ar} como:

$$N_{Ar} = N_{Ap} + N_{As} \quad (A.8)$$

Ahora definimos a N_{Ap} con una difusividad en el volumen de poro para el soluto A en el medio poroso, mediante la expresión

$$N_{Ap} = -D_{ep} \frac{\partial C_{Ar}}{\partial r} \quad (A.9)$$

De la misma forma definimos una difusividad superficial del soluto A en el medio poroso para N_{As}

$$N_{As} = -D_{es} \rho_p \frac{\partial \dot{q}}{\partial r} \quad (A.10)$$

Si consideremos que el soluto A se acumula en la superficie que forman las paredes de los poros tortuosos. Entonces, consideramos $R_A = \rho_p \frac{\partial \dot{q}}{\partial t}$ y la Ec. A.7 se transforma en

$$\epsilon_p \frac{\partial C_{Ar}}{\partial t} + \rho_p \frac{\partial \dot{q}}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 D_{ep} \frac{\partial C_{Ar}}{\partial r} + r^2 D_{es} \rho_p \frac{\partial \dot{q}}{\partial r} \right] \quad (A.11)$$

Donde el primer término del lado izquierdo de esta ecuación representa la acumulación del soluto A en la solución dentro del volumen del poro y el segundo la acumulación del soluto A adsorbido sobre la superficie del poro. El primer término del lado derecho corresponde al transporte de masa debido a la difusión en el volumen del poro y el segundo a la difusión superficial en el poro. Ahora si definimos a la concentración total del soluto A en la partícula esférica como

$$\hat{q} = \frac{\epsilon_p}{\rho_p} C_{Ar} + \dot{q} \quad (A.12)$$

y si consideramos a una sola difusividad D_{eff} que englobe los terminos D_{ep} y D_{es} , entonces se obtiene la siguiente ecuación:

$$D_{\text{eff}} \left(1 + \frac{\epsilon_p}{\rho_p} \frac{\partial C_{Ar}}{\partial \hat{q}} \right) = \rho_p D_{\text{es}} + D_{\text{ep}} \frac{\partial C_{Ar}}{\partial \hat{q}} \quad (\text{A.13})$$

Combinando la Ec. A.11 con las ecuaciones A.12 y A.13, el transporte intra-partícula se puede escribir de la siguiente forma

$$\frac{\partial \hat{q}}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 D_{\text{eff}} \frac{\partial \hat{q}}{\partial r} \right] \quad (\text{A.14})$$

La concentración promedio del soluto en la partícula se obtiene mediante la integración de la concentración puntual sobre el volumen de la partícula.

$$q = \frac{3}{R_p^3} \int_0^{R_p} \hat{q} \cdot r^2 \cdot dr \quad (\text{A.15})$$

A.2. Balance de masa en lecho empacado

En la Fig. A.2 se muestra una sección del adsorbedor de lecho empacado. Considérese un elemento pequeño de volumen de radio Δr y altura Δz , a través del cual la solución fluye isotérmicamente. Supóngase que no existe dispersión radial y la dispersión longitudinal puede expresarse por medio de la ley de Fick, con D_{Az} como la dispersión efectiva basada en el área total perpendicular a la dirección del flujo. El volumen del elemento, que es $\pi r^2 \Delta z$, contiene tanto las partículas adsorbentes como el fluido que las rodea. La concentración de la fase fluida es constante dentro del elemento y se conoce la velocidad total en términos de esta concentración global del fluido. La velocidad axial del fluido no varía en la dirección radial y se describe como una velocidad de flujo superficial v , basada en el área de la sección transversal.

De acuerdo con la Ec. A.1 para el balance de masa en un lecho empacado se concluye lo siguiente:

velocidad de acumulación de A en el elemento de volumen	$\pi r^2 \Delta z \epsilon_b \frac{\partial C_{Az}}{\partial t}$	(A.16)
--	--	--------

velocidad de alimentación de A a través de la superficie en z	$\pi r^2 \epsilon_b N_{Az} _z$	(A.17)
--	--------------------------------	--------

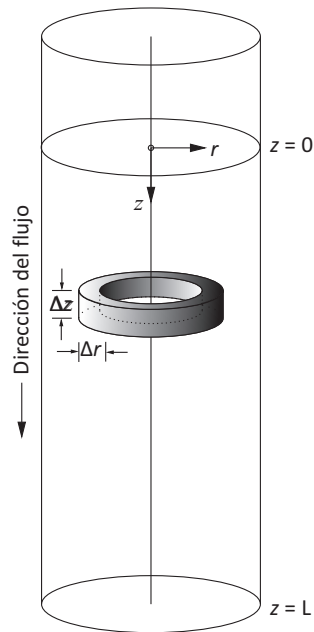


Figura A.2. Flujo a través de un tubo circular donde se muestra el anillo sobre el cual se realizó el balance de materia

velocidad de salida de A a través de la superficie en $z + \Delta z$ $\pi r^2 \epsilon_b N_{Az}|_{z+\Delta z}$ (A.18)

velocidad de adsorción de A en el elemento de volumen $\pi r^2 \Delta z (1 - \epsilon_b) R_A$ (A.19)

El término N_{Az} representa el transporte de masa por convección y difusión que fluye en la dirección z a través del área transversal de la dirección del fluido a una distancia z y Δz del lecho. El término $\pi r^2 \Delta z (1 - \epsilon_b) R_A$ expresa la masa del soluto A que se adsorbe en las partículas en el espesor Δz . Si dividimos por $\pi r^2 \Delta z$ y tomamos el límite cuando $\Delta z \rightarrow 0$, se obtiene:

$$\epsilon_b \frac{\partial C_{Az}}{\partial t} + \frac{1 - \epsilon_b}{\epsilon_b} R_A = \lim_{\Delta z \rightarrow 0} \frac{N_{Az}|_{z+\Delta z} - N_{Az}|_z}{\Delta z} \quad (A.20)$$

utilizando la definición de la primera derivada la Ec. A.21 se puede escribir como

$$\epsilon_b \frac{\partial C_{Az}}{\partial t} + \frac{1 - \epsilon_b}{\epsilon_b} R_A = \frac{\partial N_{Az}}{\partial z} \quad (A.21)$$

si definimos al transporte de masa en terminos difusivos y convectivos en la dirección z tenemos

$$N_{Az} = - \underbrace{D_{Az} \frac{\partial C_{Az}}{\partial z}}_{\text{transporte difusivo}} + \underbrace{v C_{Az}}_{\text{transporte convectivo}} \quad (\text{A.22})$$

y como el soluto A se adsorbe en la superficie de las partículas definimos a R_A como

$$R_A = \rho_b \frac{\partial q}{\partial t} \quad (\text{A.23})$$

Finalmente si consideramos D_{Az} y a v constantes, la Ec. A.21 se representa de la siguiente manera:

$$\frac{\partial C_{Az}}{\partial t} + \rho_b \frac{(1 - \epsilon_b)}{\epsilon_b} \frac{\partial q}{\partial t} = -D_{Az} \frac{\partial^2 C_{Az}}{\partial z^2} + v \frac{\partial C_{Az}}{\partial z} \quad (\text{A.24})$$

B.1. Área superficial

La técnica de fisisorción de gases es la más usual en la determinación del área superficial y distribución de tamaño de poro de materiales porosos. La fisisorción se produce cuando un gas se pone en contacto con un sólido desgasificado, originándose fuerzas de Van der Waals, con energías que van de 1 a 5 KJ mol⁻¹.

Al ponerse en contacto un gas con la superficie de un sólido se produce un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las moléculas en fase gaseosa, que depende de la presión del gas y de la temperatura. La relación entre las moléculas adsorbidas y la presión a temperatura constante se puede recoger en una isoterma de adsorción. Estas isotermas, informan directamente del volumen adsorbido a una determinada presión y permiten calcular el área superficial del sólido, el tamaño de poro y su distribución. Se pueden distinguir cinco tipos de isotermas, que se corresponden a cinco clases de sólidos diferentes. La clasificación se basa en las diferentes interacciones que pueda tener el sólido con el adsorbato y por tanto está relacionada con la porosidad del mismo.

El método más utilizado para la determinación de las áreas superficiales es el BET, basado en la isoterma de Brunauer, Emmet y Teller (Brunauer *y col.*, 1938). La teoría BET está basada en la desarrollada por Langmuir extendida a la formación de multicapas y presupone que el calor de adsorción de la monocapa es distinto al de las otras capas, pero todas las siguientes capas presentan el mismo calor de adsorción. Las consideraciones

generales de la teoría BET son:

- No existen sitios preferenciales de adsorción, todos los sitios tienen misma energía superficial.
- No existen interacciones laterales entre moléculas adsorbidas.
- Las fuerzas de condensación son activas en la adsorción.

Este método de cálculo se basa en la representación de la isoterma BET en su forma linealizada habitual, según la ecuación:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \frac{P}{P_0} \quad (\text{B.1})$$

donde V es el volumen de gas adsorbido (en condiciones normales: 760 mm Hg y 0 °C) a una presión parcial P de adsorbato, P_0 es la presión de saturación del N_2 a -196 °C, V_m es el volumen de gas requerido para formar una monocapa y C es una constante relacionada con la energía de adsorción. El área de la superficie (S_p) de la muestra (área BET), una vez conocido el volumen de gas adsorbido en la monocapa (V_m), se obtiene a partir de la ecuación:

$$S_p = \frac{V_m A N}{M} \quad (\text{B.2})$$

Donde A es el número de Avogadro, M es el peso molecular del gas y N es el área ocupada por cada molécula de N_2 adsorbida ($1.62 \times 10^{-19} \text{ m}^2$). La determinación del volumen de gas adsorbido de la monocapa V_m es por los volúmenes adsorbidos correspondientes al intervalo de presiones parciales de adsorbato comprendidas entre 0.05 y 0.35. Representando P/P_0 frente a $P/V(P - P_0)$, y a partir de un ajuste lineal y teniendo en cuenta la Ec. B.2 se obtienen la pendiente $(C - 1)/(V_m C)$, y la ordenada en el origen $1/V_m C$.

B.2. Tamaño de poro

La mayoría de los métodos para la evaluación de poros están basados en la ecuación de Kelvin, que relaciona el tamaño de poro con la presión a la cual ocurre la condensación-evaporación capilar. Sin embargo, se ha reconocido que la ecuación de Kelvin no proporciona directamente los radios del poro, sino más bien la magnitud del

radio menos el espesor de la capa adsorbida que existe en el momento en que ocurre el cambio de fase. Por lo tanto, para obtener el radio de los poros, se debe sumar el radio de la capa adsorbida. Esta consideración fue incorporada en el método de Barrett, Joyner y Halenda (BJH) para la determinación del tamaño de poro (Barrett *y col.*, 1951). Este método introduce una corrección que considera el espesor de la capa adsorbida en el momento de la condensación o de la desorción capilar y se ha empleado sobre todo para calcular la distribución del tamaño de poros bajo la suposición de una forma cilíndrica de poros. La forma de la ecuación que permite obtener el radio de poros es:

$$r_p = \frac{2\gamma V_m}{RT \ln(P_0/P)} + \sigma \quad (\text{B.3})$$

Donde γ es la tensión superficial del N_2 ($8.85 \text{ ergs cm}^{-2}$ @ $-196 \text{ }^\circ\text{C}$); V_m es el volumen molar del N_2 líquido ($34.7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$); R la constante de los gases, T la temperatura de ebullición del nitrógeno ($-196 \text{ }^\circ\text{C}$). Y el espesor de la capa adsorbida (σ) en las paredes de los poros se obtiene de:

$$\sigma = \left[\frac{13.99}{\log(P_0/P) + 0.34} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{B.4})$$

APÉNDICE C

SOLUCIÓN NUMÉRICA DE LOS MODELOS

C.1. Modelo de adsorción en tanque agitado

La ecuación diferencial que constituye el modelo matemático planteado se presentó en el Capítulo 2, la cual se retoma nuevamente a continuación:

$$\frac{\partial \hat{q}}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 D_{eff} \frac{\partial \hat{q}}{\partial r} \right] \quad (C.1)$$

Con objeto de simplificar la solución del modelo, en primer lugar, las variables de operación correspondientes al modelo planteado se transforman en las siguientes variables adimensionales:

$$\tau = \frac{D_{eff} t}{R^2} \quad (C.2)$$

$$\xi = \frac{r}{R} \quad (C.3)$$

Así, el balance de materia en una sección radial de la partícula, queda de la siguiente manera:

$$\frac{\partial \hat{q}}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \hat{q}}{\partial \xi^2} + \frac{2}{\xi} \frac{\partial \hat{q}}{\partial \xi} \quad (C.4)$$

Subsecuentemente un cambio de variable y un rearrreglo de las ecuaciones

$$\hat{q} = \frac{u(\xi, \tau)}{\xi} \quad (C.5)$$

$$\frac{\partial u}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 u}{\partial \xi^2} \quad (C.6)$$

$$u = 0 \quad \text{a} \quad \tau = 0, \quad \text{en} \quad 0 < \xi < 1 \quad (C.7)$$

$$\frac{\partial u}{\partial \tau} = 0 \quad \text{en} \quad \xi = 0 \quad (C.8)$$

$$u = u_s \quad \text{en} \quad \xi = 1 \quad (C.9)$$

La solución del modelo matemático planteado para la adsorción en tanque agitado no es posible de forma analítica, salvo para el caso de que el equilibrio cumpla la ley de Henry y, por lo tanto, la isoterma sea lineal. Por ello, la solución de las ecuaciones diferenciales que constituyen el modelo matemático planteado se realizó mediante la aproximación de diferencias finitas.

Utilizando la expansión en series de Taylor en la dirección τ manteniendo ξ constante, podemos escribir

$$u_{i,j+1} = u_{i,j} + \left(\frac{\partial u}{\partial \tau} \right)_{i,j} \Delta\tau + \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial \tau^2} \right)_{i,j} (\Delta\tau)^2 + \dots \quad (C.10)$$

de la cual se obtiene

$$\left(\frac{\partial u}{\partial \tau} \right)_{i,j} = \frac{u_{i,j+1} - u_{i,j}}{\Delta\tau} + \Theta(\Delta\tau) \quad (C.11)$$

donde $\Theta(\Delta\tau)$ se desprecia y de manera similar se aplica la expansión en series de Taylor en la dirección ξ manteniendo τ constante y podemos escribir

$$u_{i+1,j} = u_{i,j} + \left(\frac{\partial u}{\partial \xi} \right)_{i,j} \Delta\xi + \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial \xi^2} \right)_{i,j} (\Delta\xi)^2 + \dots \quad (C.12)$$

$$u_{i-1,j} = u_{i,j} - \left(\frac{\partial u}{\partial \xi} \right)_{i,j} \Delta\xi + \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial \xi^2} \right)_{i,j} (\Delta\xi)^2 + \dots \quad (C.13)$$

y sumando los dos terminos obtenemos

$$\left(\frac{\partial^2 u}{\partial \xi^2} \right)_{i,j} = \frac{u_{i,j+1} - 2u_{i,j} + u_{i-1,j}}{(\Delta\xi)^2} + \Theta(\Delta\xi)^2 \quad (C.14)$$

Sustituyendo la Ec. C.11 y la Ec. C.14 en la Ec. C.6 y despreciando los terminos de error

$$u_{i,j+1} = u_{i,j} + (u_{i-1,j} - 2u_{i,j} + u_{i+1,j}) \frac{\Delta\tau}{(\Delta\xi)^2} \quad (C.15)$$

De esta forma, el sistema de ecuaciones diferenciales parciales se convierte en un sistema de ecuaciones ordinarias mediante la aplicación de diferencias finitas. A continuación, este sistema se resuelve a través de un programa realizado en FORTRAN 90.

C.2. Modelo de adsorción en lecho empacado

Las ecuaciones diferenciales que constituyen el modelo matemático planteado se definieron en el Capítulo 2, las cuales se retoman nuevamente a continuación:

$$\frac{\partial C_{Az}}{\partial t} + \rho_b \frac{(1 - \epsilon_b)}{\epsilon_b} \frac{\partial q}{\partial t} + v \frac{\partial C_{Az}}{\partial z} = D_{Az} \frac{\partial^2 C_{Az}}{\partial z^2} \quad (C.16a)$$

$$\rho_b \frac{\partial q}{\partial t} = k_g a_v (C_{Az} - C_{As}) \quad (C.16b)$$

El sistema de ecuaciones anterior requiere de condiciones iniciales y de condiciones de frontera.

$$C.I, \quad t = 0 \quad C_{Az} = 0, \quad q = 0 \quad \text{para} \quad 0 < z < L \quad (C.17)$$

$$C.F.1, \quad z = 0 \quad C_{Az} = C_{A0} \quad \text{para} \quad t > 0 \quad (C.18)$$

$$C.F.2, \quad z = L \quad \frac{\partial C_{Az}}{\partial z} = 0 \quad \text{para} \quad t > 0 \quad (C.19)$$

El primer término en la Ec. C.16a puede ser despreciable como ya lo han demostrado varios autores (Joly y Perrard, 2009; Piscitelle *y col.*, 1998; Wheeler y Robell, 1969; Bohart y Adams, 1920) . De esta forma el Sistema de Ecuaciones C.16 se escribe de la siguiente manera

$$\rho_b \frac{(1 - \epsilon_b)}{\epsilon_b} \frac{\partial q}{\partial t} + v \frac{\partial C_{Az}}{\partial z} = D_{Az} \frac{\partial^2 C_{Az}}{\partial z^2} \quad (C.20a)$$

$$\rho_b \frac{\partial q}{\partial t} = k_g a_v (C_{Az} - C_{As}) \quad (C.20b)$$

Debido a la variedad de parámetros y variables introducidos hasta el momento, es conveniente simplificar la notación introduciendo variables adimensionales. La introducción de variables adimensionales se realiza en dos pasos.

Primer paso

En el primer paso se define a Θ como la relación entre:

$$\Theta = \frac{q}{q_0} \quad (C.21)$$

donde q indica la cantidad de soluto adsorbido por gramo de adsorbente. q_0 es un valor particular de q , el cual corresponde para el equilibrio de adsorción a la concentración C_{A0} , la concentración del soluto en la entrada de la columna. Como se asume que existe el equilibrio en la superficie del sólido, C_{As} está vinculado a q a través de la isoterma de adsorción. En este caso la isoterma que describe el proceso es la isoterma de Freundlich (Ec. 1.2). Como consecuencia, el valor experimental de Θ está en el intervalo $[0 - 1]$. De esta manera el Sistema de Ecuaciones se define como:

$$\rho_b \frac{(1 - \epsilon_b)}{\epsilon_b} \frac{\partial \Theta}{\partial t} + \frac{v}{q_0} \frac{\partial C_{Az}}{\partial z} = \frac{D_{Az}}{q_0} \frac{\partial^2 C_{Az}}{\partial z^2} \quad (C.22a)$$

$$\frac{\partial \Theta}{\partial t} = k(C_{Az} - C_{A0}\Theta^n) \quad (C.22b)$$

Donde:

$$k = \frac{k_g a_v}{\rho_b q_0} \quad (C.23)$$

Segundo paso

En el segundo paso se definen nuevas variables adimensionales.

$$X = \frac{C_{Az}}{C_{A0}} \quad (C.24)$$

$$U = 1 - \Theta \quad (C.25)$$

$$\tau = ktC_{A0} \quad (C.26)$$

$$\zeta = \frac{1 - \epsilon_b}{\epsilon_b} \frac{k\rho_b q_0}{v} z \quad (C.27)$$

$$\Phi = \frac{1 - \epsilon_b}{\epsilon_b} \frac{k\rho_b q_0}{v^2} D_{Az} \quad (C.28)$$

El Sistema de Ecuaciones C.22 se reescribe tomando en cuenta las variables adimensionales y el supuesto equilibrio de adsorción superficial el cual esta vinculando entre C_{A0} y q a través de la Ec. 1.2. Por lo tanto se obtiene la siguiente ecuación:

$$\frac{\partial X}{\partial \zeta} - \frac{\partial U}{\partial \tau} - \Phi \frac{\partial^2 X}{\partial \zeta^2} = 0 \quad (C.29a)$$

$$\frac{\partial U}{\partial \tau} + X - (1 - U)^n = 0 \quad (C.29b)$$

El Sistema de Ecuaciones C.29 se puede escribir también de la forma:

$$\frac{\partial X}{\partial \zeta} + X - (1 - U)^n - \Phi \frac{\partial^2 X}{\partial \zeta^2} = 0 \quad (C.30a)$$

$$\frac{\partial U}{\partial \tau} - \frac{\partial X}{\partial \zeta} + \Phi \frac{\partial^2 X}{\partial \zeta^2} = 0 \quad (C.30b)$$

$$C.I, \quad \tau = 0 \quad X = 0, \quad U = 1 \quad \text{para} \quad 0 < \zeta < L \quad (C.31)$$

$$C.F.1, \quad \zeta = 0 \quad X = 1, \quad U = 0 \quad \text{para} \quad \tau > 0 \quad (C.32)$$

$$C.F.2, \quad \zeta = L \quad \frac{\partial X}{\partial \zeta} = 0, \quad \frac{\partial U}{\partial \zeta} = 0 \quad \text{para} \quad \tau > 0 \quad (C.33)$$

En forma de matriz, las ecuaciones C.30 - C.33 se convierten respectivamente en:

$$\frac{\partial}{\partial \tau} \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X \\ U \end{bmatrix} + \frac{\partial}{\partial \zeta} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ -1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X \\ U \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 1 & (1 - \frac{1}{U})^n \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X \\ U \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} \Phi & 0 \\ -\Phi & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X \\ U \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (C.34)$$

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X \\ U \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} \quad (\text{C.35})$$

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X \\ U \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (\text{C.36})$$

$$\frac{\partial}{\partial \zeta} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X \\ U \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (\text{C.37})$$

La solución del sistema de ecuaciones anterior se define en el entorno COMSOL Multiphysics en las siguientes líneas de forma secuencial y utilizando las opciones del software en el idioma original (ingles). Se da una explicación breve de la interpretación física de cada una de las opciones, así como de la metodología empleada para la solución del problema previamente planteado.

C.2.1. Forma de la ecuación diferencial

1. Iniciar COMSOL Multiphysics: seleccionar **1D** en **Space Dimension**. Definiendo con esto el sistema de ecuaciones en una sola dimensión.
2. En la lista de **Application Modes** se selecciona **COMSOL Multiphysics** → **PDE Modes** → **PDE, Coefficient Form** → **Time-dependent analysis**, se definen las variables dependientes **X** y **U** en **Dependent variables** → **Multiphysics** → **Add** → **Ok**. Esto define la forma de las ecuaciones diferenciales parciales para una variedad de problemas, a partir de esta forma, se resuelve el Sistema de Ecuaciones C.30.

C.2.2. Geometría

3. En la pestaña **Options** se selecciona **constants** y se definen las constantes mostradas en la Tabla C.1. Estas constantes representan las propiedades del sistema. En este caso se plantea el uso de una línea la cual representa el lecho empacado en una dimensión. Ver Figura C.1.
4. Una vez definidos los parámetros se procede con la definición del dominio del problema. Para dibujar una línea el procedimiento es el siguiente: Se selecciona en la pestaña **Draw** → **Specify Objects** → **Line**, y se dibuja una línea con una longitud **L** deseada (Coordinates x: 0 L). El objeto creado es la representación de la columna

Tabla C.1. Parámetros definidos en COMSOL Multiphysics

Name	Expression	Value	Description
n	3.2254	3.2254	Constante de la isoterma de Freundlich
PHI	0.2774	0.2774	Constante Adimensional

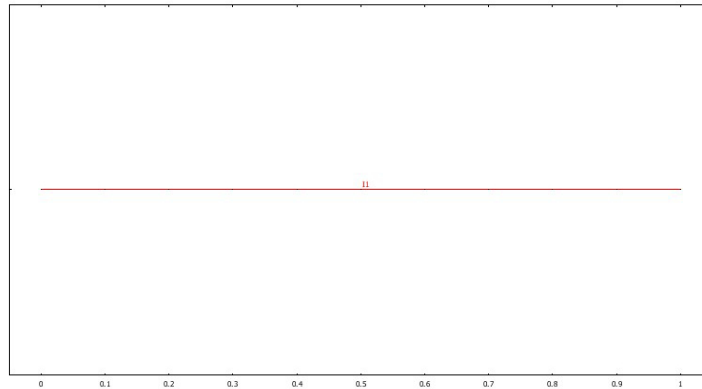


Figura C.1. Representación del lecho empacado en el entorno COMSOL Multiphysics.

de lecho empacado en una dimensión. A partir de este paso, el procedimiento aplica de igual forma para cualquier variación de parámetros.

C.2.3. Definición del problema en COMSOL Multiphysics

- Definidos los parámetros y la geometría. Las ecuaciones gobernantes del problema se definen de la siguiente forma: Se continua en la pestaña **Physics** → **Subdomain Settings**. En la ventana de **Subdomain settings** se especifica la forma del sistema de ecuaciones diferenciales parciales, la forma de la ecuación diferencial a resolver es la siguiente.

$$d_a \frac{\partial u}{\partial t} - \nabla \cdot (c \cdot \nabla u + \alpha \cdot u - \gamma) + \beta \cdot \nabla u + \alpha u = f \quad (C.38)$$

Consideramos que la variable vector:

$$u(z, t) = \begin{pmatrix} X(\zeta, \tau) \\ U(\zeta, \tau) \end{pmatrix} \quad z = \zeta \quad t = \tau \quad (C.39)$$

Por la identificación entre la forma de la matriz en la Ec. C.34 y la formulación en COMSOL Multiphysics en la Ec. C.38, determinamos adecuadamente el valor de cada parámetro de la siguiente forma:

$$\begin{array}{cccccccc}
 c & a & f & d_a & \alpha & \beta & \gamma & \text{init} \\
 \left[\begin{array}{cc} \Phi & 0 \\ -\Phi & 0 \end{array} \right] & \left[\begin{array}{cc} 1 & (1 - \frac{1}{U})^n \\ 0 & 0 \end{array} \right] & \left[\begin{array}{c} 0 \\ 0 \end{array} \right] & \left[\begin{array}{cc} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{array} \right] & \left[\begin{array}{cc} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{array} \right] & \left[\begin{array}{cc} 1 & 0 \\ -1 & 0 \end{array} \right] & \left[\begin{array}{c} 0 \\ 0 \end{array} \right] & \left[\begin{array}{c} 0 \\ 1 \end{array} \right]
 \end{array}$$

6. Para especificar las condiciones de frontera (C.F.) del dominio que se ha definido, se selecciona **Physics** → **Boundary Settings**. De acuerdo con la forma de la ecuación diferencial que se ha planteado, se establecen las condiciones en la frontera que corresponde al problema.

$$\text{C.I, } u = u_0 \tag{C.40}$$

$$\text{C.F.1, Tipo Dirichlet } hu = r \tag{C.41}$$

$$\text{C.F.2, Tipo Neumann } n \cdot (c \cdot \nabla u + \alpha \cdot u - \gamma) + qu = g \tag{C.42}$$

De la misma forma se identifica la forma de la matriz de las ecuaciones C.36 y C.37 para la formulación en COMSOL Multiphysics en la ecuaciones C.41 y C.42, determinamos adecuadamente el valor de cada parámetro de la siguiente forma:

$$\begin{array}{cc}
 h & r \\
 \text{Tipo Dirichlet para } \zeta=0: & \left[\begin{array}{cc} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} 1 \\ 0 \end{array} \right]
 \end{array}$$

$$\begin{array}{cc}
 q & g \\
 \text{Tipo Neumann para } \zeta=L: & \left[\begin{array}{cc} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} 0 \\ 0 \end{array} \right]
 \end{array}$$

7. En este punto, el problema está definido completamente en el entorno COMSOL Multiphysics. La solución del problema se realiza estableciendo primeramente la malla en la pestaña **Mesh** → **Initialize Mesh**, inicializando con ello el esquema de discretización del problema mediante el método del elemento finito. El paquete para resolver el sistema lineal, resultado de la discretización, se selecciona en **Solve** → **Solve Parameters**, esta herramienta computacional avanzada cuenta con varios tipos de paquetes, cuyos detalles quedan fuera de este apéndice. Se selecciona en **Linear system solver: Direct (UMFPACK)**. Finalmente se resuelve el problema desde la pestaña **Solve** → **Solve Problem**. Se realiza un procedimiento de refinado de la malla, con lo que se garantiza que los resultados numéricos son independientes del esquema de discretización. El refinamiento puede ser manual seleccionando: **Mesh** → **Initialize Refine Mesh** o automático desde **Solve** → **Solve Parameters** seleccionando: Adaptive mesh refinement.

APÉNDICE D

OBTENCIÓN DE LOS PARÁMETROS ASOCIADOS AL MODELO

El modelo de porosidad única descrito anteriormente, requiere para su completa aplicación del cálculo de unos parámetros adicionales que serán los siguientes:

- Difusividad molecular $D_{A,B}$
- Coeficiente de transferencia de materia en la fase líquida k_g
- Coeficiente de dispersión axial D_{Az}
- Porosidad del lecho ϵ_b

A continuación se procederá a detallar la obtención de cada uno de estos parámetros para el caso concreto objeto del presente estudio.

D.1. Difusividad Molecular

La difusión en fase líquida es más difícil de abordar teóricamente que en otros estados de agregación debido a que la naturaleza del estado líquido exige la definición de una función de potencial (empírica) que sea representativa de las interacciones entre las moléculas. Ello ha determinado que no se disponga aún de un método suficientemente fiable para estimar difusividades en fase líquida a partir de una teoría básica molecular

o a partir de otras propiedades físicas del sistema (Alvarez *y col.*, 1982). La difusividad molecular o coeficiente de difusión molecular en fase líquida puede estimarse mediante una serie de correlaciones. Éstas se dividen en dos grupos: para electrolitos y para no electrolitos y cada uno de ellos, a su vez, están subdivididas en dos apartados: soluciones diluidas y concentradas. Para cada correlación deben tenerse en cuenta sus limitaciones, los sistemas a los que puede ser aplicada y los márgenes de fiabilidad cuando hayan sido contrastadas con datos experimentales. Para el caso que nos ocupa, la ecuación más general es la obtenida por Wilke y Chang (1955) (Alvarez *y col.*, 1982); pero ésta incluye como única restricción al agua como soluto.

$$D_{A,B} = 7.4 \times 10^{-8} \frac{(xM)^{1/2}T}{\mu_f V^{0.6}} \quad (D.1)$$

Donde:

$D_{A,B}$ se refiere a la difusividad del soluto A en el disolvente B ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$).

x es un parámetro de asociación para el disolvente. Su valor es 1.0 para el caso de disolventes no asociados.

M es el peso molecular del solvente B (g mol^{-1}).

T es la temperatura (K).

μ_f es la viscosidad de la solución (centipoises).

V es el volumen molar del soluto A a su temperatura normal de ebullición ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$).

Teniendo en cuenta los valores detallados previamente, se ha obtenido un valor de difusividad de colorante en agua a diferentes temperaturas (Tabla D.1).

Tabla D.1. Difusividad molecular del colorante a diferentes temperaturas

Temperatura (°C)	$D_{A,B}$ ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)
20	3.60×10^{-6}
35	4.20×10^{-6}
50	7.20×10^{-6}

D.2. Coeficiente de transferencia de masa en la fase líquida

El fenómeno de transporte de las especies adsorbibles desde el seno del líquido hasta la superficie externa de la partícula adsorbente constituye una etapa muy importante en el proceso global de adsorción. Cada partícula del lecho está rodeada por una película líquida a través de la cual se produce la transferencia de materia mediante difusión molecular. El grosor de esta película y el coeficiente de transporte de materia, k_g , dependen de las condiciones hidrodinámicas (Ruthven, 1984). Existen varias correlaciones experimentales que permiten la obtención de este coeficiente de transporte de materia dentro del rango de operación estudiado en cada caso. El coeficiente de transporte se expresa habitualmente de forma adimensional a través del número de Sherwood, Sh , que se define como:

$$Sh = \frac{k_g d_p}{D_{A,B}} \quad (D.2)$$

Para una partícula esférica aislada rodeada por un fluido estancado, el valor del número de Sherwood tiende a 2 para bajos valores del número Reynolds. A valores del número de Reynolds mayores, los efectos convectivos empiezan a ser significativos y por tanto el número de Sherwood vendrá dado mediante una correlación de la forma $Sh = f(Re, Sc)$.

Sin embargo experimentalmente se ha observado que para valores de número de Reynolds bajos, el coeficiente de transporte de materia presenta valores muy dispersos. Así pues, para líquidos en lechos empacados, la correlación de Wilson y Geankoplis (1966) sugiere:

$$Sh = \frac{1.09}{\epsilon} Re^{1/3} Sc^{1/3} \quad (D.3)$$

Existen otras muchas correlaciones en la literatura, pero debido a que la correlación de Wilson y Geankoplis (1966) cubre las condiciones experimentales del presente trabajo, ésta ha sido la correlación seleccionada para el cálculo de k_g .

$$0.0015 < Re < 55 \quad (D.4a)$$

$$950 < Sc < 70000 \quad (D.4b)$$

$$0.35 < \epsilon_b < 0.75 \quad (D.4c)$$

D.3. Coeficiente de dispersión axial

El coeficiente de dispersión es un parámetro crucial en el modelado de lechos empacados. Por lo regular el fenómeno de dispersión toma lugar en un medio heterogéneo, donde existen tres coeficientes de dispersión (uno para cada dirección). Sin embargo, en muchas situaciones se asume que existen uno o dos coeficientes como una aproximación. En lechos empacados, la dispersión longitudinal es un parámetro importante y por lo tanto, necesita ser incluido en el diseño. El fenómeno de dispersión incluye varios mecanismos importantes; mecanismo de difusión, mecanismo de convección (es decir, el transporte longitudinal se debe a la velocidad) y mecanismo de dispersión como resultado de la turbulencia.

La literatura recoge menos datos de coeficientes de dispersión axial para sistemas líquidos que para gases (Ruthven, 1984). Para el caso de flujo de líquidos que circulan con una velocidad axial media v a través de lechos empacados se utilizó la correlación propuesta por Chung y Wen (1968). Mediante ella se puede obtener el valor del coeficiente de dispersión axial en función de:

$$Pe = \frac{0.2 + 0.011Re^{0.48}}{\epsilon_b} \quad (D.5)$$

$$D_{Az} = \frac{2R_p v}{Pe} \quad (D.6)$$

D.4. Porosidad del lecho

Los parámetros que influyen en la porosidad del lecho fueron identificados por Leva y Grummer (1947). Ellos notaron que, para partículas con forma regular, la porosidad del lecho fue influenciada por: el modo de empaquetamiento; la relación del diámetro de columna con el diámetro de la partícula; la forma de las partículas; la distribución del tamaño de partícula y la rugosidad de la superficie de la partícula.

de Klerk (2003) supone partículas del mismo tamaño, lo cual limita la generalidad del modelo, pero elimina dos de estas variables, la forma de partículas y la distribución del tamaño de partícula. La rugosidad de la superficie de la partícula influye en el modo de empaquetamiento, ya que las partículas con una superficie rugosa tienen una mayor resistencia al deslizamiento necesario para un empaquetamiento más denso. Por lo tanto,

es difícil manejar la rugosidad de las partículas como un parámetro por separado, así que se incluye el efecto de la rugosidad de las partículas en el modo de empaquetamiento. Esto deja sólo dos parámetros para modelar: modo de empaquetamiento y la relación del diámetro de columna y el diámetro de la partícula. La porosidad del lecho se modela con una función exponencial (Ec. D.7).

$$\epsilon_b = \epsilon_b^* + 0.35 \exp\left(-0.39 \frac{D}{d_p}\right) \quad (D.7)$$

El modelo tiene las siguientes limitaciones que se deben tomar en cuenta cuando se utilice:

- Sólo es válido para las esferas del mismo tamaño.
- Se utiliza para relaciones de diámetro de columna - diámetro de partícula ($\frac{D}{d_p}$) mayor a 2.
- El valor absoluto de la porosidad del lecho es sensible a la elección de ϵ_b^* , que es una función de rugosidad de las partículas y del modo de empaquetamiento.

Los valores de la literatura varían para la porosidad del lecho en gran medida por la relación del diámetro de columna con el diámetro de partícula. Esta variación se atribuye al modo de empaquetamiento, la cual ha sido discutido por varios autores. Se distinguen cuatro modos de empaquetamiento para esferas:

- Empaquetamiento muy suelto ($\epsilon_b^*=0.44$): Se obtuvo de una desfluidización gradual de un lecho fluidizado o por sedimentación.
- Empaquetamiento suelto ($\epsilon_b^*=0.40-0.41$): Se obtuvo de dejar que las esferas rueden individualmente en el lugar, o dejando caer las esferas en el contenedor como una masa suelta.
- Empaquetamiento de vertido ($\epsilon_b^*=0.375-0.391$): Se obtuvo por vertir esferas en un contenedor.
- Empaquetamiento denso ($\epsilon_b^*=0.359-0.375$): Se obtuvo por vibración o estremecimiento hacia abajo del lecho empacado.

APÉNDICE E

FIGURAS

A continuación se representan los resultados de los ajustes experimentales de la adsorción del colorante RB en la zeolita natural. En las figuras E.1 y E.2 se muestran los ajustes de los datos experimentales de las isothermas de equilibrio al modelo de Freundlich y Langmuir respectivamente. También se presentan en las figuras E.3 - E.14 los ajustes de los modelos cinéticos a las condiciones de operación estudiadas. Por último, en las figura E.15 y E.16 se presentan las gráficas en las que se comparan las curvas obtenidas experimentalmente con las correspondientes predichas por el modelo matemático con el valor obtenido del coeficiente de difusión efectivo.

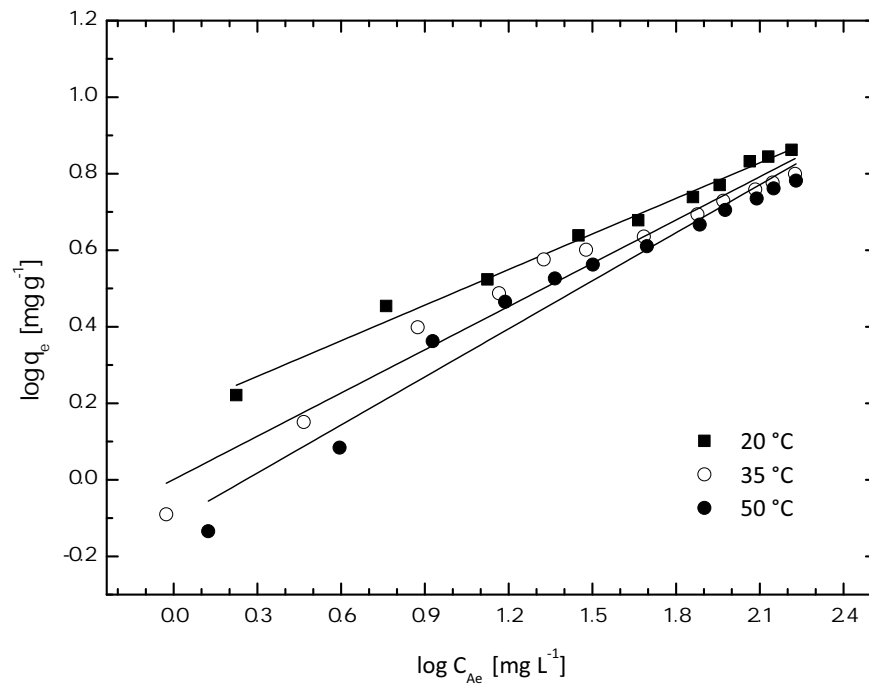


Figura E.1. Isotermas de Freundlich para la adsorción de colorante Rodamina B sobre zeolita natural a diferentes temperaturas.

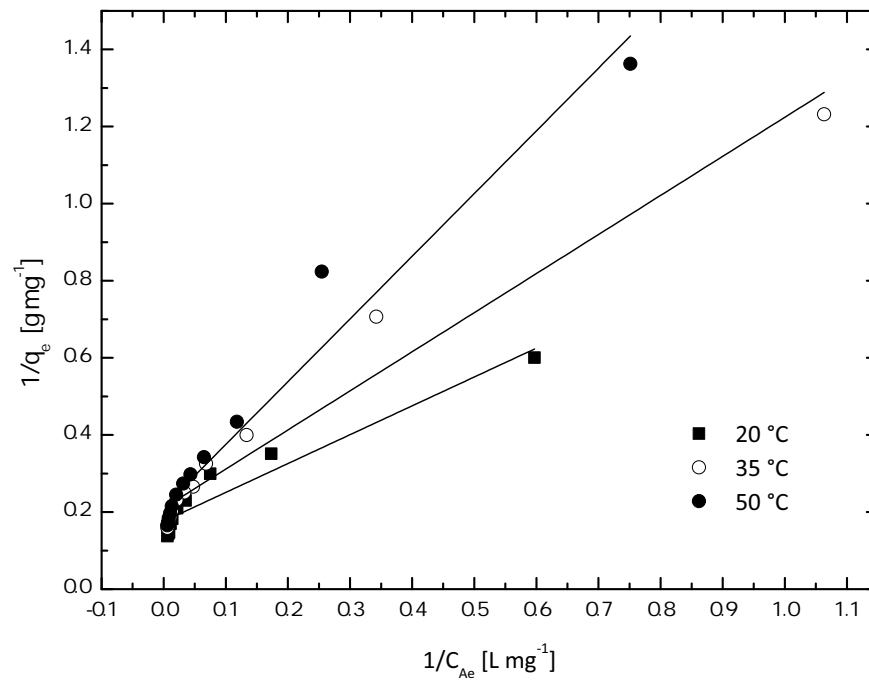


Figura E.2. Isotermas de Langmuir para la adsorción de colorante Rodamina B sobre zeolita natural a diferentes temperaturas.

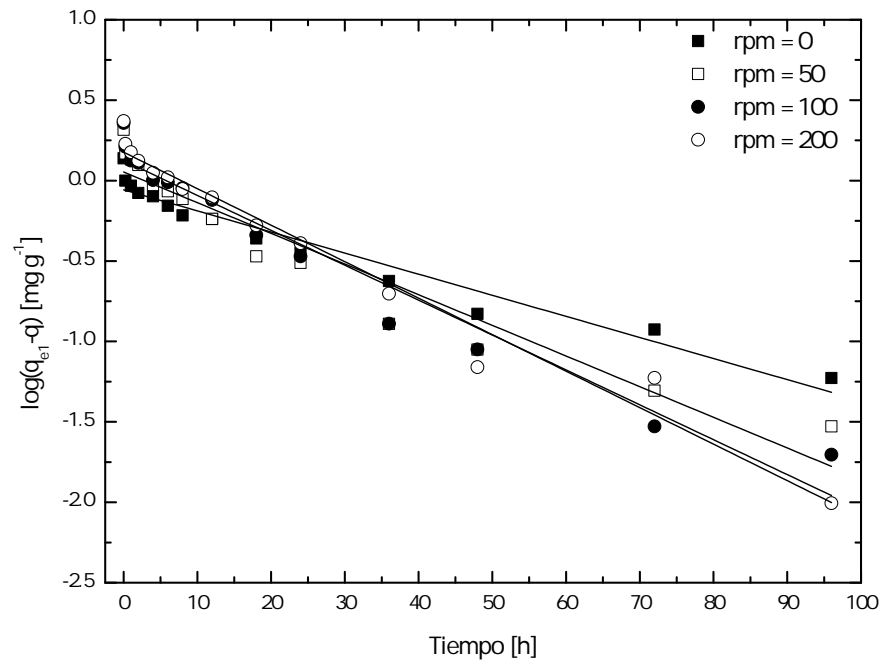


Figura E.3. Cinética de pseudo primer orden para diferentes velocidades de agitación.

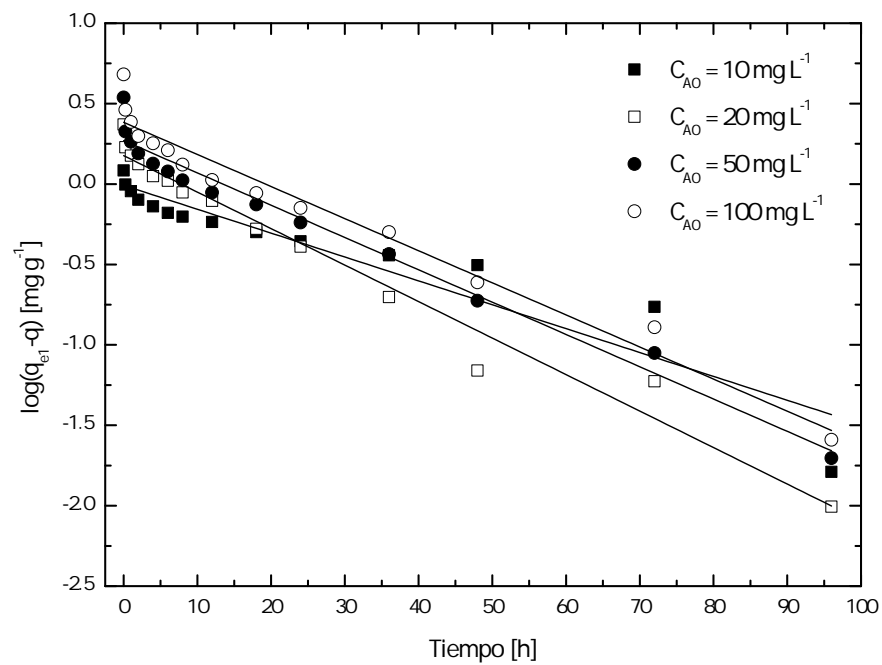


Figura E.4. Cinética de pseudo primer orden para diferentes concentraciones.

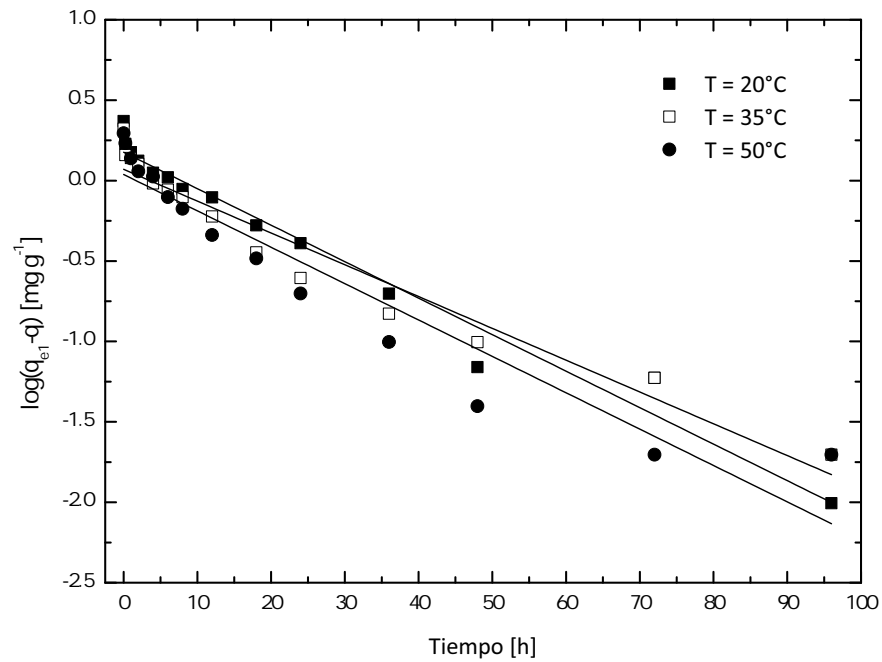


Figura E.5. Cinética de pseudo primer orden para diferentes temperaturas.

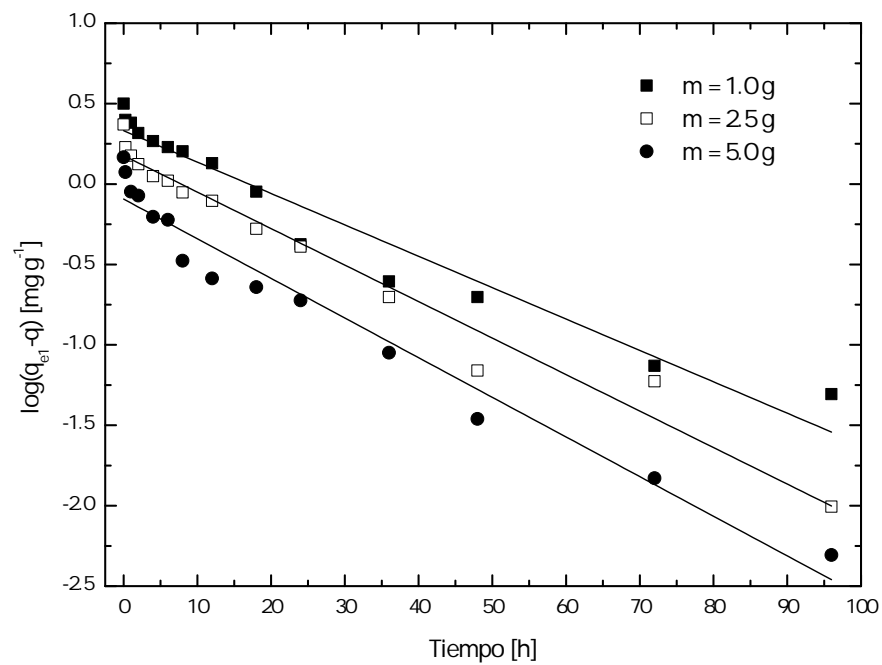


Figura E.6. Cinética de pseudo primer orden para diferentes dosis de adsorbente.

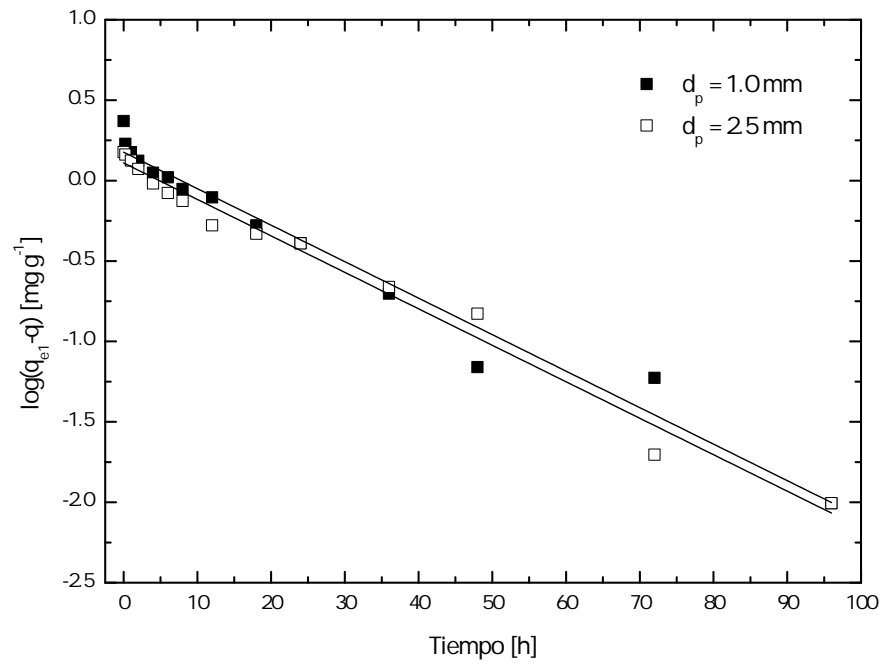


Figura E.7. Cinética de pseudo primer orden para diferentes tamaños de partícula.

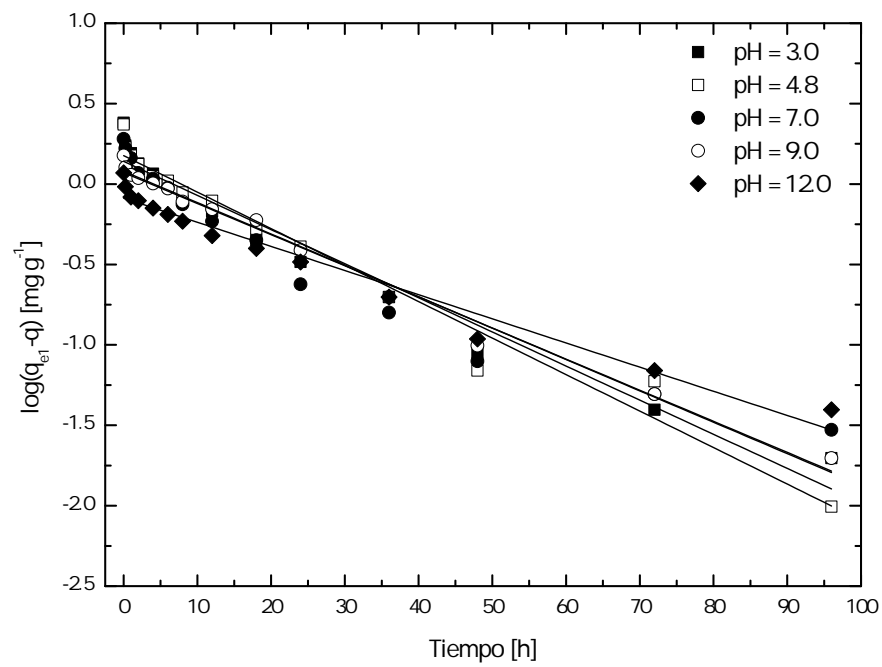


Figura E.8. Cinética de pseudo primer orden para diferentes pH de solución.

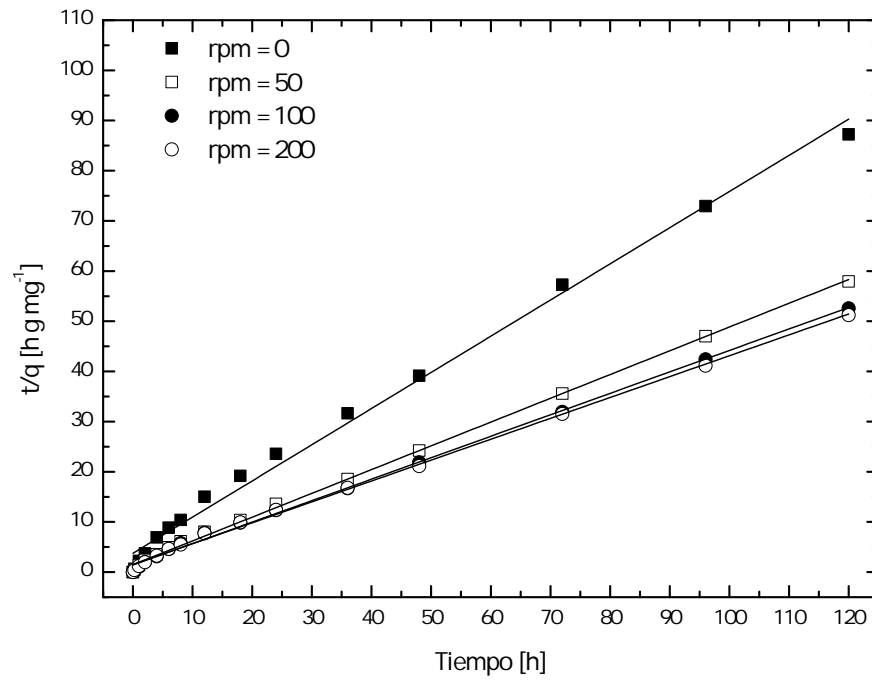


Figura E.9. Cinética de pseudo segundo orden para diferentes velocidades de agitación.

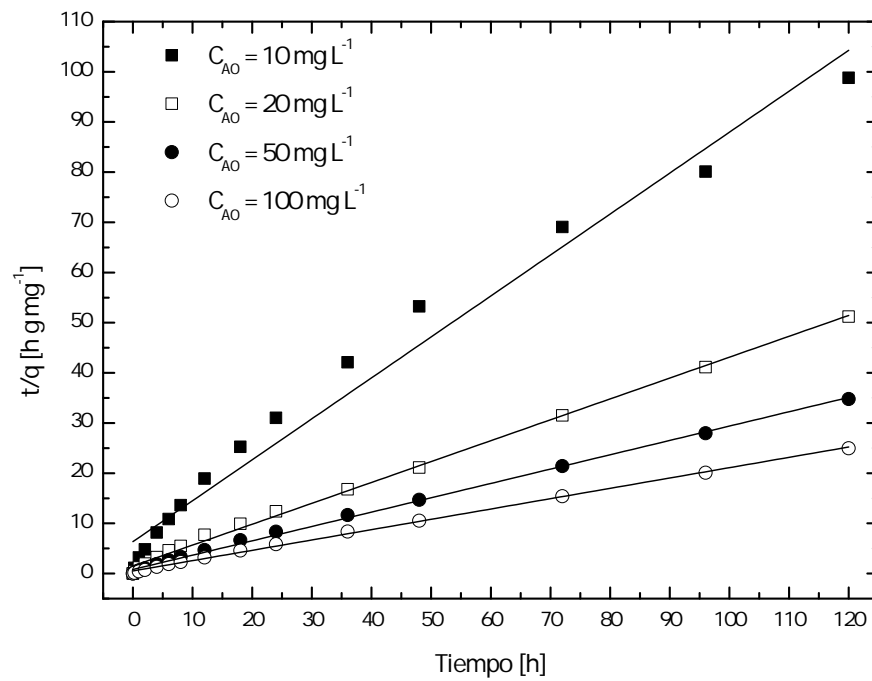


Figura E.10. Cinética de pseudo segundo orden para diferentes concentraciones.

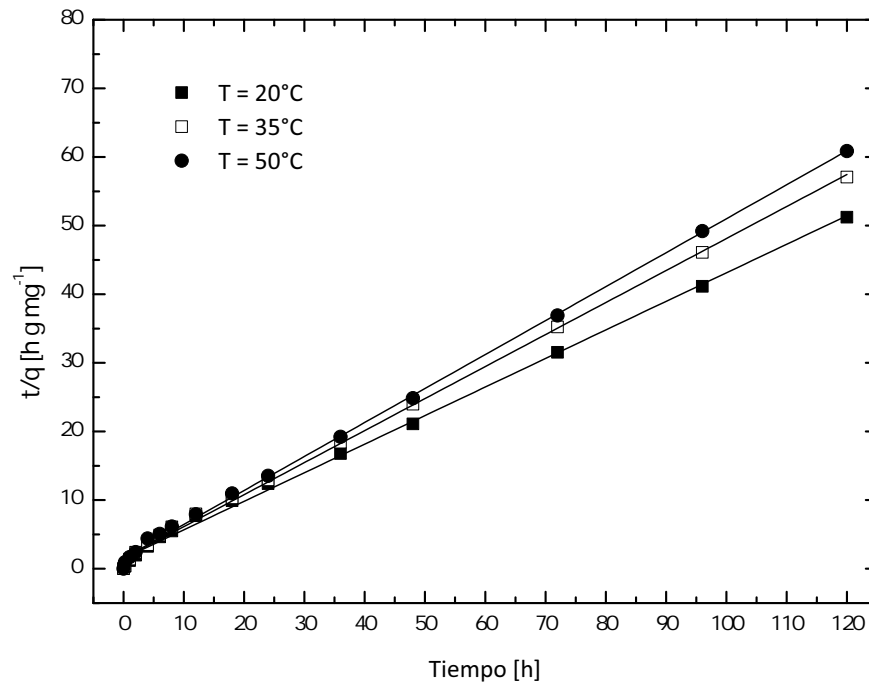


Figura E.11. Cinética de pseudo segundo orden para diferentes temperaturas.

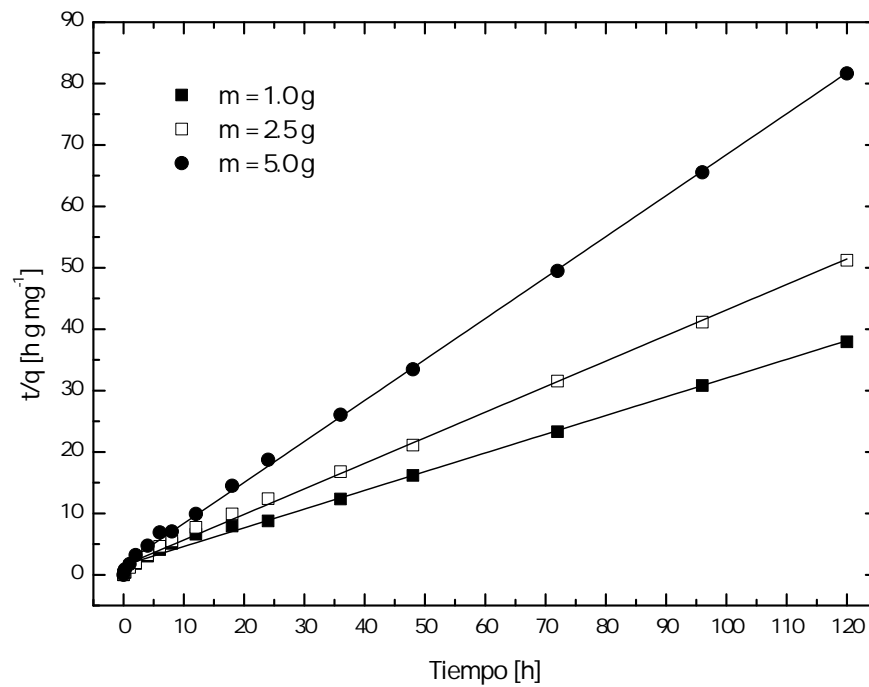


Figura E.12. Cinética de pseudo segundo orden para diferentes dosis de adsorbente.

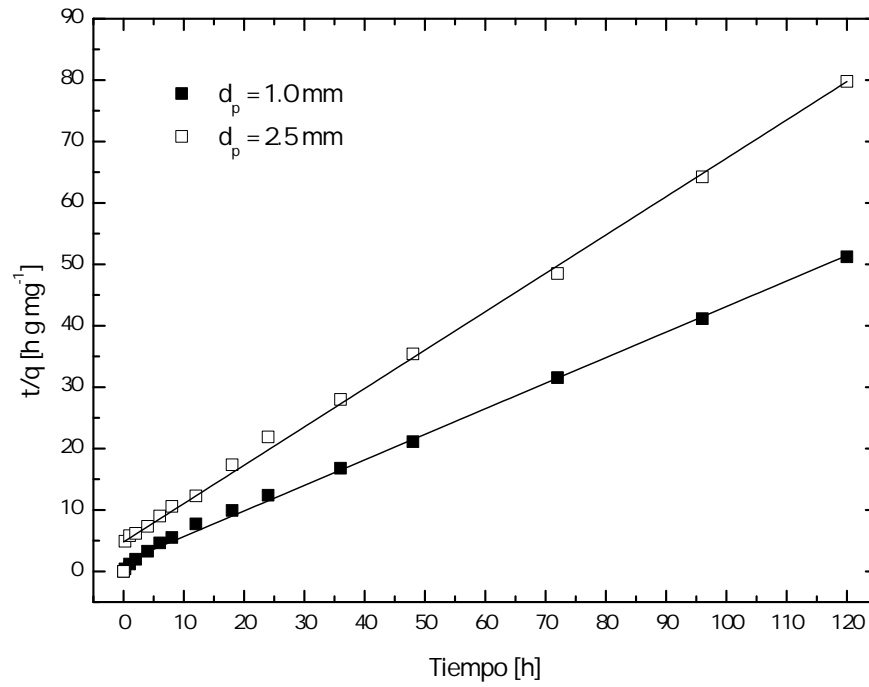


Figura E.13. Cinética de pseudo segundo orden para diferentes tamaños de partícula.

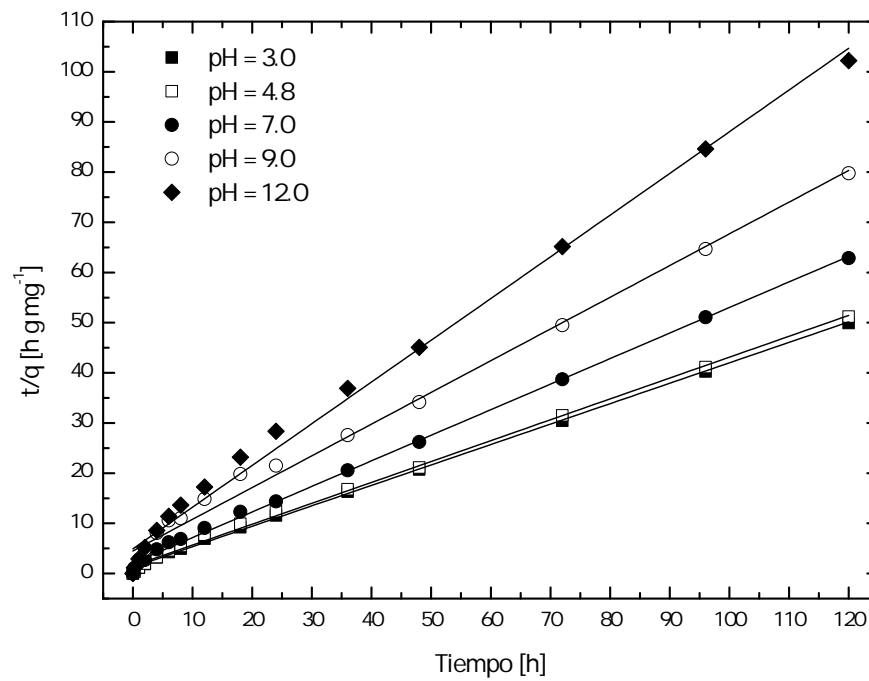


Figura E.14. Cinética de pseudo segundo orden para diferentes pH de solución.

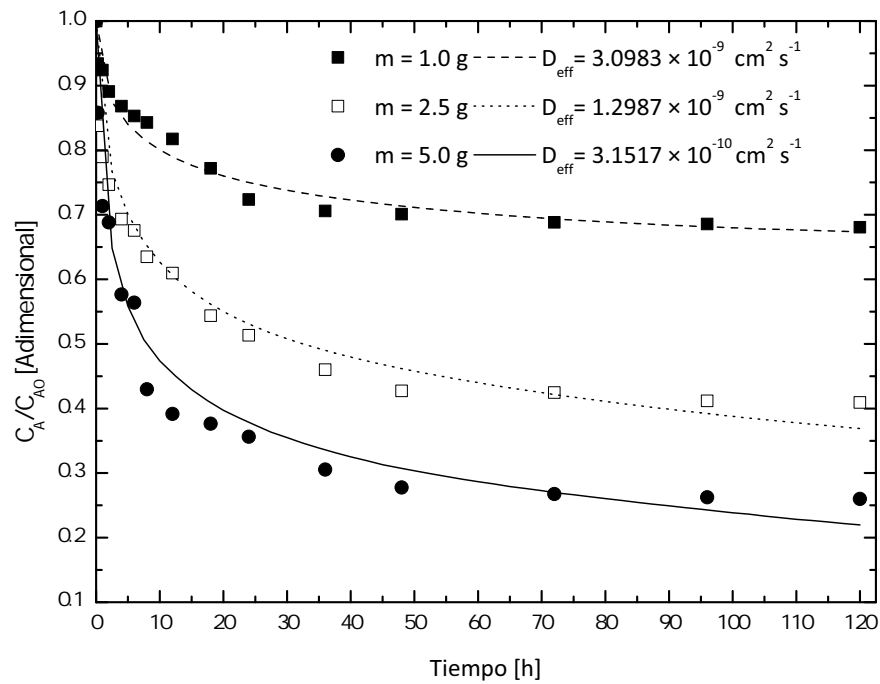


Figura E.15. Efecto de la dosis del adsorbente sobre las curvas de decaimiento de la concentración del colorante RB. Las líneas representan las predicciones del modelo difusional. Exp. No. 4, 10-11.

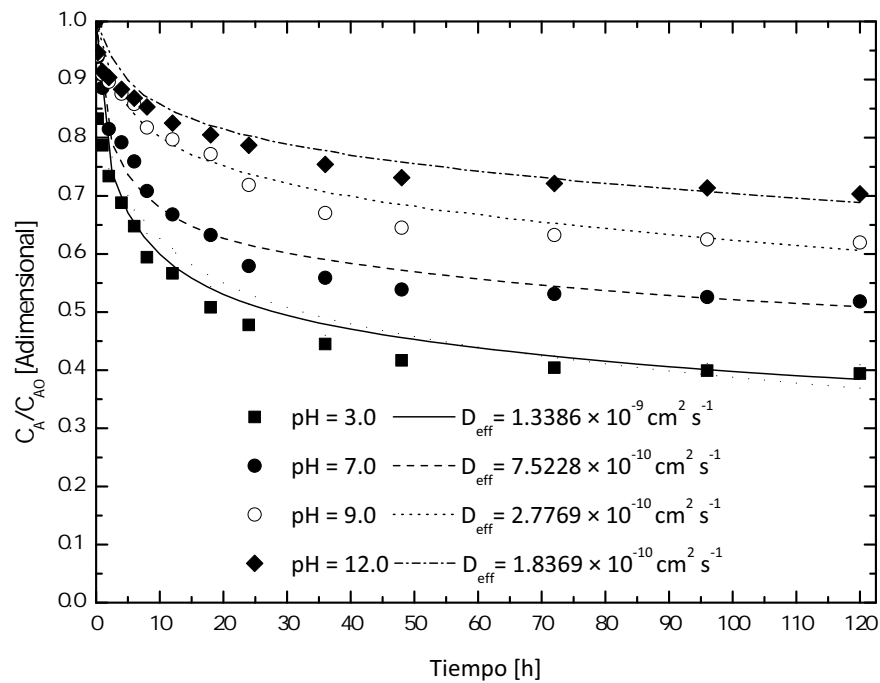


Figura E.16. Efecto del pH de la solución sobre las curvas de decaimiento de la concentración del colorante RB. Las líneas representan las predicciones del modelo difusional. Exp. No. 13 - 16.



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE EXAMEN DE GRADO

No. 03363

Mérida: 23/03/2014

REMOCION DE UN COLORANTE DE
LOS EFLUENTES DE LA
INDUSTRIA TEXTIL MEDIANTE
ADSORCION EN UNA ZEOLITA
NATURAL.

En México, D.F., se presentaron a las 12:00 horas del día
31 del mes de marzo del año 2011 en la Unidad Iztapalapa
de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos
miembros del jurado:

DR. CARLOS MARTINEZ VERA
MTRO. ESQUIVO ORTIZ MUÑOZ
DR. CARLOS OMAR CASTILLO ARAIZA



Gamaliel Che
GAMALIEL CHE GALICIA
ALUMNO

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de
Secretario el último, se reunieron para proceder al Examen
de Grado cuya denominación aparece al margen, para la
obtención del grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS (INGENIERIA QUIMICA)

DE: GAMALIEL CHE GALICIA

y de acuerdo con el artículo 78 fracción III del
Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad
Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado
resolvieron:

Aprobar

REVISÓ

[Signature]
LIC. JULIO CERRA DE LARA ISSASI
DIRECTOR DE SISTEMAS ESCOLARES

Acto continuo, el presidente del jurado comunicó al
interesado el resultado de la evaluación y, en caso
aprobatorio, le fue tomada la protesta.

DIRECTOR DE LA DIVISION DE CBI

[Signature]
DR. JOSE ANTONIO DE LOS REYES
HERNANDEZ

PRESIDENTE

[Signature]
DR. CARLOS MARTINEZ VERA

VOCAL

[Signature]
MTRO. ESQUIVO ORTIZ MUÑOZ

SECRETARIO

[Signature]
DR. CARLOS OMAR CASTILLO ARAIZA