

**ESTUDIO CINÉTICO Y DE TRANSPORTE DE MASA
DE LA ADSORCIÓN DE RODAMINA B
EN UN LECHO EMPACADO CON PARTÍCULAS DE
ZEOLITA NATURAL**

Tesis que presenta

I.Q. Gregorio Guzmán González

Para obtener el grado de

Maestro en Ciencias en Ingeniería Química



Estudio Cinético y de Transporte de Masa de la Adsorción de Rodamina B en un Lecho Empacado con Partículas de Zeolita Natural

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

Presenta:

I. Q. Gregorio Guzmán González

Asesores:

Dr. Carlos Omar Castillo Araiza

Dr. Richard Stive Ruiz Martínez

03/Mayo/2013

De nuevo me encontré en el pasillo circular,
excitado por la aventura cinegética. Y por
doquiera, en las innumerables puertas,
atraían las inscripciones:

Teatro Mágico

-sólo para locos-

La entrada cuesta la razón...

Hermann Hesse

A MIS PADRES...

Pablo y Margarita

Agradecimientos

A mi asesor el Dr. Carlos Omar Castillo Araiza, por todos los conocimientos que compartió conmigo, y su valiosa labor como director de este trabajo.

A mi asesor el Dr. Richard Stive Ruiz Martínez, por sus siempre interesantes discusiones acerca del tema, y su valiosa labor como director de este trabajo.

A los sinodales de este trabajo: Dr. Carlos Martínez Vera y la Dra. Miriam Noemí Moreno Montiel, quienes con sus acertados comentarios y sugerencias enriquecieron el contenido técnico y mejoraron la presentación final del trabajo.

A los Maestros y Compañeros de estudio por crear un ambiente propicio para el estudio y formación profesional.

A mis compañeros de estudio: M. C. Guillermo Rivera, M. C. Oscar Luévano, M. C. Wenceslao Bonilla, M. C. Gustavo Aparicio por su apoyo y amistad.

A mis hermano Pablo y mis hermanas Lety, Adela, Gaby y Mire por apoyarme siempre sin importar la situación.

A mi familia, por su amor y confianza.

A Ilda mi novia por..., gracias por todo.

A la Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa y al cuerpo académico de IPH por soportarme por poco más de 30 meses, gracias.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo económico brindado como beca de estudios, para la realización de este trabajo, gracias.

Resumen

En este trabajo de investigación se estudió mediante modelado el comportamiento de una zeolita natural Mexicana de bajo costo en el proceso de adsorción de Rodamina B de una solución acuosa en un adsorbedor de lecho empacado. Se utilizó un modelo pseudo-heterogéneo que consideró el transporte de masa por convección y dispersión en la corriente principal del fluido y el transporte de masa interfacial entre esta corriente de fluido y el adsorbente. En el adsorbente se consideraron fenómenos difusivos y cinéticos. Con el objetivo de tener un modelo del adsorbedor del lecho confiable, se determinaron los parámetros de transporte difusivo, de equilibrio y cinéticos de la zeolita natural de experimentos a nivel laboratorio.

Se caracterizó la zeolita natural por las técnicas de Difracción de Rayos X y fisisorción de Nitrógeno. Los patrones de Difracción de Rayos X, obtenidos de polvos de zeolita natural, se ajustan a la tarjeta JCPDS3-0427, lo cual implica que la muestra de zeolita natural está compuesta por Clinoptilolita, Mordenita y Cuarzo. Las isothermas obtenidas del estudio de fisisorción de nitrógeno, corresponden a isothermas de adsorción tipo IV en la clasificación de la IUPAC, típicas de materiales mesoporosos con hendiduras entre los planos cristalinos, y acordes a la estructura de las Clinoptilolitas. El área superficial de la zeolita está entre 10 y 11 m^2/g , y el diámetro promedio de poro se encuentra entre 10 y 16 nm.

Se evaluó la capacidad máxima de adsorción realizando experimentos de equilibrio en un adsorbedor de tanque agitado operado por lotes. Las observaciones experimentales tienen el comportamiento de isothermas de adsorción tipo I o adsorción del tipo Langmuir. De estos experimentos se observó que un gramo de zeolita natural adsorbe 4.7 mg de Rodamina B. Los datos experimentales se ajustaron con un modelo del tipo Langmuir considerando un equilibrio dinámico. La regresión y los parámetros involucrados en el modelo fueron estadísticamente significativos. Los parámetros estimados muestran que la capacidad máxima de adsorción $q_{i\max}$ de este sistema es 4.74 mg de rodamina B por cada gramo de zeolita natural y la constante de afinidad R_L presenta un valor de 0.077.

Se realizaron experimentos cinéticos en un adsorbedor de tanque agitador por lotes. Las condiciones cinéticas intrínsecas del material se determinaron variando la velocidad de agitación y el diámetro de partícula. Después de 100 rpm la resistencia al transporte de masa interfacial fue minimizada. Se observa que cuando se utiliza el adsorbente con diámetros de partícula menores 0.06 mm, las resistencias al transporte de masa intra-partícula son despreciables. Una vez que se encontraron las condiciones de operación en régimen cinético, se estudió el efecto de la concentración inicial de rodamina B. Se observó que la rapidez de adsorción es proporcional al incremento de la concentración inicial de Rodamina B. Se desarrolló un modelo cinético siguiendo el formalismo Langmuiriano. El modelo ajustó adecuadamente las observaciones. Las constantes de adsorción y desorción estimadas son $1.18746E^{-05} \text{ gs}^{-1}\text{mg}^{-1}$ y $6.89735E^{-05} \text{ gs}^{-1}\text{cm}^{-3}$ respectivamente.

Se realizaron experimentos en un adsorbedor de tanque agitado por lotes utilizando partículas de la zeolita natural con diámetros promedio de 1 y 2.5 mm para determinar los fenómenos difusivos en este material. Para estos experimentos la resistencia al transporte de masa interfacial fue despreciable. Las observaciones fueron ajustadas con un modelo difusión-adsorción donde el único parámetro a estimar fue la difusividad efectiva. El modelo ajustó las observaciones experimentales adecuadamente y los valores estimados de difusividad efectiva para los partículas de diámetro promedio de 1 y 2.5 mm son $3.88746E^{-11}$ y $1.18746E^{-10} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$, respectivamente.

La información al equilibrio, cinética y de difusión se integró en el modelo del adsorbedor de lecho empacado y se realizó un estudio de sensibilidad paramétrica y geométrica, evaluando el comportamiento de las curvas de ruptura adsorción al variar propiedades del sistema como longitud y radio del lecho empacado, propiedades del adsorbente como: el diámetro, porosidad y difusividad efectiva, además de propiedades como el flujo y la concentración inicial de Rodamina B. En todas las simulaciones se evaluó la caída de presión con el modelo propuesto por Ergun en 1952, para todos los casos simulados la caída de presión fue menor al 2%. Las predicciones de las curvas de ruptura indicaron que el tiempo de ruptura incrementó proporcionalmente con el incremento de la longitud y del radio del lecho. La disminución del diámetro de partícula, y de la difusividad de la partícula ocasionó que el tiempo de ruptura fuera mayor. Finalmente el tiempo de ruptura de las curvas de adsorción se incrementó para flujos de alimentación pequeños y para valores de concentración de Rodamina B grandes.

Todos los modelos utilizados en este estudio son ecuaciones diferenciales parciales las cuales se discretizaron con el método de colocación ortogonal. Las ecuaciones resultantes constituyen un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias que se resolvieron por el método de Runge-Kutta-Fehlberg. La estimación de los parámetros, se llevó a cabo con el método de mínimos cuadrados utilizando el algoritmo de Levenberg-Marquadt.

Índice general

Resumen	I
Índice general	V
Índice de tablas	VIII
Nomenclatura	IX
1. Introducción	1
2. Marco teórico actual	3
2.1. Adsorbentes	3
2.2. Fenómenos termodinámicos, de equilibrio y cinéticos de adsorción	5
2.2.1. Termodinámica	5
2.2.2. Equilibrio	6
2.2.3. Cinética	9
2.3. Modelos de Difusión en Poros y Difusión en la Superficie	11
2.3.1. Modelo Homogéneo de Difusión	11
2.3.2. Modelos de Difusión en Poros y Difusión en la Superficie	13
2.3.3. Modelos de Difusión Efectiva heterogénea	14
2.4. Transferencia de masa en un adsorbedor de lecho empacado	15
2.5. Caída de presión en lechos empacados	17

3. Planteamiento del Problema	20
3.1. Objetivos	21
4. Metodología	22
4.1. Equipos y Materiales	22
4.1.1. Adsorbente	22
4.1.2. Adsorbato	23
4.1.3. Adsorbedores de tanque agitado	23
4.2. Equilibrio de adsorción	24
4.3. Experimentos dinámicos	26
4.3.1. Velocidad de agitación	27
4.3.2. Tamaño de partícula	27
4.4. Análisis Matemático	27
4.4.1. Modelo de Equilibrio	28
4.4.2. Modelo de Cinético	28
4.4.3. Modelo de Difusión en la partícula	30
4.4.4. Modelo del Adsorbedor de Lecho Empacado	32
4.4.5. Solución numérica y estimación de parámetros	35
5. Resultados y Discusión	37
5.1. Caracterización fisicoquímica del adsorbente	37
5.1.1. DRX	37
5.1.2. Fisisorción de Nitrógeno	38
5.2. Caracterización de la adsorción de Rodamina B sobre una zeolita natural . .	40
5.2.1. Isotherma de adsorción	40
5.2.2. Cinética de adsorción	42

5.2.3.	Transporte de masa intrapartícula	47
5.3.	Modelado de columna empacada	48
5.3.1.	Efecto de las dimensiones del lecho empacado	50
5.3.2.	Efecto de las características del adsorbente	52
5.3.3.	Efecto del flujo volumétrico alimentado	54
5.3.4.	Efecto de la caída de presión en el lecho empacado	55
6.	Conclusiones	57
A.	Correlaciones asociadas al modelo del adsorbedor de lecho empacado	59
A.1.	Coefficiente de transferencia de asa externa	59
	Coefficiente de transferencia de asa externa	59
A.2.	Porosidad del lecho	60
	Porosidad del lecho	60
A.3.	Difusividad molecular	60
	Difusividad molecular	60
B.	Estimación de parámetros	62
C.	Método de colocación ortogonal	64
C.1.	Colocación Ortogonal para sistemas simétricos	65
	Colocación Ortogonal para sistemas simétricos	65
C.2.	Colocación Ortogonal para sistemas no simétricos	66
	Colocación Ortogonal para sistemas no simétricos	66
	Referencias	68

Índice de figuras

2.1. Mecanismos de transporte de masa por difusión en una partícula adsorbente.	12
2.2. Esquema de adsorbedor de lecho empacado.	16
4.1. Estructura molecular del colorante Rodamina B.	23
4.2. Agitador Wiseshake Sho-1D.	24
4.3. Adsorbedor de tanque agitado con canastillas, 1) es el motor de velocidad variable, 2) Adorbedor (tanque), 3) Canastillas para partículas.	25
4.4. a) Hélice de dos palas, b) Canastilla de acero inoxidable.	25
5.1. Adsorbedor de tanque agitado con canastillas, 1) es el motor de velocidad variable, 2) Adorbedor (tanque), 3) Canastillas para partículas.	38
5.2. Adsorbedor de tanque agitado con canastillas, 1) es el motor de velocidad variable, 2) Adorbedor (tanque), 3) Canastillas para partículas.	39
5.3. Adsorción de Rodamina B en ZN. Comparación entre observaciones y predicciones de q_e en función de la concentración de equilibrio en la fase fluida C_e	41
5.4. Adsorción de Rodamina B en ZN, q_e en función del tiempo de contacto a diferentes velocidades de agitación.	43
5.5. Adsorción de Rodamina B en ZN, q_e en función del tiempo de contacto a diferentes diámetros de partícula.	44
5.6. Adsorción de Rodamina B en ZN, q_e en función del tiempo de contacto a diferentes concentraciones iniciales de Rodamina B.	45
5.7. Adsorción de Rodamina B en ZN, q_e en función del tiempo utilizando el modelo cinético de Langmuir.	46

5.8. Adsorción de Rodamina B en ZN. Comparación entre observaciones y ajuste de q_e en función del tiempo de contacto en diferentes partículas de ZN. . . .	47
5.9. Adsorción de Rodamina B en ZN, C_{RB} en la salida del adsorbedor como función del tiempo, para analizar los efectos de la variación de la longitud de lecho empacado.	51
5.10. Adsorción de Rodamina B en ZN, C_{RB} en la salida del adsorbedor como función del tiempo, para analizar los efectos de la variación del radio del lecho empacado.	51
5.11. Adsorción de Rodamina B en ZN, C_{RB} en la salida del adsorbedor como función del tiempo, para analizar los efectos de la variación del radio de partícula.	52
5.12. Adsorción de Rodamina B en ZN, C_{RB} en la salida del adsorbedor como función del tiempo, para analizar los efectos de la variación de la porosidad del adsorbente.	53
5.13. Adsorción de Rodamina B en ZN, C_{RB} en la salida del adsorbedor como función del tiempo, para analizar los efectos de la variación de la porosidad del adsorbente.	53
5.14. Adsorción de Rodamina B en ZN, X_{RB} en la salida del adsorbedor como función del tiempo, para analizar los efectos de la variación del flujo volumétrico.	54
5.15. Adsorción de Rodamina B en ZN, X_{RB} en la salida del adsorbedor como función del tiempo, para analizar los efectos de la concentración inicial de Rodamina B.	55

Índice de tablas

2.1. Resumen de modelos de adsorción local presentes en el marco teórico.	11
2.2. Resumen de los modelos de adsorción con resistencia al transporte de masa presentes en el marco teórico.	18
5.1. Propiedades texturales de la zeolita natural.	38
5.2. Concentraciones iniciales de Rodamina B en la fase fluida y concentraciones de Rodamina B al equilibrio en la fases fluida y sólida.	40
5.3. Parámetros de ajuste de la isoterma de Langmuir: capacidad máxima de adsorción de Rodamina B, constante de adsorción, afinidad de adsorción y coeficiente de regresión lineal.	42
5.4. Diseño de experimentos cinéticos.	43
5.5. Parámetros de ajuste para el modelo cinético de Langmuir, para la adsorción de Rodamina B en ZN.	46
5.6. Propiedades texturales de la zeolita natural	48
5.7. Diseño de simulaciones para describir el comportamiento de un adsorbedor de lecho empacado escala banco.	49
5.8. Diseño de simulaciones para describir el comportamiento de un adsorbedor de lecho empacado escala banco.	56

Nomenclatura

a_v	Área específica por unidad de volumen	m
a_g	Relación de superficie a volumen de una partícula	m_p^2/m_p^3
a_v	Relación de superficie partícula a volumen del adsorbedor	m_p^2/m_p^3
Bi_m	Número de Biot másico	$k_L R_p / D_{eff}$
C_f	Parámetro adimensional	C_{ie} / ρ_b
C_i	Concentración de i en la fase fluida	mg_i / m_f^3
C_{i0}	Concentración inicial de i en la fase fluida	mg_i / m_f^3
C_{ie}	Concentración de i en el equilibrio de la fase fluida	mg_i / m_f^3
C_{is}	Concentración de i en el fluido dentro del sólido	mg_i / m_f^3
C_{RB}	Concentración de Rodamina B en la fase fluida	mg_{RB} / m_f^3
C_{RB0}	Concentración inicial de Rodamina B en la fase fluida	mg_{RB} / m_f^3
C_{RBe}	Concentración de Rodamina B en el equilibrio de la fase fluida	mg_{RB} / m_f^3
C_{RBs}	Concentración de Rodamina B en el fluido dentro del sólido	mg_{RB} / m_f^3
Da	Número de Damkoler	
D_{ax}	Dispersión axial	m^2 / s
D_{mi}	Difusividad molecular de i en una película líquida	$mg_L^3 m_L s$
D_{mRB}	Difusividad molecular de Rodamina B en una película líquida	$mg_L^3 m_L s$
D_{ei}	Difusividad efectiva para el transporte de i a través de un grano	$mg_f^3 m_p s$
D_{eRB}	Difusividad efectiva para el transporte de i a través de un grano	$mg_f^3 m_p s$
D_p	Difusividad de i en los poros de una partícula	$mg_f^3 m_p s$
D_s	Difusividad de i en la superficie de una partícula	$mg_f^3 m_p s$
d_c	Diámetro de la columna de adsorción	m_c
d_p	Diámetro de la partícula	m_p
E_a	Energía de activación	kJ / kg
E^{DR}	Factor exponencial para la isoterma de Dudinin-Radushkevich	kJ / kg
F	Flujo volumétrico de líquido	m_f^3 / s
G°	Energía de libre de Gibbs estándar	kJ / kg
g	Aceleración gravitacional	m / s^2
H	Coefficiente de la ley de Henry	m / s^2
H°	Entalpía estándar de formación	kJ / kg
H_a°	Entalpía estándar de adsorción	kJ / kg
K_{DR}	Constante de Dudinin-Radushkevich	kJ^2 / kg^2
K_{eq}	Constante de equilibrio de adsorción KF Constante de Freundlich	mg / g
K_L	Constante de Langmuir	L / mg
K_{RP}	Constante de Redlich Peterson	L / g
k_1	Constante de cinética de primer orden	$1 / s$
k_2	Constante de cinética de pseudo segundo orden	$g_s / mg_i s$
k_a	Constante de adsorción	$g_s / mg_i s$
k_d	Constante de desorción	$g_s / m_f^3 s$

k_L	Coefficiente de transferencia de masa desde la interfaz del líquido	m_L^3/m_i^2s
k_T	Coefficiente de transferencia de masa externa (incluida área interfacial)	m_L^3/m_c^2s
L_c	Longitud de la columna	m_c
M_i	Masa molecular de las especies	$ikgi/kmoli$
m	Coefficiente de Henry	kg_s
m_s	Masa de adsorbente	$kg\ kg_T$
n	Intensidad de adsorción "Isoterma de Freundlich"	
P	Presión total	kPa
Pe_m	Número de Peclet másico, basado en el diámetro de partícula	u_0d_p/D_{ax}
Pe_c	Número de Peclet másico, basado en la longitud de la columna	u_0L/D_{ax}
Q_i	Concentración fraccional de i en la fase sólida	q_{is}/q_{imax}
Q_{RB}	Concentración fraccional de Rodamina B en la fase sólida	q_{RBs}/q_{RBmax}
q_{i0}	Concentración inicial de i en la fase sólida	mg_i/g_s
q_{ie}	Concentración de i en la fase sólida, al equilibrio	mg_i/g_s
q_{imax}	Concentración máxima de i en la fase sólida	mg_i/g_s
q_{RB0}	Concentración inicial de i en la fase sólida	mg_{RB}/g_s
q_{RBe}	Concentración de i en la fase sólida, al equilibrio	mg_{RB}/g_s
q_{RBmax}	Concentración máxima de i en la fase sólida	mg_{RB}/g_s
q_T	Concentración total de sitios activos	
q_θ	Concentración de sitios activos vacantes	
R	Constante de los gases ideales	kJ/kgk
R_c	Radio de columna	m_c
R_p	Radio de partícula	m_p
Re_c	Número de Reynolds, basado en el diámetro de la columna	d_cF/μ
Re_p	Número de Reynolds, basado en el diámetro de la partícula	d_pF/μ
r_c	Posición radial dentro de la columna	m_p
r_p	Posición radial dentro de la partícula	m_p
r_a	Rapidez de adsorción	$g_s/mg_i s$
r_d	Rapidez de desorción	$g_s/mg_i s$
ΔS_a°	Entropía estándar de adsorción	kJ/kg
T	Temperatura	K
t	Tiempo	s, min, h
u_i	Velocidad intersticial del fluido	m_r/s
V_c	Volumen de la columna	mc^3
V_p	Volumen de la partícula	m^3
X_i	Concentración fraccional de i en la fase fluida	C_i/C_{i0}
X_{is}	Concentración fraccional de i en la fase sólida	C_{is}/C_{i0}
z	Posición axial dentro del lecho empacado	m_r
ZN	Zeolita Natural	

Letras Griegas

β	Parámetro adimensional	$LD_{eff}/u_0R_p^2$
ε_b	Fracción de la columna vacía	
ε_{DR}	Constante de la isoterma de Dudinin-Radushkevich	
ε_p	Fracción vacía dentro de la partícula	
ζ	Longitud fraccional de la columna	z/L
θ	Parámetro adimensional	R_p/a_v
μ	Viscosidad dinámica	$kg/m_r s$
ν	Viscosidad cinemática	m^2/s
ξ	Coordenada radial adimensional	r_p/R_p
ρ_b	Densidad del bulto	kg/m^3
ρ_f	Densidad del fluido	kg_f/m^3
ρ_p	Densidad de la partícula	$fk g_p/m c_p^3$
τ_L	Tiempo adimensional, basado en la longitud de la columna	$u_0 t/L$
τ_D	Tiempo adimensional, basado en la difusión efectiva	$R_p^2 t/D_{eff}$
ϕ	Esfericidad de las partículas	
ψ	Parámetro adimensional	$\rho_p q_{imax}/C_{i0}$

Subíndices

0	Inicial
<i>a</i>	Adsorción
<i>ax</i>	Axial
<i>b</i>	Bulto
<i>c</i>	Columna
<i>DR</i>	Dudinin-Radushkevich
<i>d</i>	Diámetro
<i>des</i>	Desorción
<i>eff</i>	Efectivo
<i>e</i>	Equilibrio
<i>f</i>	Fluido
<i>i</i>	Adsorbato
<i>L</i>	Líquido
<i>m</i>	Másico
<i>p</i>	Partícula
<i>s</i>	Sólido
<i>T</i>	Total
<i>RB</i>	Rodamina B
<i>RP</i>	Redlich Peterson
<i>ZN</i>	Zeolita Natural

Capítulo 1

Introducción

Las fuentes no puntuales de aguas superficiales y subterráneas son importantes a nivel mundial en materia económica, ambiental y de salud humana. La eliminación de moléculas refractarias de los sistemas acuáticos es importante desde el punto de vista ambiental. Estas moléculas como los colorantes sintéticos, contienen en su estructura grupos azo-aromáticos que no pueden ser eliminados por los métodos convencionales de tratamiento de aguas residuales. Por lo tanto, son descargadas a los cuerpos acuáticos y esto constituye sólo una pequeña proporción de la contaminación del agua pero tiene consecuencias ambientales y de salud importantes (Spellman, 2008) (Diao y cols., 2010) (Gupta y cols., 2008).

Los procesos convencionales para el tratamiento de agua potable y residual están enfocados a la eliminación de productos contaminantes químicos y microbianos que representan un peligro para la salud pública y ambiental. Sin embargo, la eficiencia de estos procesos es cada vez más limitada debido a dos nuevos desafíos (Reckhow y Langlais, 1991). El primero relacionado con la necesidad de mejorar la calidad del agua destinada para el consumo humano. El segundo, relacionado con la disminución de recursos hidráulicos y la reutilización de aguas residuales municipales e industriales, debido al crecimiento demográfico y al desarrollo industrial. Esto ha promovido la implementación de regulaciones cada vez más estrictas, que demandan reducir los niveles máximos de contaminantes permisible en las aguas residuales.

Los procesos avanzados de tratamiento de aguas residuales pueden resolver muchos de los problemas de calidad de agua. Para utilizar estos procesos de tratamiento de aguas, se ha sugerido su implementación acoplada a un proceso de tratamiento de agua convencional. Esta combinación puede tener impacto si se utiliza adecuadamente, ofreciendo un enfoque eficaz y económico para hacer frente a los problemas ambientales actuales y futuros. Sin embargo, estos métodos de tratamiento requieren un alto consumo energético, por lo que se requiere experiencia en ingeniería de capital e infraestructura. Como consecuencia no pueden ser desarrollados, incluso en los países altamente industrializados (Spellman, 2008). Existen otros métodos de eliminación de contaminantes, entre los más importantes se encuentran

la ósmosis inversa, intercambio iónico, precipitación y adsorción (Rosenberger y cols., 2002) (Nakatsuka y cols., 1996) (Kwon y cols., 2006) (Gupta y cols., 2008) (Buser y cols., 2006). La adsorción, ha demostrado ser el método más versátil y por lo tanto más ampliamente utilizado debido a su naturaleza económica y facilidad de operación (Gupta y cols., 2004) (Selcan y cols., 2010), dado la simplicidad de diseño y su costo inicial.

En este trabajo se realizó una evaluación detallada del comportamiento de adsorción de Rodamina B en una zeolita natural de bajo costo y abundante en México. Primero se llevó a cabo una parte experimental a nivel laboratorio, cuyos resultados fueron utilizados para desarrollar modelos de equilibrio de adsorción, cinética de adsorción y difusión intra-partícula. Estos resultados se integraron en un modelo de un adsorbedor de lecho empacado que consideró los diferentes fenómenos de adsorción y de transferencia de masa por convección, dispersión, interpartícula e intrapartícula. El modelo a este nivel de detalle se utilizó para llevar a cabo la caracterización del comportamiento de la zeolita natural, mediante un estudio de sensibilidad paramétrica y geométrica.

En el capítulo 2 se presenta el estado del arte de los adsorbentes utilizados para la remoción de moléculas refractarias. Se da una descripción de las pruebas de caracterización de equilibrio de adsorción, cinética de adsorción y difusión intrapartícula para diferentes sistemas de adsorción. Se presentan las características y limitaciones de los adsorbedores de lecho empacado utilizados hasta la fecha.

En el capítulo 3 se plantea el problema, se establecen el objetivo general y los objetivos específicos. En el capítulo 4 se ilustran las características de los materiales, los equipos de laboratorio y se describen los experimentos realizados para el estudio del equilibrio de adsorción, la cinética de adsorción y el transporte de masa intra-partícula. Así también se presentan los modelos de adsorbedores de tanque agitado y de lecho empacado estudiados en este trabajo.

El capítulo 5 contiene el análisis de los resultados obtenidos de la caracterización de una zeolita natural como adsorbente de Rodamina B, y se presenta la discusión sobre los experimentos de equilibrio, cinéticos y de transferencia de masa intra-partícula. También se presentan predicciones del modelo de un adsorbedor de lecho empacado. En el capítulo 6 se presentan las conclusiones globales de este trabajo de investigación, así como las perspectivas que pueden contribuir al enriquecimiento del mismo. Ambas basadas en la experiencia y los resultados obtenidos de este trabajo. Finalmente, el capítulo 7 contiene los apéndices de este trabajo.

Capítulo 2

Marco teórico actual

En la Sección 2.1 se mencionan los adsorbentes más utilizados en los procesos de adsorción, indicando las ventajas y desventajas de los adsorbentes comerciales y las zeolitas naturales. En la Sección 2.2 se describen los fenómenos termodinámicos, de equilibrio y cinéticos del proceso de adsorción, presentando los modelos más utilizados en la literatura para caracterizar estos fenómenos. En la sección 2.3 se describe el transporte de masa por difusión intra-partícula y los modelos utilizados en la literatura para caracterizar este fenómeno. En la sección 2.4 se presentan los modelos utilizados para describir el transporte de masa en la interfase fluido-sólido. Finalmente en la sección 2.5 se discuten los estudios teóricos y experimentales del transporte de masa en un adsorbedor de lecho empacado, presentando algunos modelos que se utilizan en la literatura para describir las curvas de ruptura en esta clase de adsorbedores.

2.1. Adsorbentes

En las últimas dos décadas se ha mostrado interés en el desarrollo de materiales de tipo químico y biológico. Dentro de la primera clase se encuentran las zeolitas, arcillas, pilares de sol-gel derivados de óxidos metálicos y materiales a base de carbono, i.e., tamices moleculares de carbono, fibras de carbón activado, nano tubos de carbono etc. (Ralph, 2003). Dentro de la segunda clase se han propuesto mazorcas de maíz, madera, cáscara de arroz, etc. (Allen y cols., 2005).

El carbón activado es uno de los adsorbentes más utilizados para la eliminación de contaminantes orgánicos contenidos en aguas residuales (Gregorio, 2006). En la literatura las principales moléculas que se han tratado con carbón activado son: Naranja y Violeta de Metilo (S. Chen y cols., 2010), Negro 5 (W.M. y cols., 2010), Rodamina B (L. Li y cols., 2010), Azul ácido 25, Amarillo ácido 117 (Mui y cols., 2010), Piridina (Ramos, 1985), Verde Mala-

quita (Wang y cols., 2010), Azul básico 9 (Jumasiah y cols., 2005), Azul de Metileno (I. Qada y cols., 2006), P-nitro fenol (Sabio y cols., 2006), Rojo Congo (Lorenc-Grabowska y Gryglewicz., 2007), Rojo MX-5B (Wu, 2007), entre otros. La eficiencia de los carbones activados para esta clase de compuestos se debe principalmente a sus características estructurales, área superficial y aparentemente a su naturaleza química que, en algunas investigaciones (S. Chen y cols., 2010) (W.M. y cols., 2010) (L. Li y cols., 2010), puede ser modificada mediante un tratamiento químico. No obstante, hoy en día no se tiene claro el papel de las propiedades fisicoquímicas de los adsorbentes con su capacidad de adsorción. Las principales desventajas que se tienen en los procesos de adsorción que utilizan carbón activado son (Stoekli y Centeno, 2012) el alto costo del carbón activado, el envejecimiento debido a la interacción de la superficie con el oxígeno del ambiente y otros agentes oxidantes presentes en soluciones acuosas y el alto costo energético inherente al proceso de activación/regeneración de este adsorbente.

Por lo anterior se ha intensificado el interés por la investigación y propuesta de nuevos adsorbentes para remplazar el carbón activado. Los grupos de investigación han enfocado sus investigaciones en el estudio de materiales químicos y biológicos naturales, que sean capaces de eliminar los contaminantes de aguas residuales a un costo bajo. El costo es un parámetro importante para comparar los materiales adsorbentes, los cuales pueden ser considerados de bajo costo si es natural y es abundante en la naturaleza, o en su caso es un material de desecho industrial o de actividad agrícola, de acuerdo con lo reportado por Ahmaruzzaman (2008), Panagiotis (2011) Malherbe y Gurabo (s.f.).

Las zeolitas naturales han mostrado capacidad de adsorción de colorantes orgánicos, sintéticos y otras moléculas con estructuras complejas, i.e., 2-metil benzotiofeno, 5-metil benzotiofeno, metil-terbutil éter, clorotriazina, rodamina B, verde de metilo, azul de metileno, tionina, oxazina 170, azul de Nilo, naranja de acridina, pironina-Y cresil violeta, everzol entre otros colorantes azoicos y de xanteno (Armagan y cols., 2003) (Chunfeng y cols., 2009) (Karadag y cols., 2007) (Ramamurthy y cols., 1993). Las zeolitas están formadas por aluminosilicatos cristalinos, la base de la estructura de las zeolitas son tetraedros de $[SiO_4]^{4-}$ y $[AlO_4]^{5-}$, unidos por cuatro átomos de oxígeno en los vértices. Los espacios interplanares se encuentran entre 0.3 y 1 nm que comúnmente están ocupados por moléculas de agua y cationes intercambiables de K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} y pueden ser representadas por la fórmula empírica (Bogdanov y cols., 2009) (Velu y cols., 2003):



Donde λ es generalmente igual o superior a 2 y n es la valencia del catión. Las zeolitas naturales se han evaluado como adsorbentes por su abundante presencia en la naturaleza y su bajo costo con respecto al carbón activado (Abu-Lail y cols., 2010) (Gupta. y Babu, 2005). Hasta la fecha se han identificado aproximadamente 50 especies de zeolitas naturales sin embargo, la Chabazita, Clinoptilolita, Erionita, Ferrierita, Filipsita, Mordenita y Analcima,

tienen la abundancia y pureza necesaria para ser explotadas industrialmente (Malherbe y Gurabo, s.f.). Dentro de estas zeolitas, la Clinoptilolita es la más abundante y utilizada en el mundo (Yuelian y Wanga, 2010).

2.2. Fenómenos termodinámicos, de equilibrio y cinéticos de adsorción

2.2.1. Termodinámica

La cantidad total de calor desprendido en la adsorción de una cantidad definida de adsorbato en un adsorbente, se denomina el calor de adsorción (Weber, 1972). Puesto que el proceso de adsorción es espontáneo, la energía libre de Gibbs debe disminuir al pasar el adsorbato de la fase fluida a la adsorbida $\Delta G < 0$. Por otra parte la entropía también debe disminuir $\Delta S < 0$, ya que durante la adsorción las moléculas pasan de la fase fluida donde existe un aparente desorden a la fase sólida donde dicho desorden es disminuye debido a la reducción de los grados de libertad, como consecuencia de la adsorción (Hana y cols., 2009). La ecuación que relaciona las variaciones de energía libre de Gibbs con la de entalpía y con la entropía como una función de la temperatura está dada por:

$$\Delta H^\circ = \Delta G^\circ + T\Delta S^\circ < 0 \quad (2.2)$$

El fenómeno de adsorción normalmente es exotérmico, por lo que el grado de adsorción es favorecido con la disminución de la temperatura (Mane y cols., 2007) (Sheha y Metwally, 2007). La ecuación de Van't Hoff proporciona información sobre el efecto de la temperatura sobre la constante de equilibrio de adsorción y se representa en forma lineal por la siguiente ecuación:

$$\Delta G^\circ = -RT^\circ \ln K_{eq} \quad (2.3)$$

Donde ΔG° es la energía de libre de Gibbs estándar (J/mol), R es la constante de los gases ideales (J/mol K), T la temperatura (K) y K_{eq} la constante de equilibrio de adsorción. La constante de equilibrio de adsorción K_{eq} es específica para cada sistema de adsorbato-adsorbente y puede ser determinada mediante experimentos de isotermas de adsorción (Dhar y cols., 1973) (Grchev y cols., 1991) (Sevim y cols., 2011). De acuerdo al grado de interacción que existe entre el adsorbente y el adsorbato, la adsorción puede ocurrir por dos procesos distintos: adsorción física y quimisorción.

La adsorción física o fisisorción es similar a la condensación. El proceso es exotérmico y

el calor de reacción es relativamente pequeño, del orden de 1 a 15 kcal/mol. Las fuerzas de atracción entre las moléculas de adsorbato y la superficie sólida son débiles. Estas fuerzas de van der Waals consisten en interacciones entre dipolos permanentes, entre un dipolo permanente y un dipolo inducido, y/o entre átomos y moléculas neutrales. La cantidad de adsorbato adsorbida disminuirá rápidamente al aumentar la temperatura, y por arriba de la temperatura crítica solo se adsorberán cantidades muy pequeñas de sustancia (Scott y Fogler, 2008).

La adsorción química o quimisorción es el tipo de adsorción que afecta la velocidad de una reacción química, aquí los átomos o moléculas adsorbidos se sujetan a la superficie por fuerzas del mismo tipo que las que ocurren entre átomos unidos en las moléculas. El resultado es que la estructura electrónica de la especie quimisorbida se perturba de forma importante y se vuelve en extremo reactiva. La quimisorción es un proceso exotérmico, pero los calores de adsorción suelen ser de la misma magnitud que el de una reacción química (es decir, de 10 a 100 kcal/mol) (Scott y Fogler, 2008).

2.2.2. Equilibrio

El equilibrio de adsorción se presenta cuando el adsorbato contenido en la fase fluida ha estado suficiente tiempo en contacto con la fase sólida, y así se alcanza un equilibrio dinámico de concentraciones en la interface adsorbato-adsorbente (Foo y Hameed, 2010). Las isotermas de adsorción relacionan la cantidad de sustancia adsorbida en el equilibrio por un material adsorbente con la concentración de equilibrio de la fase fluida a temperatura constante. Son necesarias para establecer parámetros de equilibrio que permitan caracterizar nuevos materiales y comparar su capacidad de adsorción con los propuestos en otros estudios de adsorción. Entre las isotermas que se han propuesto se tienen (Foo y Hameed, 2010) (Vimonses y cols., 2009) (Mohsen y cols., 2009): la de Langmuir, la de Freundlich, la de Brunauer-Emmett-Teller, la de Redlich-Peterson, la de Dubinin-Radushkevich, la de Teknin, la de Toth, la de Koble-Corrigan, la de Sips, la de Colina, la de Flory-Huggins, la de Radke-Prausnitz entre otras.

Las generalidades de estas isotermas y sus respectivos modelos se describen a continuación:

La isoterma de Freundlich: describe el equilibrio entre las fases fluida y sólida, en una superficie energéticamente heterogénea (Foo y Hameed, 2010) (Zhang y cols., 2010). La isoterma de Freundlich fue propuesta originalmente para gases. Sin embargo, fue retomada por Boedecker y van Bemmelen como una isoterma de adsorción de compuestos polares sobre adsorbentes polares siendo utilizada para la adsorción de líquidos (Zhang y cols., 2010). El

modelo de la isoterma de Freundlich está dado por la siguiente ecuación:

$$q_{ie} = K_F C_{ie}^{1/n} \quad (2.4)$$

Donde q_{ie} es la cantidad de soluto adsorbido en el equilibrio por cada gramo de adsorbente (mg/g), C_{ie} es la concentración de equilibrio del adsorbato en la solución mg/cm^3 , K_F es la constante de Freundlich para el equilibrio entre fases y n es un parámetro que caracteriza la heterogeneidad del sistema o la intensidad de adsorción. El modelo de la isoterma de Freundlich, tiene como desventaja el no poder predecir la saturación, de forma asintótica, del adsorbente a altas concentraciones de adsorbato, lo cual limita su utilización a un intervalo limitado de concentraciones.

La isoterma de Langmuir: considera que la adsorción se lleva a cabo en sitios localizados de manera homogénea en la superficie del adsorbente y que la adsorción del adsorbato ocurre únicamente en la monocapa. Durante el proceso de adsorción no existe interacción entre las moléculas adsorbidas, de esta forma la rapidez es proporcional al área de adsorción. La isoterma de adsorción de Langmuir se deriva de la ecuación de rapidez de adsorción-desorción, considerando un estado de equilibrio dinámico entre la rapidez de adsorción y la rapidez de desorción (Foo y Hameed, 2010) (Vimonses y cols., 2009) (Sheha y Metwally, 2007). El modelo que describe la isoterma de Langmuir en el equilibrio puede ser utilizado en adsorción física y química, y esta descrito por la siguiente ecuación (Sevim y cols., 2011) (I. Qada y cols., 2006):

$$q_{ie} = \frac{q_{imax} K_L C_{ie}}{1 + K_L C_{ie}} \quad (2.5)$$

Donde q_{ie} es la cantidad de soluto adsorbido en el equilibrio por cada gramo de adsorbente mg/g , C_{ie} es la concentración de equilibrio del adsorbato en la solución mg/cm^3 , K_L es la constante de Langmuir para el equilibrio entre fases y q_{imax} es un parámetro que caracteriza la capacidad máxima de adsorción mg/g . La afinidad de adsorción, en la isoterma de Langmuir puede ser expresada por la constante adimensional R_L , definida como:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_{i0}} \quad (2.6)$$

Donde el valor de $R_L = 0$ indica adsorción irreversible, $0 < R < 1$ indica que la adsorción es favorable y puede ser descrita por la isoterma de Langmuir, $R_L = 1$ indica el comportamiento de una isoterma de tipo lineal y $R_L > 1$ indica que la isoterma de adsorción es poco favorable.

La isoterma de Dubinin-Radushkevich: considera que el proceso de llenado de los microporos se produce tal como un líquido llena una botella, de manera que el concepto de

superficie específica se remplaza por el de volumen de microporo. Una de las características únicas del modelo de la isoterma de Dubinin-Radushkevich se encuentra en el hecho de que es dependiente de la temperatura y dicho modelo se representa por la siguiente ecuación (Foo y Hameed, 2010).

$$q_{ie} = q_{im} \exp(K_{DR} \varepsilon_{DR}^2) \quad (2.7)$$

Donde q_{ie} es la cantidad de soluto adsorbido en el equilibrio por cada gramo de adsorbente mg/g , K_{DR} es la constante de Dudinin-Radushkevich para el equilibrio entre fases, q_{im} es un parámetro que caracteriza la capacidad máxima de adsorción mg/g y ε_{DR} es el parámetro que correlaciona la temperatura con la capacidad de adsorción del adsorbente por medio de la siguiente ecuación:

$$\varepsilon_{DR} = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_{ie}} \right) \quad (2.8)$$

Donde R es la constante de los gases ideales ($J/molK$), T la temperatura (K) y C_{ie} es la concentración de equilibrio del adsorbato en la solución (mg/cm^3). El modelo de la isoterma de Dubinin-Radushkevich se utiliza normalmente para describir la adsorción de vapores en sólidos microporos a condiciones supercríticas, ofreciendo resultados satisfactorios cuando la concentración de adsorbato es alta (Foo y Hameed, 2010).

La isoterma de Redlich-Peterson: acopla las consideraciones de los mecanismos de adsorción de las isotermas de Langmuir y de Freundlich, por lo que el mecanismo de adsorción es un híbrido que no sigue el postulado ideal de adsorción en una monocapa. El modelo de esta isoterma considera una dependencia lineal de la concentración del adsorbato en la fase fluida con la concentración del adsorbato en la fase sólida y se representa por la siguiente ecuación (Foo y Hameed, 2010), (I. Qada y cols., 2006), (Sevim y cols., 2011).

$$q_{ie} = \frac{K_{RP} C_{ie}}{1 + a_{RP} C_{ie}^{E_{RP}}} \quad (2.9)$$

Donde q_{ie} es la cantidad de soluto adsorbido en el equilibrio por cada gramo de adsorbente (mg/g), C_{ie} es la concentración de equilibrio del adsorbato en la solución (mg/cm^3), K_{RP} es la constante de Redlich Peterson para el equilibrio entre fases y a_{RP} es un parámetro constante (mg^{-1}) y E_{RP} es el factor exponencial que caracteriza la heterogeneidad del sistema o la intensidad de la adsorción.

2.2.3. Cinética

En la práctica industrial, el proceso de adsorción se lleva a cabo en lechos empacados, y adquiere un carácter dinámico, que en una gran variedad de casos los modelos de las isothermas de adsorción no son suficientes para capturar la interacción cinética entre el adsorbato y el adsorbente (Subramanyam y Ashutosh, 2009) (Park, 2002). Existen diferentes modelos que describen la cinética de adsorción intrínseca, de los cuales los más desarrollados son el modelo de Pseudo primer orden (S. Chen y cols., 2010) (Lorenc-Grabowska y Gryglewicz., 2007) (Wu, 2007), el modelo de pseudo segundo orden (W.M. y cols., 2010) (L. Li y cols., 2010) (Ramos, 1985) y el modelo de Langmuir (L. Li y cols., 2010) (Mui y cols., 2010) (Jumasiah y cols., 2005) (Sabio y cols., 2006).

El modelo cinético de pseudo primer orden propuesto por (Lagergren, 1898) describe la rapidez de adsorción de sistemas líquido-sólido. La ecuación correspondiente a una cinética de pseudo primer orden es irreversible y se deriva considerando que a cada molécula de adsorbato se le asigna un sitio de adsorción en la superficie del material adsorbente (Ahmaruzzaman, 2008) (Vimonses y cols., 2009), lo cual en términos de rapidez de adsorción se expresa como:

$$\frac{dq_i}{dt} = K_1 (q_{ie} - q_i) \quad (2.10)$$

Donde q_{ie} es la cantidad de soluto adsorbido en el equilibrio por cada gramo de adsorbente (mg/g), q_i es la cantidad de soluto adsorbido en el equilibrio del adsorbato en la solución (mg/g), k_1 es la constante de cinética de primer orden (s^{-1}) y t es el tiempo en (s).

Modelo de cinético de pseudo segundo orden desarrollado por (Ho y Mckay, 1998) considera que el adsorbato se adsorbe en dos sitios activos del adsorbente y se considera que la capacidad de adsorción es proporcional al número de sitios activos ocupados en el adsorbente (Vimonses y cols., 2009); por lo tanto este modelo considera la capacidad de adsorción en el equilibrio y se describe por la siguiente ecuación:

$$\frac{dq_i}{dt} = K_2 (q_{ie} - q_i)^2 \quad (2.11)$$

Donde q_{ie} es la cantidad de soluto adsorbido en el equilibrio por cada gramo de adsorbente (mg/g), q_i es la cantidad de soluto adsorbido en el equilibrio del adsorbato en la solución (mg/g), k_2 es la constante de cinética de pseudo segundo orden ($g_{ad}/mg_{sol}s$) y t el tiempo en (s).

Modelo de cinético de Langmuir involucra dos fases, la fase fluida y la fase sólida (Mane y cols., 2007), este modelo considera las velocidades de adsorción y desorción del

adsorbato en la superficie del adsorbente y se representa mediante las siguientes ecuaciones (Hernandez, 2000):

$$r_a = k_a C_i q_\theta \quad (2.12)$$

$$r_d = k_d q_i \quad (2.13)$$

El número máximo de sitios activos en un adsorbente, es la suma de los sitios libres q_θ y los sitios ocupados por el adsorbato q_i y describe como:

$$q_{im} = q_\theta + q_i \quad (2.14)$$

La variación de la concentración en la fase fluida respecto al tiempo está dada por:

$$\frac{dC_i}{dt} = k_d q_i - k_a C_i (q_{im} - q_i) \quad (2.15)$$

realizando el balance de materia para la fase sólida tenemos que:

$$\frac{\rho_B dq_i}{dt} = k_a C_i (q_{im} - q_i) - k_d q_i \quad (2.16)$$

Donde r_a es la rapidez de adsorción, r_d la rapidez de desorción, k_a es la constante de adsorción, k_d es la constante de desorción, C_i es la concentración de adsorbato en la fase fluida (mg/cm^3), q_i es la cantidad de soluto adsorbido por cada gramo de adsorbente (mg/g), q_{im} es un parámetro que caracteriza la capacidad máxima de adsorción (mg/g), ρ_b es la densidad de la fase fluida (mg/cm^3), q_θ es el número de sitios activos disponibles para la adsorción y t el tiempo en (s).

En la Tabla 2.1 se presenta el resumen de los modelos de adsorción local citados en el marco teórico, la clasificación hecha en dos grupos contempla en primera instancia los modelos de equilibrio local (MEL), basados en las isothermas de adsorción. El segundo grupo de modelos presenta los modelos utilizados para la caracterización y evaluación de las cinéticas de adsorción. Los modelos cinéticos presentes en la Tabla 2.1 pueden ser utilizados en el modelado de procesos en régimen intrínseco, ya que en ninguno de estos casos incorpora el efecto de las resistencias al transporte de masa.

Tabla 2.1: Resumen de modelos de adsorción local presentes en el marco teórico.

Modelos de Adsorción local	Modelos equilibrio (MEL, Isotermas de Adsorción)	Freundlich ^{[47][50]}	Ec.4
		Langmuir ^{[45][22]}	Ec.5
		Dubinin-Radushkevich ^[47]	Ec.6
		Redlich-Peterson ^{[47][22]}	Ec.7
	Modelos Cinéticos (MCL)	Pseudo 1 ^{er} Orden ^{[15][24]}	Ec.9
		Pseudo 2 ^{do} Orden ^{[16][17]}	Ec.10
		Langmuir ^{[17][18][20][21]}	Ec.14-15

2.3. Modelos de Difusión en Poros y Difusión en la Superficie

En el estudio de procesos de adsorción donde intervienen dos o más fases y donde una de ellas es una fase sólida, es necesario considerar la difusión del adsorbato en las partículas de adsorbente. Este fenómeno de difusión se puede llevar a cabo por medio de tres o más mecanismos: Difusión de Fick, Difusión de Knudsen y Difusión superficial. Si los poros del sólido son relativamente grandes y la densidad de la fase fluida es relativamente alta, la transferencia de masa se llevara a cabo por medio de un mecanismo de difusión de Fick. La difusión de Knudsen ocurre cuando el tamaño de los poros es del orden del de la trayectoria media libre de una molécula que se difunde. La difusión superficial tiene lugar cuando las moléculas que se han adsorbido se transportan a lo largo de la superficie como consecuencia de un gradiente bidireccional de concentraciones. Generalmente la difusión superficial tiene un efecto despreciable (Motoyuki y Kunitaro, 1974) (W.-D. Chen y cols., 2002). La Figura 2.1. Ilustra los diferentes mecanismos de difusión en partículas de sólido en un adsorbedor.

2.3.1. Modelo Homogéneo de Difusión

La cinética de transferencia de masa intra-partícula puede ser descrita por un modelo que combina los mecanismos paralelos de difusión en los poros y en la superficie del adsorbente. Sin embargo algunas investigaciones han demostrado que el flux de transferencia de masa en la superficie generalmente domina y que la difusión en los poros puede ser despreciada (Slejko, 1985). Suponiendo que la difusión de las moléculas de adsorbato en la superficie es el

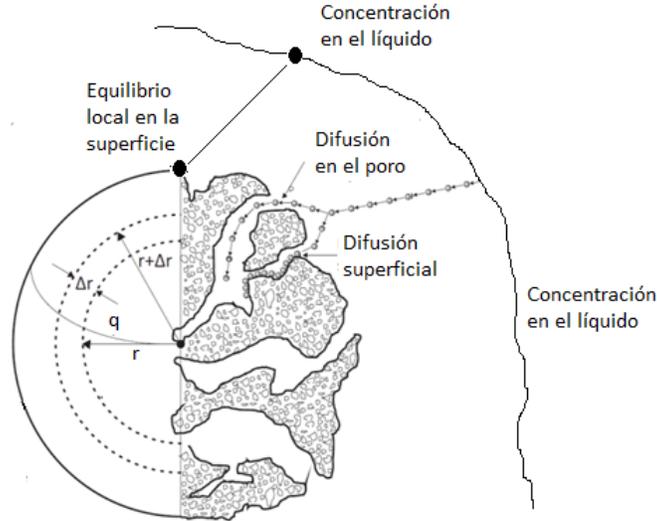


Figura 2.1: Mecanismos de transporte de masa por difusión en una partícula adsorbente.

principal mecanismo de transporte intra-partícula, con un coeficiente de difusión de superficie efectivo independiente de la concentración, la ecuación de continuidad en el adsorbente para una geometría esférica se reduce a:

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = \frac{2}{r_p^2} \frac{\partial}{\partial r_p} \left(r_p^2 D_s \frac{\partial q_i}{\partial r} \right) \quad (2.17)$$

El modelo de difusión Homogénea fue aceptado y utilizado por (Mangun y cols., 1999) para determinar la difusión de acetona y amoníaco en fibras de carbón, los valores obtenidos de difusión fueron utilizados posteriormente para simular el comportamiento de un adsorbedor de lecho empacado. Por su parte (Z. Li y Yang, 1999) utilizaron el modelo de difusión homogénea para describir los perfiles de concentración de una partícula esférica. Por su parte (Serarols y cols., 1999) determinaron el coeficiente de difusión efectivo del oro (III) en resina XAD-2, a partir de experimentos de equilibrio realizados a nivel laboratorio (Z. Li y Yang, 1999) (Serarols y cols., 1999). Algunos autores como (Al-Qodah, 2000) (Scideman y cols., 2006) (Sulaymon y cols., 2010) han reportado los resultados del estudio de la adsorción de azo-colorantes en sales de arcilla, la adsorción de herbicidas, materia orgánica natural y furfural sobre carbón activado (Al-Qodah, 2000) (Scideman y cols., 2006) (Sulaymon y cols., 2010). En estos estudios se determinaron los valores de difusividad, a partir de observaciones experimentalmente en un adsorbedor de tanque agitado. Si bien estos estudios describieron las observaciones experimentales, no se tiene claro el papel cinético y de difusión cuando se utiliza este modelo para describir las curvas de ruptura en un adsorbedor de lecho empacado. Fenómenos que son necesarios conocer de manera independiente en el diseño de un adsorbedor.

2.3.2. Modelos de Difusión en Poros y Difusión en la Superficie

El modelo para la difusión de poro considera que el adsorbato se difunde dentro de los poros de la partícula y se adsorbe en sitios vacantes de la superficie del poro de manera inmóvil, se evita entonces la migración a lo largo de la superficie eliminando el efecto de difusión superficial. En esta clase de modelos se considera una solución diluida, el transporte de masa convectivo es despreciable y se supone que los factores de tortuosidad y restricción espacial son efectivos. Un balance de materia para una partícula esférica nos lleva a la siguiente ecuación diferencial parcial que describe la difusión de un adsorbato en una partícula porosa:

$$\varepsilon_p \frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{2}{r_p^2} \frac{\partial}{\partial r_p} \left(r_p^2 D_p \frac{\partial C_i}{\partial r_p} \right) - \rho_p \frac{\partial q_i}{\partial t} \quad (2.18)$$

El modelo de difusión de superficie considera adsorción móvil en la superficie del sólido; es decir, las moléculas de adsorbato pueden migrar a través de la superficie hacia otros sitios de adsorción vacantes. La difusión de superficie solamente ocurre cuando las moléculas son adsorbidas y las fuerzas de atracción de superficie no son lo suficientemente fuertes para prevenir la movilidad en la superficie del adsorbente. Es más probable que la difusión de superficie sea significativa en adsorbentes porosos con área superficial alta y poros angostos (Slejko, 1985). La ecuación de continuidad que describe la difusión del adsorbato en la superficie del adsorbente para el caso de una partícula esférica es:

$$\varepsilon_p \frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{2}{r_p^2} \frac{\partial}{\partial r_p} \left(r_p^2 D_s \frac{\partial q_i}{\partial r_p} \right) - \rho_p \frac{\partial q_i}{\partial t} \quad (2.19)$$

Tanto para el modelo de difusión en los poros como para el modelo de difusión superficial, C_{is} representa la concentración del soluto en la superficie del adsorbente (mg/g), ε_p es la fracción vacía intra-partícula, q_i es la concentración de adsorbato en la fase sólida (mg/g), r_p es la posición radial en el interior de la partícula (cm), D_p el coeficiente de difusión efectivo en los poros (cm^2/s), D_s es el coeficiente de difusión efectivo en la superficie (cm^2/s), ρ_p es la densidad de la partícula (g/cm^3) y t el tiempo (s).

El modelo general propuesto por Dankohler en 1935 contempla tanto la difusión en los poros como la difusión en la superficie y está representado por la siguiente ecuación diferencial parcial:

$$\frac{\partial C_{is}}{\partial t} = -\varepsilon_p D_p \nabla^2 C_i + (1 - \varepsilon_p) D_s \nabla^2 q_i - (1 - \varepsilon_p) \frac{\partial q_i}{\partial t} \quad (2.20)$$

Donde C_i es la concentración de adsorbato en el fluido que está en contacto con la fase sólida (mg/cm^3), q_i es la cantidad de soluto adsorbido en la superficie del adsorbente (mg/g),

D_p el coeficiente de difusión efectivo en los poros (cm^2/s), D_s es el coeficiente de difusión efectivo en la superficie (cm^2/s), ε_p es la fracción vacía dentro de la partícula y t es el tiempo (s).

El modelo de difusión combinada o paralela descrito por la Ecuación 2.20, se puede representar en su forma unidimensional mediante la siguiente ecuación diferencial:

$$\frac{\partial C_{is}}{\partial t} + \varepsilon_p \frac{\partial q_i}{\partial t} = D_p \frac{2}{r_p^2} \frac{\partial}{\partial r_p} \left(r_p^2 \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) + D_s \frac{1}{r_p^2} \frac{\partial}{\partial r_p} \left(r_p^2 \frac{\partial q_i}{\partial r} \right) \quad (2.21)$$

La cual considera como primer término del lado izquierdo el cambio de la concentración del adsorbato presente en el interior del seno del fluido, el segundo término describe la acumulación de adsorbato en la superficie del adsorbente, el primer término del lado derecho describe la difusión en los poros mientras que el último término describe la difusión en la superficie del adsorbente. Los modelos de difusión independiente y de difusión combinada fueron aceptados y utilizados por (Komiyama y Smith, 1974) para describir la difusión de benzaldehído en partículas de Amberlita utilizando agua como solvente, y por (Ramos, 1985) para describir la rapidez de adsorción de solutos presentes en líquidos, en sistemas Batch, mediante isothermas no lineales, utilizando solución numérica; por (Furuya y cols., 1996) para describir la rapidez de adsorción y el transporte de masa de intra-partícula de p-nitrofenol y p-clorofenol en carbón activado; por (Chahbani y Tondeur, 2000) para describir el efecto de la presión sobre la rapidez de adsorción; por (W.-D. Chen y cols., 2002) para estudiar la adsorción de proteínas en adsorbentes porosos de intercambio iónico, utilizando isothermas de adsorción para describir la cinética de adsorción; por (Hsiao-Kuo y Hsuen, 2003) para describir el proceso de adsorción y de transferencia de masa intra-partícula, en partículas esféricas de adsorbente; por (Choong, Wong, Chuah, y Idris, 2006) para estudiar la adsorción de azul de metileno en carbón activado; entre otros. En lo general todos estos estudios demuestran que estos modelos ofrecen resultados que permiten conocer y describir el comportamiento de los diferentes sistemas de adsorción, sin embargo existen algunas incertidumbres en el cálculo de la difusión del adsorbato en los poros del adsorbente y en la difusión del adsorbato en la superficie del adsorbente. Donde la importancia relativa de la difusión en poros y la difusión en la superficie de los adsorbentes en el proceso de adsorción además de no ser clara, depende del sistema adsorbato-adsorbente evaluado experimentalmente. Para simplificar la determinación de la difusión en sólidos, una aproximación común se obtiene combinando la difusión en los poros con la difusión superficial, en una difusividad aparente o efectiva.

2.3.3. Modelos de Difusión Efectiva heterogénea

El modelo de difusión efectiva heterogénea considera que el adsorbato se difunde dentro de los poros en el interior de la partícula y se difunde en la superficie de los poros del adsorbente. No obstante estos mecanismos de difusión se consideran en un parámetro de

difusión efectiva. Así mismo las moléculas de adsorbato se adsorben en toda la superficie activa del adsorbente. Se considera que los factores de tortuosidad son efectivos y, por lo tanto, independientes de la posición radial. Este modelo de difusión efectiva heterogénea para una partícula esférica está descrito por la siguiente ecuación diferencial.

$$\varepsilon_p \frac{\partial C_{is}}{\partial t} + \rho_p \frac{\partial q_i}{\partial t} = \varepsilon_p D_{eff} \left(\frac{2}{r_p} \frac{\partial C_{is}}{\partial r_p} + \frac{\partial^2 C_{is}}{\partial r_p^2} \right) \quad (2.22)$$

Donde C_{is} representa la concentración del adsorbente en los poros del adsorbente (mg/cm^3), ε_p es la fracción porosa intra-partícula, q_i es la concentración de adsorbato en la superficie activa del adsorbente (mg/g), r_p es la posición radial en el interior de la partícula (cm), D_{eff} es el coeficiente de difusión efectiva que considera la difusión en los poros y en la superficie del adsorbente (cm^2/s), ρ_p es la densidad de la partícula (g/cm^3) y t es el tiempo (t).

El modelo fue utilizado, obteniendo resultados adecuados para diferentes sistemas de adsorción, por (L. Li y cols., 2010) (Perego y Peratello, 1999) (Park, 2002) (Aribike y Olafadehan, 2008) y (Lv y cols., 2008). Los resultados en estos estudios demostraron que esta clase de modelos es suficiente para describir los fenómenos de adsorción y de difusión en diferentes adsorbentes. No obstante, el uso de este modelo requiere de la determinación independiente de la cinética de adsorción y del coeficiente de difusión, que caracteriza la transferencia de masa por difusión intra-partícula, para describir adecuadamente observaciones experimentales en adsorbedores de lecho empacado.

2.4. Transferencia de masa en un adsorbedor de lecho empacado

El modelado de equipos de proceso mediante la concepción de fenómenos de transporte, fue influenciado por (Bird y cols., 1960). La idea consiste en que todos los equipos de proceso, pueden ser modelados bajo un mismo enfoque que se rige por los principios de transferencia de momento, calor y masa. Los principios universales comunes a diferentes equipos de proceso pueden ser analizados con el enfoque de fenómenos de transporte mediante una ecuación diferencial parcial de la forma (Roininen, 2010).

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = -(\nabla \cdot \Psi \vec{u}) + (\nabla \cdot D_{ax} \nabla \Psi) + S(\Psi, \vec{z}) \quad (2.23)$$

El término del lado izquierdo de esta ecuación considera la acumulación de una propiedad del proceso, en el primer término del lado derecho se considera el transporte por convección, el segundo término considera el transporte por dispersión y el tercer término los fenómenos

de generación, de tal forma que Ψ es alguna propiedad del proceso como la concentración, D_{ax} es el coeficiente de dispersión axial, u es la velocidad del fluido, z es la posición en el sistema y S es el término general de Adsorción. En la Figura 2.2 se presenta el diagrama de un adsorbedor de lecho empacado.

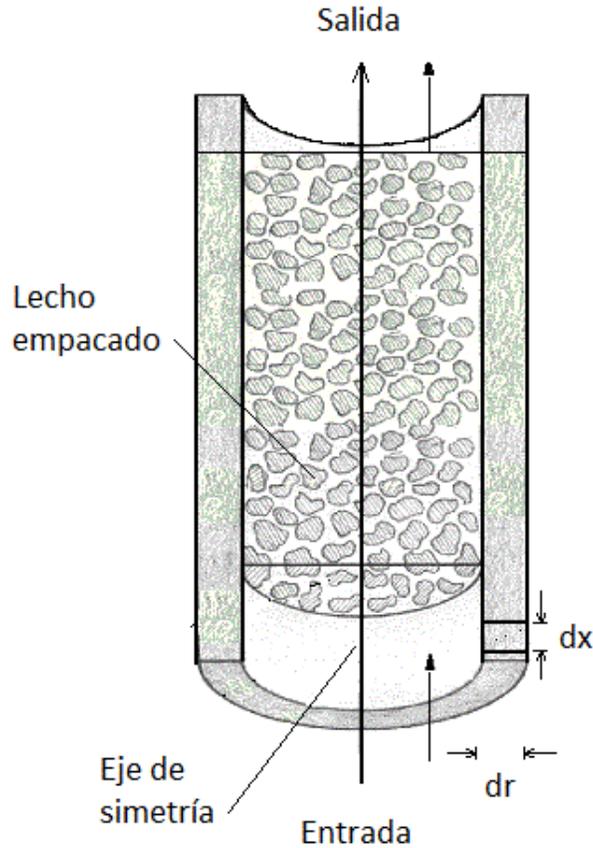


Figura 2.2: Esquema de adsorbedor de lecho empacado.

La variación de la velocidad de la masa fluida a lo largo del lecho empacado se puede desprejciar si consideramos que la densidad en las fases permanece constante debido a que los calores de adsorción son relativamente bajos. De tal forma que si se considera que el transporte de masa por convección, teniendo una velocidad superficial constante, y que la dispersión axial de transferencia de masa, caracterizado por el coeficiente de dispersión efectivo, son los mecanismos de transporte dominantes, se llega al modelo pseudo homogéneo en una dimensión que predice las curvas de ruptura en el adsorbedor de lecho empacado. Este

modelo está descrito por la siguiente ecuación.

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -u \frac{\partial C_i}{\partial z} + D_{ax} \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} + S(\Psi, \vec{z}) \quad (2.24)$$

Donde C_i representa la concentración del soluto en la fase fluida (mg/ml), z es la posición axial a lo largo del lecho empacado (cm), D_{ax} el coeficiente de dispersión axial de flujo (cm/s), t es el tiempo (s), u es la velocidad del fluido y S es el término general de adsorción, el cual puede ser obtenido a partir de las diferentes teorías utilizadas para describir el proceso de adsorción, tal y como se muestra en la siguiente diagrama:

$$S(\Psi, \vec{z}) = \begin{cases} \text{Isotermas de Adsorción} \\ \text{Cinética de Adsorción} \\ \text{Resistencia al T. M. Externo} \end{cases}$$

Cuando la longitud del lecho empacado es mayor a 50 veces su diámetro y los procesos son isotérmicos, el transporte de masa por dispersión puede ser despreciable debido a que la variación de la concentración en un elemento diferencial, a lo largo del lecho tiende a cero (F. Li y cols., 2003). La simplificación al modelo de un adsorbedor de lecho empacado, en el cual los efectos de la dispersión de flujo pueden ser despreciables, es mejor conocido como modelo de flujo pistón y se representa por la siguiente ecuación diferencial:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -u \frac{\partial C_i}{\partial z} + S(\Psi, \vec{z}) \quad (2.25)$$

En la Tabla 2.2 se muestra el resumen de los modelos de adsorción que incorporan la resistencia al transporte de masa en las fases fluida y sólida. La primera etapa de la clasificación es acorde al número de fases consideradas en la solución de los modelos, siendo esta homogénea para una fase y heterogénea para dos fases. La segunda etapa de la clasificación hace referencia a las especificaciones de cada modelos ya sean de transporte de masa difusivo, convectivo, dispersivo y/o sus combinaciones.

2.5. Caída de presión en lechos empacados

Cuando un líquido o un gas se mueven con velocidades bajas a través de un lecho poroso de partículas sólidas como en el caso de una torre de relleno, no produce movimiento de partículas. El fluido circula a través de canales pequeños y tortuosos, perdiendo energía lo

Tabla 2.2: Resumen de los modelos de adsorción con resistencia al transporte de masa presentes en el marco teórico.

Modelos de Adsorción con Resistencia al Transporte de Masa	Modelos Pseudo-Homogéneos	Fase Sólida	Difusión en Poros ^[59]	Ec. 18
			Difusión en Superficie ^[59]	Ec. 19
			Difusión Combinada ^[66]	Ec. 21
			Difusión Efectiva	Ec. 22
	Fase Fluida	Flujo Pistón	Ec. 23	
		Flujo Disperso	Ec. 24	
	Modelos Pseudo Heterogéneos	Flujo Piston	RTM interno ^{[64][78-81]}	Ecs. 22, 23
		Flujo Disperso	RTM Interno ^{[82][49]}	Ecs. 22, 24

cual se manifiesta en una disminución de la presión del fluido. El efecto de la caída de presión no es un factor importante cuando hablamos de la rapidez de adsorción, es por eso que puede despreciarse de las ecuaciones modelado. Si la relación entre la caída de presión a lo largo del lecho y la presión de entrada es cercana a cero, el proceso puede considerarse "isobárico", por el contrario si la caída de presión es comparable con la presión de entrada, entonces la caída de presión deberá ser considerada en las ecuaciones del modelo. La caída de presión no tiene efecto significativo en la eficiencia del proceso, sin embargo es un factor importante que para establecer las condiciones de operación y los costos de operación del proceso de adsorción en lechoempacados.

Existen varias expresiones para determinar la pérdida de presión a través de un lecho empacado, es decir cuando no hay movimiento de las partículas sólidas, entre las cuales, la más utilizada es la ecuación de Ergun, la cual se obtiene teniendo en cuenta las siguientes consideraciones (Ergun, 1952):

- Las partículas están dispuestas al azar.
- Los efectos de rugosidad son despreciables.
- Todas las partículas tienen el mismo tamaño y forma.

- Los efectos de pared (disposición diferente de las partículas vecinas a la pared), son despreciables. Esto es válido cuando el diámetro y la altura del lecho son grandes en comparación con el diámetro de la partícula.
- Los canales reales por donde pasa el fluido pueden sustituirse por un conjunto de conductos idénticos paralelos.
- El radio hidráulico medio tiene en cuenta las variaciones de la sección transversal.
- El frotamiento total por unidad de área de la pared es igual a la suma de las fuerzas por frotamiento viscoso y fuerzas de inercia.

La ecuación propuesta por (Ergun, 1952) para determinar la caída de presión en lechos empacados, esta descrita por la siguiente ecuación:

$$\frac{\Delta P}{L} = 150 \frac{(1 - \varepsilon_p)^2}{\varepsilon_p^3} \frac{\mu}{(\phi d_p)^2} u + 1.75 \frac{(1 - \varepsilon_p)}{\varepsilon_p^3} \frac{\rho_b}{\phi d_p} u^2 \quad (2.26)$$

Donde L es la longitud de la columna, ΔP es la variación de la presión dentro del lecho empacado, ε_p la fracción de sólido vacía, d_p el diámetro de la partícula empacada, u la velocidad del fluido, ϕ la esfericidad de las partículas y ρ_p la densidad de la partícula.

Capítulo 3

Planteamiento del Problema

El proceso de adsorción en lechos empacados juega un papel importante en el tratamiento de aguas residuales provenientes de la industria textil, farmacéutica, agrícola y en el tratamiento de las fuentes de abastecimiento de agua potable, entre otras, por su efecto en el ambiente. El carbón activado es uno de los adsorbentes más utilizados a nivel industrial para remover esta clase de contaminantes. No obstante, el costo de este adsorbente y su capacidad de ser reutilizado son factores que ha influenciado la propuesta y evaluación de nuevos materiales que sean abundantes y de bajo costo como lo son las zeolitas naturales, los desechos industriales, bio-adsorbentes, entre otros. En la actualidad diversos investigadores han propuesto una gran variedad de zeolitas naturales para adsorber moléculas presentes en el agua residual. Sin embargo la mayoría de estas investigaciones realizan estudios de equilibrio y cinética de adsorción a nivel del laboratorio, lo cual no permite tener claro el panorama del comportamiento de estos adsorbentes a nivel del adsorbedor de lecho empacado. Otra corriente de investigaciones utiliza el modelado para llevar a cabo el análisis del fenómeno de adsorción en adsorbedores de lecho empacado a escala de banco o industrial. No obstante la mayoría de los modelos son simplificados y no describen explícitamente la interacción entre los fenómenos cinéticos y de transferencia de masa que permita tener una descripción confiable sobre el comportamiento de esta clase de sistemas.

Por lo anterior en el presente trabajo se evaluó mediante modelado el comportamiento de un adsorbedor a escala de banco empacado con una zeolita natural Mexicana, abundante y de bajo costo, durante la adsorción de Rodamina B de una solución acuosa. La aproximación para su modelado consideró los fenómenos cinéticos y de transporte difusivos presentes a nivel del adsorbente y los acopla a los fenómenos de transferencia de masa por convección, dispersión e interfacial presentes a nivel del adsorbedor. Este modelo se utiliza para realizar un estudio de sensibilidad paramétrica y geométrica del adsorbedor que permita entender el comportamiento de la zeolita natural en la remoción de esta clase de moléculas. Para tener confianza en el modelado, las isotermas de equilibrio, la cinética y los fenómenos de difusión a nivel del adsorbente se caracterizaron en este trabajo; mientras que los fenómenos

de transferencia de masa a nivel del adsorbedor se obtuvieron de resultados reportados en la literatura para sistemas y condiciones de operación similares a los estudiados aquí.

3.1. Objetivos

Objetivo general

Modelar el comportamiento de una zeolita natural Mexicana durante la adsorción de Rodamina B en un adsorbedor de lecho empacado.

Objetivos particulares

- Determinar la capacidad de adsorción de la zeolita natural a partir de isothermas de adsorción.
- Desarrollar un modelo cinético.
- Describir el fenómeno de difusión de la Rodamina B en partículas de zeolita natural, estimando el coeficiente de difusión efectiva.
- Desarrollar un modelo del adsorbedor de lecho empacado que permita describir/entender de manera confiable, mediante un estudio de sensibilidad paramétrica, la interacción entre la cinética de adsorción de una zeolita natural con los fenómenos de transferencia de masa a nivel del adsorbente y del adsorbedor.

Capítulo 4

Metodología

Se presenta la metodología utilizada para construir el modelo de un adsorbedor de lecho empacado. Particularmente en la sección 4.1 se describe el material y los equipos utilizados para realizar la parte experimental. Estos experimentos fueron realizados en adsorbedores de tanque agitado operados por lotes. En la sección 4.2 se describen los experimentos para determinar la isoterma de adsorción de Rodamina B sobre la zeolita natural. En la sección 4.3 se describen los experimentos cinéticos intrínsecos y aquellos realizados para determinar la difusión en partículas de zeolita natural con diámetros similares a los utilizados en adsorbedores de lecho empacado industriales. En la sección 4.4 se presentan los modelos que fueron utilizados para describir la isoterma de adsorción, los datos cinéticos y los fenómenos difusivos en partículas de zeolita natural. En esta sección se presenta también el modelo utilizado para analizar y entender el comportamiento de cinético y de transferencia de masa en un adsorbedor de lecho empacado.

4.1. Equipos y Materiales

4.1.1. Adsorbente

El adsorbente que se estudió fue una zeolita natural (ZN) obtenida de un yacimiento ubicado en el estado de Oaxaca en la región de ETLA. Esta zeolita se caracteriza por ser abundante y de bajo costo (1 *peso/kg*). Antes de ser evaluada en los experimentos de equilibrio y cinéticos, la zeolita fue molida y tamizada, seleccionando diferentes diámetros promedio de partículas de entre 0.043, 1 y 2.5 *mm*. Las partículas de 0.043 *mm* son utilizadas para realizar los experimentos cinéticos. Mientras que las partículas de 1 *mm* y 2.5 *mm* que corresponden al diámetro de partículas utilizados en lechos empacados (Finlayson, 1980), se utilizaron para estudiar los fenómenos de transporte de masa por difusión intra-partícula.

Antes de realizar los experimentos la ZN se trató lavándola de dos a tres veces hasta que fue removido el polvo de la superficie de los adsorbentes, los cuales fueron posteriormente secados en una mufla de a $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 24 horas, tiempo necesario para remover el agua adsorbida en los poros y en la superficie de la ZN. El aire retenido en los poros de la ZN, fue removido con agua des-ionizada a temperatura de ebullición durante 30 *minutos* y finalmente se deja enfriar a temperatura ambiente para poder ser utilizada en los experimentos de adsorción.

4.1.2. Adsorbato

El adsorbato utilizado para este estudio fue la Rodamina B suministrado por J. T. Baker. Para la preparación de las soluciones, se preparó una solución madre del colorante Rodamina B con agua des-ionizada donde la concentración fue de 1000 *ppm*. Todas las soluciones con la que se trabajó, fueron preparadas mediante la dilución de la solución madre con agua des-ionizada. La estructura de la Rodamina B se presenta en la Figura 4.1. La cual tiene una masa molecular de 479.02 g/mol y una solubilidad de 50 g por cada litro de agua a condiciones de temperatura y presión estándar

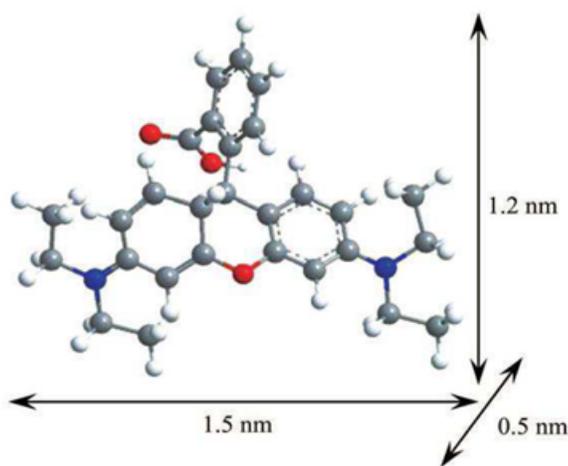


Figura 4.1: Estructura molecular del colorante Rodamina B.

4.1.3. Adsorbedores de tanque agitado

El equipo experimental utilizado para determinar las isotermas de adsorción está constituido por diez matraces Erlenmeyer de vidrio Pyrex con capacidad de 100 mL. Los matraces Erlenmeyer son preparados con las soluciones con concentraciones de adsorbato conocidas y gramos de adsorbente específicos, cada matraz cuenta con una tapa de parafilm para evitar

las pérdidas de agua por evaporación, la contaminación de los muestras y obtener mediciones adecuadas. La agitación de los matraces fue realizada con el equipo Wiseshake Sho-1D, Freback Control, Digital Program Funtion, el cual se muestra en la Figura 4.2.

El equipo utilizado para realizar los experimentos cinéticos intrínsecos y de difusión en partículas de zeolita natural, es un tanque agitado tipo Carberry de vidrio con capacidad de un litro, cuyas dimensiones son: 160 mm de alto, 102 mm de diámetro interior. La agitación se impulsó con un motor con selector y regulador de velocidad BDC-6015 (Caframo Limited, Ontaio, Canadá). En los experimentos realizados para determinar cinética intrínseca de adsorción, la agitación se realiza utilizando como agitador una hélice de dos palas de 30 mm de larga y 15 mm de ancha cada una, la cual se muestra en la Figura 4.3.a. La hélice se coloca a 35 mm del fondo del tanque.



Figura 4.2: Agitador Wiseshake Sho-1D.

En los experimentos realizados para determinar la difusividad en partículas de zeolita natural, la agitación se realiza utilizando un agitador con canastillas fabricadas de acero inoxidable tamiz US 30 en las cuales se depositó el material adsorbente. El ancho de las canastillas es de $3/10$ del diámetro interno del tanque, las canastillas construidas con geometría de prisma rectangular de 60 mm de largo, 13 mm de ancho y 25 de alto, la cual se muestra en la Figura 4.3.b. La canastilla es colocada a 35 mm del fondo del tanque.

4.2. Equilibrio de adsorción

Para determinar la isoterma de adsorción de Rodamina B sobre la ZN, en cada uno de los matraces se pusieron en contacto 50 mL de solución acuosa preparada, de concentración inicial C_{i0} conocida, junto con 250 mg de ZN m_s . Las concentraciones de Rodamina B que se manejaron fueron: 10, 40, 80, 120, 160, 180, 200 y 240 ppm. Posteriormente los matraces

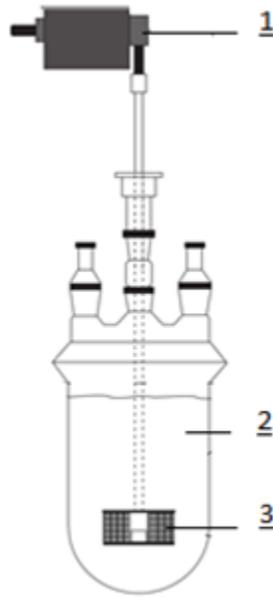


Figura 4.3: Adsorbedor de tanque agitado con canastillas, 1) es el motor de velocidad variable, 2) Adsorbedor (tanque), 3) Canastillas para partículas.

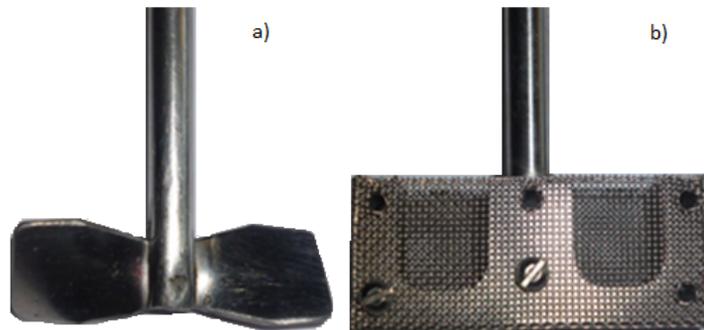


Figura 4.4: a) Hélice de dos palas, b) Canastilla de acero inoxidable.

fueron cerrados herméticamente y se mantuvieron a condiciones de operación constantes (25 y 200 rpm) durante el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio. El equilibrio de concentraciones entre el adsorbente y la solución fue monitoreado tomando muestras de 0.1 mL cada 8 horas. La concentración se determinó indirectamente midiendo la absorbancia en un espectrofotómetro DR 2800 Hach Company.

Las muestras obtenidas de los experimentos de equilibrio cuyas concentraciones fueron mayores a 10 ppm de Rodamina B, fueron diluidas previo a la medición de la absorbancia,

ya que el espectrofotómetro no puede determinar la absorbancia cuando las concentraciones son mayores a 50 *ppm* de Rodamina B. La concentración de Rodamina B en ZN fue obtenida mediante el balance de materia que se presenta a continuación:

$$V_f (C_{RB0} - C_{RB}) = m_s (q_{RB0} - q_{RB}) \quad (4.1)$$

Donde V_f es el volumen de la fase fluida, C_{RB0} la concentración inicial de Rodamina B en la fase fluida, C_{RB} la concentración de Rodamina B en la fase fluida cuando alcanza el equilibrio, m_s la masa de ZN, q_{RB0} la concentración inicial de Rodamina B en el adsorbente y q_{RB} la concentración de Rodamina B cuando alcanza el equilibrio. Dado que la concentración inicial de Rodamina B en el sólido q_{RB0} es cero, el balance de materia se puede reescribir como:

$$V_f C_{RB0} = m_s q_{RB} + V_f C_{RB} \quad (4.2)$$

La relación lineal entre la concentración de la fase fluida y la concentración de Rodamina B de la fase sólida está expresada por la siguiente ecuación:

$$q_{RB} = \frac{V_f (C_{RB0} - C_{RB})}{m_s} \quad (4.3)$$

Cuando se alcanza el equilibrio de adsorción, la ecuación de equilibrio queda representada por:

$$q_{RB_e} = \frac{V_f (C_{RB0} - C_{RB_e})}{m_s} \quad (4.4)$$

Donde C_{RB_e} es la concentración de Rodamina B en la fase fluida y q_{RB_e} es la concentración de Rodamina B en la ZN en el equilibrio. Los datos de adsorción al equilibrio fueron utilizados para determinar la capacidad máxima de adsorción de ZN y la constante de adsorción que caracteriza a la ZN mediante su ajuste con el modelo de isoterma de Langmuir que se presenta en la sección 4.4.1.

4.3. Experimentos dinámicos

Los experimentos cinéticos se realizaron en el tanque agitado operado en lotes. Para llevar a cabo estos experimentos el sistema fue cargado con 500 *mL* de solución de Rodamina B con concentraciones conocidas de 10, 20, 50, 100 y 200 *ppm* y 2.5 *g* de ZN. Se monitoreo

el cambio de la concentración en la fase fluida respecto al tiempo. Para el caso de los experimentos con partículas con diámetro promedio de 43 micrómetros se tomaron muestras de 0.2 mL cada 5 minutos durante la primer hora de cada experimento, cada 20 minutos después de la primer hora hasta la tercer hora de experimento y posteriormente en intervalos de una hora. Para el caso de las partículas de 1 y 2.5 mm, el monitoreo fue realizado a 0.25, 1, 2, 4, 6, 8, 12, 18, 24, 36, 48, 72, 96 y 120 horas de iniciados los experimentos. La concentración se determinó indirectamente midiendo la absorbancia en un espectrofotómetro DR 2800 Hach Company.

Los experimentos dinámicos fueron realizados bajo condiciones donde las resistencias a la transferencia de masa interfacial son despreciables. Estas condiciones de operación se obtuvieron realizando experimentos a diferentes velocidades de agitación.

4.3.1. Velocidad de agitación

Se realizaron experimentos variando la velocidad de agitación de 0, 50, 100 y 200 rpm para determinar las condiciones de operación a las cuales las resistencias a la transferencia de masas interfacial son despreciables. Estos experimentos se realizaron con concentración inicial de Rodamina B de 20 ppm, 2.5 g de ZN con diámetro promedio de partícula de 1 mm y pH de 4.13.

4.3.2. Tamaño de partícula

Se realizaron experimentos con partículas de ZN con tres diámetros promedio de partícula (0.043, 1 y 2.5 mm). Para determinar el diámetro de partícula donde se tenía control cinético y el diámetro de partícula donde se tenía la presencia de resistencia a la transferencia de masa intra-partícula. Estos experimentos se realizaron con concentración inicial de Rodamina B de 20 ppm, 2.5 g de ZN, pH de 4.13 y 200 rpm.

4.4. Análisis Matemático

La estrategia que se siguió para el modelado del adsorbedor de lecho empacado es la siguiente:

- Determinar mediante el ajuste de los experimentos de equilibrio con el modelo de una isoterma de adsorción los parámetros que caracterizan la capacidad máxima de adsorción q_{RBm} de la ZN y la afinidad de adsorción de Rodamina B mediante constante de equilibrio K_{eq} .

- Desarrollar a partir del ajuste de los experimentos cinéticos intrínsecos un modelo cinético mediante la estimación de las constantes cinéticas de adsorción k_a y desorción k_d , que caracterizan las velocidades de adsorción r_a y desorción r_d , de Rodamina B en una ZN.
- Determinar el coeficiente de difusión efectivo D_{eff} , a partir de los datos dinámicos obtenidos de los experimentos realizados con partículas de ZN. Para esto se utilizó un modelo del adsorbedor de tanque agitado acoplado al modelo heterogéneo de difusión para una partícula adsorbente.
- Modelar el comportamiento de una ZN como adsorbente de Rodamina B, en un adsorbedor de lecho empacado, realizando un estudio de sensibilidad paramétrica. En la construcción del modelo del adsorbedor de lecho empacado, los modelos de equilibrio, cinéticos y de difusión se acoplan al modelo del adsorbedor que considera los diferentes fenómenos de transferencia de masa.

4.4.1. Modelo de Equilibrio

El modelo de isoterma de Langmuir se utilizó para describir la isoterma de adsorción. De este modelo se determinaron los parámetros de equilibrio de adsorción de Rodamina B en una ZN. Dicho modelo se representa por la siguiente ecuación:

$$q_{RBe} = \frac{q_{RBm} K_L C_{RBe}}{1 + K_L C_{RBe}} \quad (4.5)$$

Donde q_{RBe} es la cantidad de soluto adsorbido en el equilibrio por cada gramo de adsorbente mg/g , C_{RBe} es la concentración de equilibrio del adsorbato en la solución mg/cm^3 , K_L es la constante de Langmuir para el equilibrio entre fases y q_{RBm} es un parámetro que caracteriza la capacidad máxima de adsorción mg/g .

4.4.2. Modelo de Cinético

El modelo cinético de Langmuir se utilizó para describir la velocidad de adsorción de la Rodamina B sobre una ZN. El modelo del adsorbedor donde se realizaron los experimentos dinámicos bajo régimen de control cinético está dado por las siguientes ecuaciones:

Fase fluida:

$$\frac{dC_{RB}}{dt} = k_d q_{RB} - k_a C_{RB} (q_{RBm} - q_{RB}) \quad (4.6)$$

Fase sólida:

$$\frac{\rho_B dq_{RB}}{dt} = k_a C_{RB} (q_{RBm} - q_{RB}) - k_d q_{RB} \quad (4.7)$$

Las condiciones iniciales que representan la situación física del problema están dadas por:

$$t = 0 \quad q_{RBm} = 0 \quad (4.8)$$

$$t = 0 \quad C_{RB0} = C_{RB} \quad (4.9)$$

Donde k_a es la contante de adsorción, k_d es la constante de desorción, C_{RB} es la concentración de adsorbato en la fase fluida (mg/cm^3), q_{RB} es la cantidad de soluto adsorbido por cada gramo de adsorbente (mg/g), q_{RBm} es un parámetro que caracteriza la capacidad máxima de adsorción (mg/g), ρ_p es la densidad de la fase sólida (g/cm^3). La forma adimensional del modelo cinético, está dado por las siguientes ecuaciones:

Para la fase fluida:

$$\frac{dX_{RB}}{d\tau_c} = \Omega Q_{RB} - X_{RB} (1 - Q_{RB}) \quad (4.10)$$

Para la fase sólida:

$$\frac{dX_{RB}}{d\tau_c} = \psi (X_{RBs} (1 - Q_{RB})) - \Omega Q_{RB} \quad (4.11)$$

La condición inicial que representa la situación física del problema está dada por:

$$\tau = 0 \quad X_{RBm} = 1 \quad (4.12)$$

$$\tau = 0 \quad Q_{RB} = 0 \quad (4.13)$$

Las variables adimensionales utilizadas en la construcción de los modelos adimensionales son:

$$X_{RB} = \frac{C_{RB}}{C_{RB0}}, \quad Q_{RB} = \frac{q_{RB}}{q_{RBm}}, \quad K = \frac{k_a}{k_d},$$

$$\beta = \frac{C_{RB0}}{\rho_p}, \quad \Omega = \frac{1}{KC_{RB0}}, \quad \tau_c = q_{RBm}k_a t, \quad \psi = \frac{1}{\beta} \frac{q_{RBm}}{\varepsilon_p},$$

4.4.3. Modelo de Difusión en la partícula

El estudio de la cinética de adsorción en un sistema tipo lote (batch), permite determinar el coeficiente efectivo de difusión que puede ser utilizado para el diseño sistemas de lecho fijo. La ecuación diferencial que describe la disminución de concentración de Rodamina B en la fase fluida, con respecto al tiempo, para un reactor de tipo lote es:

$$\frac{dC_{RB}}{dt} = \left(\frac{1 - \varepsilon_b}{\varepsilon_b} \right) k_f a_v (C_{RB} - C_{RBs}) \quad (4.14)$$

La condición inicial que representa la situación física del problema está dada por:

$$t = 0 \quad C_{RB} = C_{RB0} \quad (4.15)$$

Donde C_{RB} es la concentración de Rodamina B en la fase fluida (mg/cm_f^3), C_{RBs} es la concentración de Rodamina B en la fase sólida (mg_{RBs}/cm_s^3), k_f el coeficiente de transferencia de masa externa (cm/s), C_{RB0} es la concentración inicial de Rodamina B en la fase fluida (mg_{RB}/cm_f^3) y ε_b la porosidad o fracción vacía del adsorbedor.

El modelo de difusión en la partícula, considera un coeficiente de difusión efectiva que engloba la difusión de Rodamina B en los poros vacíos y en la superficie de la ZN. El cual asume que los factores de tortuosidad y constricción son constantes e independientes de la posición radial. Con las suposiciones anteriores, el balance de materia para una partícula con geometría esférica genera la siguiente ecuación diferencial la cual describe la concentración del adsorbato en el adsorbente:

$$\varepsilon_p \frac{\partial C_{is}}{\partial t} + \rho_p \frac{\partial q_i}{\partial t} = \varepsilon_p D_{eff} \left(\frac{2}{r_p} \frac{\partial C_{is}}{\partial r_p} + \frac{\partial^2 C_{is}}{\partial r_p^2} \right) \quad (4.16)$$

Donde la cinética de adsorción está por dada:

$$\frac{\rho_B dq_{RB}}{dt} = k_a C_{RB} (q_{RBm} - q_{RB}) - k_d q_{RB} \quad (4.17)$$

Las condiciones inicial y de frontera que representan la situación física del problema están dadas por:

$$t = 0 \quad q_{RBm} = 0, \quad C_{RB0} = C_{RB} \quad (4.18)$$

$$r_p = 0 \quad \frac{\partial C_{RBs}}{\partial r_p} = 0 \quad (4.19)$$

$$r_p = R_p \quad -\varepsilon_p D_{eff} \frac{\partial C_{RBs}}{\partial r_p} = k_f (C_{RBs} - C_{RB}) \quad (4.20)$$

Donde ε_p es la porosidad de la partícula de ZN, D_{eff} es el coeficiente efectivo de difusión cm_s^2/s , r_p es la posición radial dentro de la partícula (cm_s), R_p es el radio de la partícula (cm) y ρ_p la densidad de la partícula (g_s/cm_s).

La forma adimensional del modelo que describe el reactor por lotes es:

$$\frac{dX_{RB}}{d\tau} = \left(\frac{1 - \varepsilon_b}{\varepsilon_b} \right) B_{im}\theta (X_{RB} - X_{RBs}) \quad (4.21)$$

La condición inicial que representa la situación física del problema está dada por:

$$\tau = 0 \quad X_{RB} = 1 \quad (4.22)$$

La forma adimensional del modelo que describe la difusión en la partícula es:

$$\frac{\partial X_{RBs}}{\partial \tau_d} + \psi \frac{\partial Q_{RB}}{\partial \tau_d} = \left(\frac{2}{\xi} \frac{\partial X_{RBs}}{\partial \xi} + \frac{\partial^2 X_{RBs}}{\partial \xi^2} \right) \quad (4.23)$$

La forma adimensional del modelo que describe la cinética de adsorción en partículas de adsorbente, en función del tiempo difusivo esta representado por la siguiente ecuación diferencial:

$$\frac{dQ_{RB}}{d\tau_c} = \Phi^2 \beta [X_{RBs} (1 - Q_{RB}) - \Omega Q_{RB}] \quad (4.24)$$

Las condiciones iniciales y de frontera que representa la situación física del problema está dada por:

$$\tau = 0 \quad X_{RB} = 1 \quad (4.25)$$

$$\tau = 0 \quad X_{RBs} = 0 \quad (4.26)$$

$$\tau = 0 \quad Q_{RB} = 0 \quad (4.27)$$

$$\xi = 0 \quad \frac{\partial X_{RB}}{\partial \xi} = 0 \quad (4.28)$$

$$\xi = 1 \quad \frac{\partial X_{RBs}}{\partial \xi} = B_{im}(X_{RB} - X_{RBs}) \quad (4.29)$$

Las variables adimensionales utilizadas en la construcción de los modelos adimensionales son:

$$X_{RB} = \frac{C_{RB}}{C_{RB0}}, \quad X_{RBs} = \frac{C_{RBs}}{C_{RB0}}, \quad Q_{RB} = \frac{q_{RB}}{q_{RBm}}, \quad K = \frac{k_a}{k_d},$$

$$\beta = \frac{C_{RB0}}{\rho_p}, \quad \Omega = \frac{1}{KC_{RB0}}, \quad \theta = R_p a_v, \quad \psi = \frac{1}{\beta} \frac{q_{RBm}}{\varepsilon_p},$$

$$\xi = \frac{r_p}{R_p}, \quad B_{im} = \frac{K_L R_p}{D_{eff}}, \quad \Phi = R_p \sqrt{\frac{k_a}{D_{eff}}}, \quad \tau_d = R_p \frac{D_{eff} t}{R_p^2}$$

4.4.4. Modelo del Adsorbedor de Lecho Empacado

El más general de los modelos de balance de masa para la fase fluida dentro de un lecho empacado unidimensional, en condiciones no estacionarias, se presenta en la siguiente ecuación diferencial parcial (EDP).

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -u_0 \frac{\partial C_i}{\partial z} + D_{ax} \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} - (1 - \varepsilon_b) k_f a_v (C_{RB} - C_{RBs}) \quad (4.30)$$

Las condiciones inicial y de frontera que representan la situación física del problema están dadas por:

$$t = 0 \quad C_{RB} = 0 \quad 0 \leq z \leq L \quad (4.31)$$

$$z = 0 \quad -\varepsilon_b u_0 (C_{RB} - C_{RB0}) = D_{ax} \frac{\partial C_{RB}}{\partial z} \quad (4.32)$$

$$z = L \quad \frac{\partial C_{RB}}{\partial z} = 0 \quad (4.33)$$

Donde C_{RB} es la concentración de Rodamina B en la fase fluida (mg_{RBs}/cm^3), C_{RBs} es la concentración de Rodamina B en la partícula (mg_{RBs}/cm^3), C_{RB0} es la concentración inicial de Rodamina B en la fase fluida (mg_{RBs}/cm^3), k_f es el coeficiente de transferencia de masa en la interface cm/s , t es el tiempo en (s), ε_b es la porosidad o fracción vacía del adsorbedor, D_{ax} es el coeficiente de dispersión axial (cm^2/s), z es la posición axial dentro del lecho (cm) y L es la longitud del lecho empacado en (cm).

La fase sólida del lecho empacado, es descrita por el modelo de difusión en la partícula, el cual considera un coeficiente de difusión efectiva que engloba la difusión de Rodamina B en los poros vacíos y en la superficie de la ZN. El cual asume que los factores de tortuosidad y restricción son constantes e independientes de la posición radial. Representado para un adsorbente con geometría esférica por la siguiente ecuación diferencial:

$$\varepsilon_p \frac{\partial C_{is}}{\partial t} + \rho_p \frac{\partial q_i}{\partial t} = \varepsilon_p D_{eff} \left(\frac{2}{r_p} \frac{\partial C_{is}}{\partial r_p} + \frac{\partial^2 C_{is}}{\partial r_p^2} \right) \quad (4.34)$$

Las condiciones iniciales y de frontera que representan la situación física del problema están dadas por:

$$t = 0 \quad C_{RBs} = 0, \quad 0 \leq r_p \leq R_p \quad (4.35)$$

$$r_p = 0 \quad \frac{\partial C_{RBs}}{\partial r_p} = 0 \quad (4.36)$$

$$r_p = R_p \quad -\varepsilon_p D_{eff} \frac{\partial C_{RBs}}{\partial r_p} = k_f (C_{RBs} - C_{RB}) \quad (4.37)$$

La cinética de adsorción en la fase es descrita por el modelo cinético de Langmuir el cual se describe por la siguiente ecuación diferencial como:

$$\frac{\rho_B dq_{RB}}{dt} = k_a C_{RB}(q_{RBm} - q_{RB}) - k_d q_{RB} \quad (4.38)$$

La condición inicial que representa la situación física del problema está dada por:

$$t = 0 \quad q_{RBm} = 0 \quad (4.39)$$

La forma adimensional para el modelo unidimensional de un adsorbedor de lecho empacado está dada por:

$$\frac{\partial X_i}{\partial \tau_L} = \frac{1}{Pe_m} \frac{\partial^2 X_{RB}}{\partial \zeta^2} - \frac{\partial X_{RB}}{\partial \zeta} - St_{mod} (X_{RB} - X_{RBs}) \quad (4.40)$$

Las condiciones iniciales y de frontera que representan la situación física del problema está dadas por:

$$\tau = 0 \quad X_{RB} = 0 \quad 0 \leq \zeta \leq 1 \quad (4.41)$$

$$\zeta = 0 \quad \frac{\partial X_{RBs}}{\partial \zeta} = -Pe_m(1 - X_{RB}) \quad (4.42)$$

$$\zeta = 0 \quad \frac{\partial X_{RB}}{\partial \zeta} = 0 \quad (4.43)$$

La forma adimensional del modelo que describe la difusión en la partícula es:

$$\frac{\partial X_{RBs}}{\partial \tau_d} + \psi \frac{\partial Q_{RB}}{\partial \tau_d} = \left(\frac{2}{\xi} \frac{\partial X_{RBs}}{\partial \xi} + \frac{\partial^2 X_{RBs}}{\partial \xi^2} \right) \quad (4.44)$$

Las condiciones iniciales y de frontera que representa la situación física del problema está dada por:

$$\tau = 0 \quad X_{RB} = 0 \quad (4.45)$$

$$\xi = 0 \quad \frac{\partial X_{RB}}{\partial \xi} = 0 \quad (4.46)$$

$$\xi = 1 \quad \frac{\partial X_{RBs}}{\partial \xi} = B_{im}(X_{RB} - X_{RBs}) \quad (4.47)$$

La forma adimensional del modelo que describe la cinética de adsorción en partículas de adsorbente, en función del tiempo difusivo esta representado por la siguiente ecuación diferencial:

$$\frac{dQ_{RB}}{d\tau_L} = \frac{Lk_a}{u_0} \left(C_{RB}(1 - Q_{RB}) - \frac{Q_{RB}}{K} \right) \quad (4.48)$$

La condición inicial que representa la situación física del problema está dada por:

$$\tau = 0 \quad Q_{RB} = 0 \quad (4.49)$$

Las variables adimensionales utilizadas en la construcción de los modelos adimensionales son:

$$X_{RB} = \frac{C_{RB}}{C_{RB0}}, \quad X_{RBs} = \frac{C_{RBs}}{C_{RB0}}, \quad Q_{RB} = \frac{q_{RB}}{q_{RBm}}, \quad K = \frac{k_a}{k_d},$$

$$\beta = \frac{C_{RB0}}{\rho_p}, \quad \Omega = \frac{1}{KC_{RB0}}, \quad \theta = R_p a_v, \quad \psi = \frac{1}{\beta} \frac{q_{RBm}}{\varepsilon_p},$$

$$\xi = \frac{r_p}{R_p}, \quad B_{im} = \frac{K_L R_p}{D_{eff}}, \quad \Phi = R_p \sqrt{\frac{k_a}{D_{eff}}}, \quad \tau_L = R_p \frac{u_0 t}{L},$$

$$Pe_m = \frac{u_0 L}{D_{ax}}, \quad C_f = \frac{C_{RBe}}{\rho_b}, \quad St_{mod} = \frac{1 - \varepsilon_b}{\varepsilon_b} L a_v \frac{k_L}{u_0}$$

4.4.5. Solución numérica y estimación de parámetros

Todos los modelos utilizados en este estudio son ecuaciones diferenciales parciales (EDP), en las cuales se discretizaron las coordenadas espaciales con el método de colocación ortogonal (CO), utilizando polinomios de Legendre. Las ecuaciones resultantes constituyen un sistema

de ecuaciones diferenciales ordinarias (EDO) que se resolvieron por el método de Runge-Kutta-Fehlberg (Lapidus y J.H., 1971). La estimación de los parámetros, cuando se requirió, se llevó a cabo con el método de mínimos cuadrados utilizando el algoritmo de Levenberg-Marquadt (Stewart, 1995). Donde el intervalo de confianza para todos los casos fue de 95 %. El método de Levenberg-Marquadt combina el método de Gauss (series de Taylor) y descenso más pronunciado dando como resultados la estimación de los parámetros θ que se desean conocer. Para obtener el valor de los parámetros que se desean estimar en cada caso se usan los datos experimentales y el modelo correspondiente a cada caso de estudio.

La estimación de los parámetros θ se puede llevar a cabo cuando el modelo matemático es lineal o no con respecto a los parámetros desconocidos. Más detalles sobre las herramientas matemáticas utilizadas en este trabajo se pueden revisar en las referencias (Lapidus y J.H., 1971) (Stewart, 1995) (Islas, 1998).

Capítulo 5

Resultados y Discusión

Se presentan los resultados experimentales y de modelado del proceso de adsorción de Rodamina B en ZN. En la sección 5.1 se muestran las principales características estructurales y químicas de la ZN utilizada. En la sección 5.2 se muestran los resultados de la evaluación a nivel laboratorio de la ZN como adsorbente. Finalmente en la sección 5.3 se muestran los resultados del estudio de sensibilidad paramétrica realizado con un modelo para un adsorbedor de lecho empacado.

5.1. Caracterización fisicoquímica del adsorbente

5.1.1. DRX

En la Figura 5.2 se presenta el difractograma de polvos de la ZN utilizada en este estudio, donde se tienen patrones de difracción relativamente agudos. Las señales localizados en la posición 2θ igual a 9.85° , 11.08° , 13.03° , 14.84° , 16.86° , 17.02° , 19.04° , 20.73° , 22.35° , 23.88° , 25.42° , 26.24° , 27.00° , 28.09° , 30.01° , 32.31° , 32.57° y 34.80° se ajustan a la tarjeta JCPDS3-0427 (de sus siglas en inglés Joint Compounds Powder Diffraction Standards), sugiriendo que la muestra de ZN está compuesta por Clinoptilolita ($2\theta =$ a 9.85° , 11.08° , 16.86° , 22.35° , 23.88° , 25.42° , 26.24° , 27.00° , 28.09° , 30.01° , 32.31° y 32.57°) y Mordenita ($2\theta =$ a 13.03° , 19.04° , 26.24° , 31.01°) aunque también se exhibe la presencia de Cuarzo en ($2\theta = 27.00^\circ$ y 21.25°).

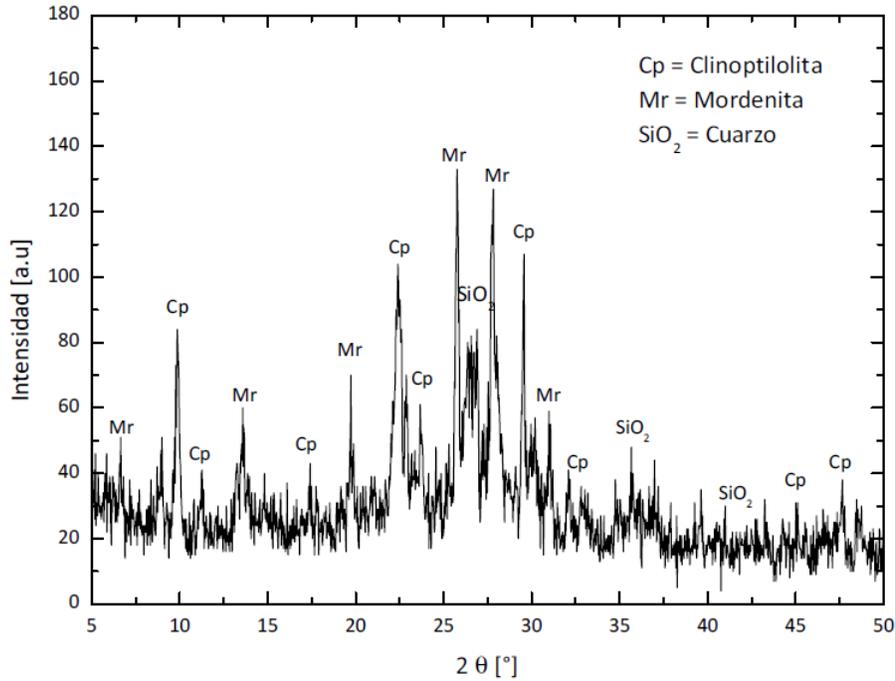


Figura 5.1: Adsorbedor de tanque agitado con canastillas, 1) es el motor de velocidad variable, 2) Adorbedor (tanque), 3) Canastillas para partículas.

5.1.2. Fisisorción de Nitrógeno

En la Figura 5.1 se presentan las isotermas de adsorción y desorción para la ZN utilizada en este trabajo. Se determinaron dos isotermas, una para partículas con un diámetro promedio de 0.04 mm y otra para para partículas con un diámetro promedio de 2.5 mm. De acuerdo con la clasificación de la IUPAC de isotermas de adsorción, se puede considerar que las dos isotermas son de tipo IV. El tipo de histéresis que presenta esta ZN es típico de materiales mesoporosos con hendiduras entre los planos cristalinos acordes a la estructura de las Clinoptilolitas. No obstante, el límite ascendente de estas curvas es similar a la de una isoterma de nitrógeno sobre un sólido no poroso.

Tabla 5.1: Propiedades texturales de la zeolita natural.

Propiedades/ D_p	0.043 (mm)	2.5 (mm)
Área superficial	10	11
Diámetro de poro	10	16
Volumen de poro	0.6	0.8

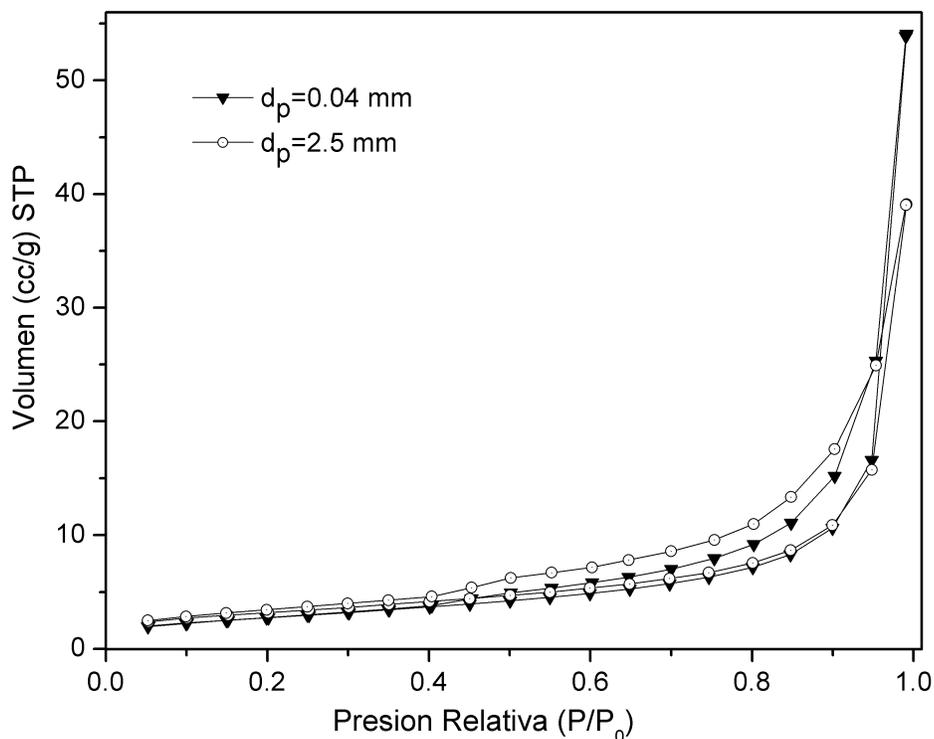


Figura 5.2: Adsorbedor de tanque agitado con canastillas, 1) es el motor de velocidad variable, 2) Adorbedor (tanque), 3) Canastillas para partículas.

En la Tabla 5.1 se presentan las propiedades texturales de la ZN, evaluadas para dos diferentes diámetros de partícula; 0.04 y 2.5 mm. El área superficial se encuentra en un rango de entre 10 y 16 m^2/g , con un diámetro promedio de poro de entre 9 y 13 nm. Los dos diferentes diámetros de partícula presentan variaciones mínimas en el área superficial y el volumen de poro que pueden ser considerados como iguales tomando en cuenta la incertidumbre experimental del equipo que es del 5%. Estos resultados concuerdan con los de algunos autores como Hernández y col. [56]. No obstante, el valor del área superficial de la ZN se puede ver afectada por el bloqueo que ejercen los cationes dentro de los canales de la zeolita, dificultando la difusión de las moléculas de Nitrógeno (Karadag y cols., 2007), esto puede ser explicado por el hecho de que la adsorción en microporos no está contemplada en el modelo de BET, dado que se supone que la adsorción multimolecular, no es físicamente posible en cavidades tan pequeñas como los microporos (Hernandez y cols., 2005).

Tabla 5.2: Concentraciones iniciales de Rodamina B en la fase fluida y concentraciones de Rodamina B al equilibrio en la fases fluida y sólida.

C_{RB0} (mg/L)	C_{RBe} (mg/L)	q_{RBe} (mg/g)	% de Remoción de RB
10	4	1.17	58.4
40	27	2.5	31.3
80	59	4.2	26.3
120	97	4.49	18.7
160	138	4.42	13.8
200	176	4.75	11.9
240	215	4.88	10.2
280	256	4.76	8.5

5.2. Caracterización de la adsorción de Rodamina B sobre una zeolita natural

La primera etapa de caracterización de la zeolita consiste en la determinación de la capacidad máxima de este material para adsorber Rodamina B. Se llevaron a cabo experimentos de equilibrio, de los cuales se obtiene la isoterma de adsorción y se ajusta con el modelo de Langmuir con el objetivo de determinar: la cantidad de Rodamina B que puede adsorberse por cada gramo de ZN y la constante de adsorción que nos indica la afinidad de la Rodamina B a adsorberse en la ZN. La segunda etapa de caracterización de la ZN, es el estudio cinético intrínseco de la ZN al adsorber Rodamina B. Las observaciones cinéticas permiten desarrollar un modelo, estimando los parámetros correspondientes. Finalmente la tercera etapa de caracterización de la ZN, considera un estudio experimental de la adsorción de Rodamina B en partículas de ZN donde los fenómenos difusivos son dominantes. Estos experimentos se utilizan para determinar la difusividad efectiva de la ZN, que será utilizada para el modelado del comportamiento de este adsorbente en una columna de lecho empacado como se muestra en la sección 5.3.

5.2.1. Isoterma de adsorción

En la Tabla 5.2 se presentan las concentraciones iniciales de Rodamina B utilizadas en los experimentos de equilibrio. En ésta también se presentan las concentraciones de Rodamina B al equilibrio tanto en la fase acuosa como en la fase sólida y se presenta el porcentaje de remoción de Rodamina B de la fase fluida.

En la Figura 5.3 se presentan las observaciones de los experimentos de equilibrio de adsorción de Rodamina B en ZN a temperatura ambiente. Particularmente se presenta la cantidad de Rodamina B adsorbida por cada gramo de ZN como una función de la concentración de

Rodamina B en la fase fluida al equilibrio. Se observa que las mediciones experimentales siguen un comportamiento de una isoterma del tipo I que es característica de adsorción del tipo Langmuir. En todos los experimentos nunca se observó un 100 % de remoción de Rodamina B de la fase fluida, no obstante conforme incremento la concentración inicial de Rodamina B lo hizo la concentración de Rodamina B en el equilibrio y la capacidad máxima de adsorción, que alcanzó un valor máximo de 4.76 mg/g.

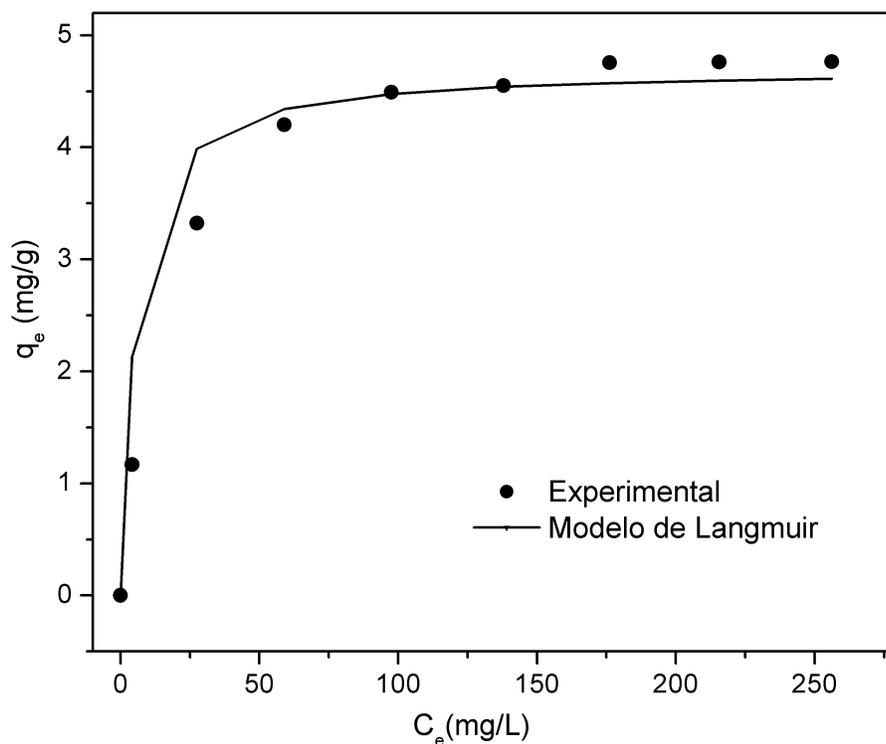


Figura 5.3: Adsorción de Rodamina B en ZN. Comparación entre observaciones y predicciones de q_e en función de la concentración de equilibrio en la fase fluida C_e .

La capacidad de la ZN para adsorber Rodamina B es baja comparada con la capacidad de los carbones activados (20-30 mg/g), sin embargo el uso de materiales de origen natural como las zeolitas, debido a la abundancia y al bajo costo del pretratamiento, permite minimizar el costo asociado al proceso de activación de los carbones, lo cual es un factor importante en el diseño de adsorbedores de lecho empacado.

El modelo de la isoterma de Langmuir se utilizó para ajustar estas observaciones. El modelo ajustó las observaciones adecuadamente (ver Figura 5.3), donde la regresión y los parámetros involucrados en el modelo fueron estadísticamente significativos. En la Tabla 5.3 se presentan los parámetros estimados de capacidad máxima de adsorción, constante de afinidad y el coeficiente de correlación lineal para el modelo de isoterma de Langmuir. La capacidad máxima de la ZN para adsorber Rodamina B es de 4.74 mg/g, que fue similar

a la observada experimentalmente. Este valor es congruente con los datos de adsorción de otros colorantes sobre diferentes zeolitas naturales reportados por diversos autores (Yuelian y Wanga, 2010) (Wang y cols., 2010). La constante de afinidad, la cual está relacionada con la energía de activación o entalpía neta de adsorción ΔH_{ad} , como $K_L \alpha e^{(-\Delta H/RT)}$, presenta un valor de promedio de 0.077, indicando que el proceso de adsorción de Rodamina B sobre ZN es un proceso reversible y termodinámicamente posible.

Tabla 5.3: Parámetros de ajuste de la isoterma de Langmuir: capacidad máxima de adsorción de Rodamina B, constante de adsorción, afinidad de adsorción y coeficiente de regresión lineal.

q_{RBm} (mg/g)	K_L (L/g)	R_L	R^2
4.74	0.2072	0.077	0.964

5.2.2. Cinética de adsorción

Para realizar el estudio cinético de la adsorción de Rodamina B sobre ZN, los experimentos dinámicos de adsorción se realizaron en un adsorbedor de tanque agitado en régimen de control cinético, para tener la certeza de que el modelo cinético no este afectado por las resistencias al transporte de masa inter e intra-partícula. En la Tabla 5.4 se presenta el diseño de los experimentos necesarios para realizar los estudios cinéticos.

Para establecer las condiciones de operación, se realizan experimentos a diferentes velocidades de agitación y diámetro de partícula. Los experimentos 1-3 fueron realizados para determinar la velocidad de agitación en la cual los efectos de la resistencia al transporte de masa externo pueden ser minimizados. Los experimentos 4-7 permitieron encontrar el diámetro de partícula en el que la resistencia al transporte de masa intra- partícula no tiene efecto importante. Los experimentos 8-11 fueron realizados con diferentes concentraciones iniciales de Rodamina B en la fase fluida en régimen de control cinético, permitiendo desarrollar un modelo cinético mediante la estimación de los parámetros cinéticos al ajustar estas observaciones.

Las Figuras 5.4, 5.5 y 5.6 muestran los resultados obtenidos de los experimentos dinámicos para la adsorción de Rodamina B en ZN. De acuerdo a estas Figuras, las curvas de remoción de Rodamina B presentan una forma caracterizada por un aumento rápido en la remoción de Rodamina B cuando el tiempo de contacto está en el orden de entre 10 y 15 % del tiempo de saturación del adsorbente, seguido por un aumento más lento en un intervalo de tiempo ubicado entre el 15 y 60 % del tiempo de saturación, finalmente la curva de adsorción es mucho más lenta que en las dos etapas anteriores y no existen cambios significativos en la concentración de Rodamina B en la ZN por lo que se alcanza un equilibrio de adsorción o saturación de la ZN.

Tabla 5.4: Diseño de experimentos cinéticos.

Experimento	C_{RB0} (mg/L)	R_p (mm)	u_0 (rpm)
1	20	1	50
2	20	1	100
3	20	1	200
4	20	0.04	200
5	20	0.06	200
6	20	1	200
7	20	2.5	200
8	10	0.04	200
9	50	0.04	200
10	100	0.04	200
11	200	0.04	200

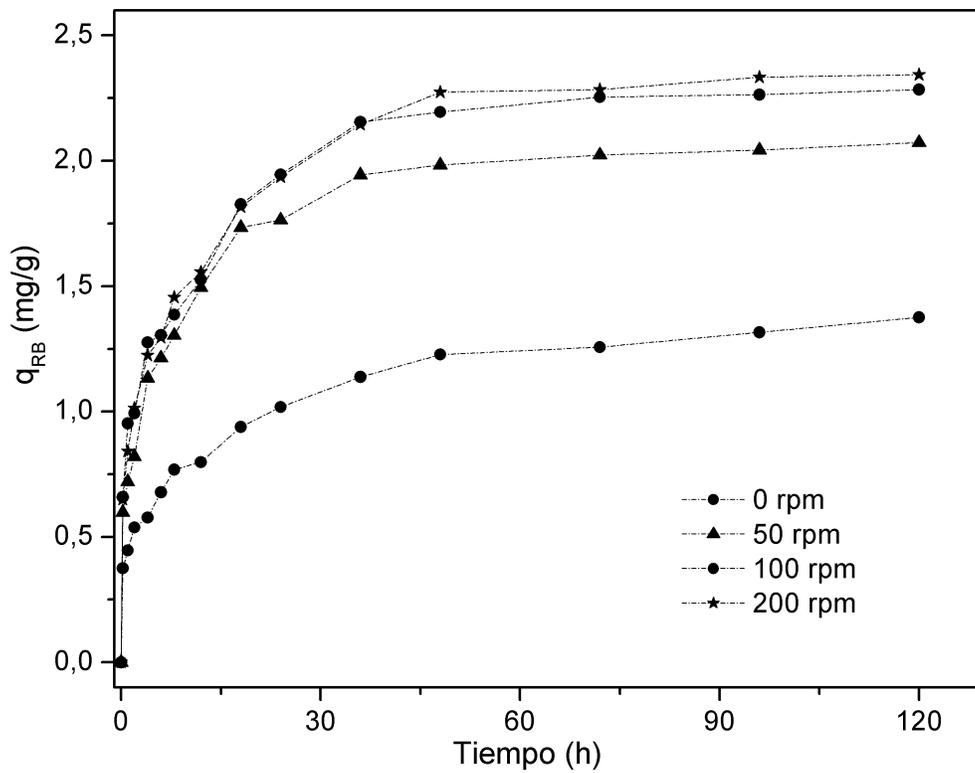


Figura 5.4: Adsorción de Rodamina B en ZN, q_e en función del tiempo de contacto a diferentes velocidades de agitación.

En la Figura 5.4 se presentan los datos obtenidos de los experimentos realizados para determinar la velocidad de agitación necesaria para minimizar la resistencia al transporte de masa interfacial. Los resultados muestran que la rapidez de adsorción aumenta conforme incrementa la velocidad de agitación, lo cual se atribuye a la minimización de la resistencia al transporte de masa interfacial. Se observa que después de 100 rpm no se presentan mejoras en la capacidad de adsorción por lo tanto se puede considerar que a partir de 100 rpm, los efectos de la resistencia al transporte de masa interfacial se han minimizado y pueden ser considerados despreciables.

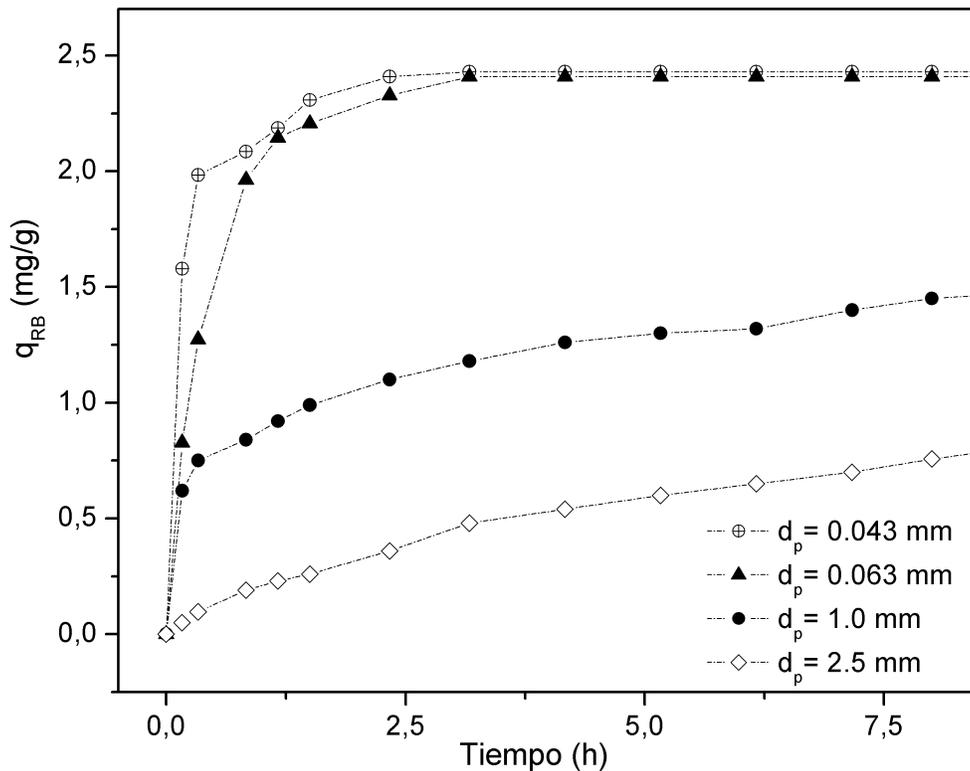


Figura 5.5: Adsorción de Rodamina B en ZN, q_e en función del tiempo de contacto a diferentes diámetros de partícula.

En la Figura 5.5 se presentan los datos obtenidos de los experimentos realizados con diferentes diámetros promedio de las partículas de ZN. En estos experimentos se utilizó una velocidad de agitación donde las resistencias al transporte de masa interfacial son despreciables. Los resultados muestran que el incremento en el diámetro de partícula afecta la rapidez de adsorción de Rodamina B en ZN, disminuyendo el porcentaje de remoción del colorante como consecuencia de los fenómenos difusivos que se vuelven dominantes a mayores diámetros de partícula. Se observa que cuando se utiliza polvo como adsorbente diámetros de

partícula menores a 0.06 mm, las resistencias al transporte de masa intra-partícula son despreciables. Por lo anterior este diámetro de partícula se utiliza para realizar los experimentos cinéticos. Las condiciones de operación que permiten minimizar los efectos de las resistencias al transporte de masa tanto interno como externo son: diámetro de partícula menor a 0.06 mm y velocidad de agitación igual o mayor a 200rpm. Estas condiciones permitieron evaluar el efecto de la concentración inicial de Rodamina B en la fase fluida sobre la cinética de adsorción en un régimen cinético.

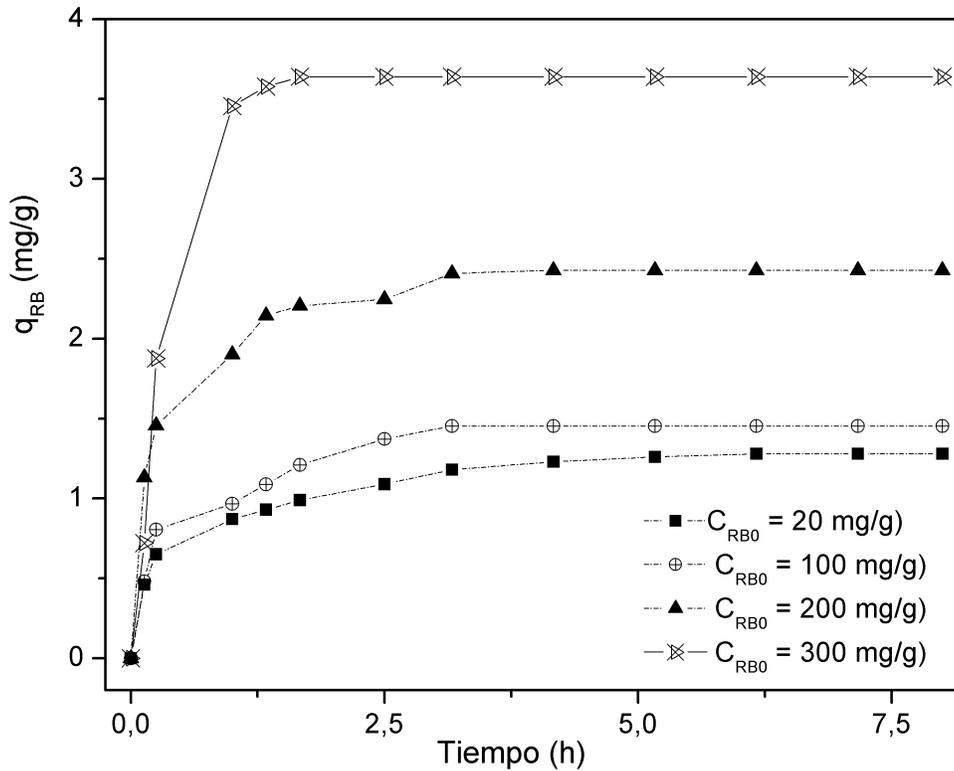


Figura 5.6: Adsorción de Rodamina B en ZN, q_e en función del tiempo de contacto a diferentes concentraciones iniciales de Rodamina B.

En la Figura 5.6 se presentan los datos obtenidos de los experimentos realizados para diferentes concentraciones iniciales de Rodamina B bajo condiciones de control cinético. En esta Figura se observa que la capacidad de adsorción aumentó con el incremento en la concentración inicial de Rodamina B, como se observó en la obtención de la isoterma en los experimentos de equilibrio. (Wang y cols., 2010) atribuyen este comportamiento a un incremento de la probabilidad de colisión entre las moléculas de Rodamina B presentes en la fase fluida del sistema y los sitios activos de la ZN cuando incrementa la concentración del adsorbato en la fase fluida.

Tabla 5.5: Parámetros de ajuste para el modelo cinético de Langmuir, para la adsorción de Rodamina B en ZN.

k_a ($g_s mg^{-1} s^{-1}$)	k_d ($g_s cm^{-3} s^{-1}$)
$1.18746E^{-05}$	$6.89735E^{-05}$

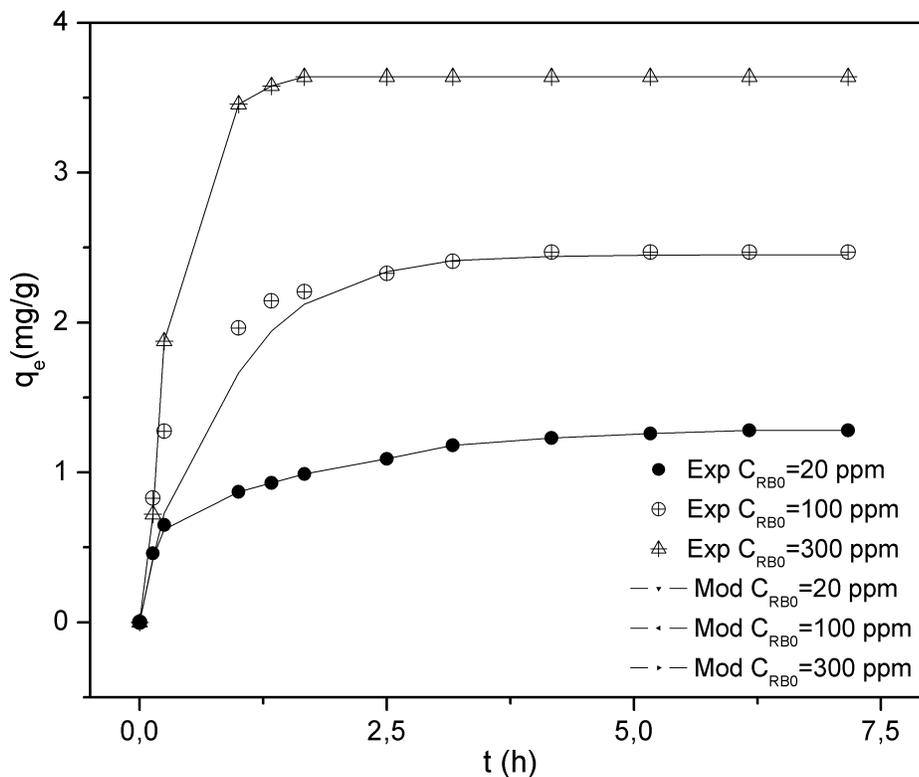


Figura 5.7: Adsorción de Rodamina B en ZN, q_e en función del tiempo utilizando el modelo cinético de Langmuir.

En la Figura 5.7 se presentan los ajustes del modelo cinético de Langmuir a los datos experimentales obtenidos de los experimentos a diferentes concentraciones iniciales de Rodamina B en un régimen de control cinético. En la Tabla 5.5 se presenta el valor de los parámetros cinéticos de adsorción para el sistema Rodamina B en ZN, Los parámetros se estimaron mediante un método de regresión no lineal por mínimos cuadrados, utilizando el algoritmo de Levenberg-Marquardt. El modelo ajustó adecuadamente las observaciones donde la regresión como los parámetros estimados fueron estadísticamente significativos.

5.2.3. Transporte de masa intrapartícula

En la Figura 5.8 se presentan los datos obtenidos de los experimentos para la adsorción de Rodamina B en ZN de diferentes diámetros de partícula que normalmente se utilizan en columnas de lecho empacado industriales. Particularmente se presenta la cantidad de Rodamina B adsorbida por cada gramo de ZN como una función del tiempo. En esta Figura se observa que la capacidad de adsorción de Rodamina B es mayor para las partículas de menor diámetro, lo cual se puede atribuir a un menor efecto de los fenómenos difusivos y a un incremento en el área interfacial de transporte entre la fase fluida y la fase sólida.

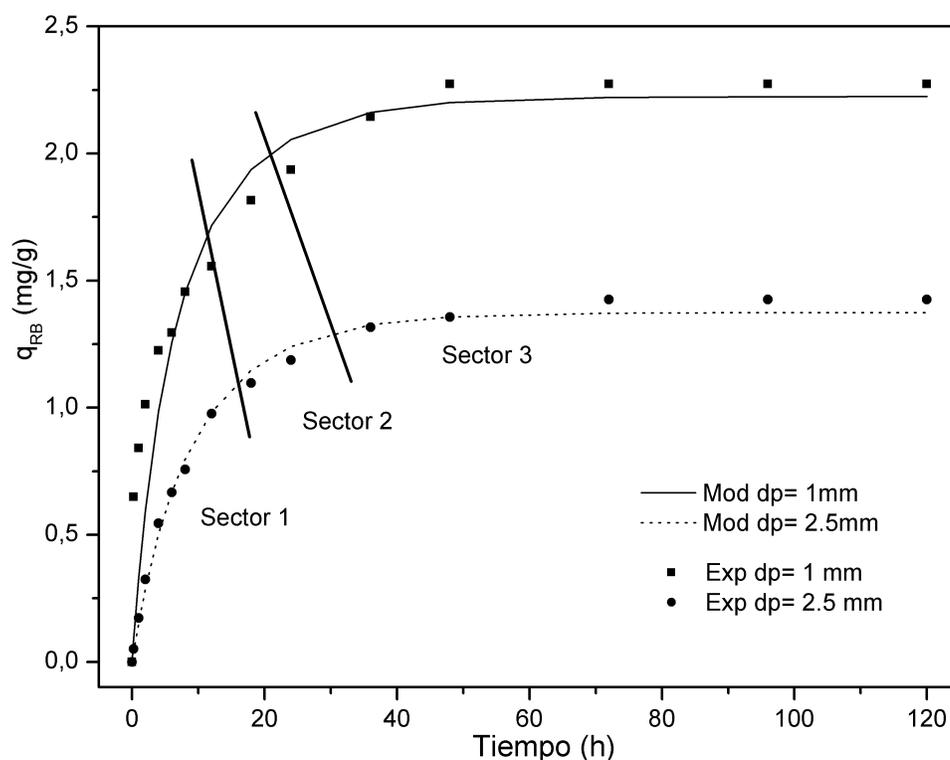


Figura 5.8: Adsorción de Rodamina B en ZN. Comparación entre observaciones y ajuste de q_e en función del tiempo de contacto en diferentes partículas de ZN.

Si consideramos tres secciones en la Figura 5.8 se puede mencionar lo siguiente: en la primera sección, la rapidez de adsorción es mayor que en las secciones dos y tres debido a que todos los sitios activos en el área interfacial de partículas están disponibles, aunado al hecho de que a tiempos cortos se tiene el mayor gradiente de concentración entre el seno del fluido y el centro de la partícula. En la segunda sección, la rapidez de adsorción se ve afectada por la disminución en el número de sitios activos en el adsorbente. En esta sección es claro

que la resistencia al transporte de masa intrapartícula es importante como consecuencia de la estructura porosa de la zeolita y a la saturación de los poros con Rodamina B [90]. En la tercera sección, se observa que se alcanza un pseudo-equilibrio donde la rapidez de adsorción y el transporte de masa intrapartícula (Sze y McKay, 2010). El proceso de adsorción en partículas de ZN se puede explicar modelando el comportamiento cinético y de transferencia de masa intrapartícula en las observaciones. En la Tabla 5.6 se encuentran los valores de los coeficientes de difusión efectivos estimados con el modelo transporte de masa-adsorción para los diferentes diámetros de partícula utilizados en este estudio. El ajustó las observaciones experimentales adecuadamente, donde la regresión y los parámetros involucrados en el modelo fueron estadísticamente significativos. El error inherente a los datos experimentales y a la estimación de parámetros de transporte se puede considerar que el coeficiente de difusión es el mismo para los dos tamaños de partícula.

Tabla 5.6: Propiedades texturales de la zeolita natural

D_p (mm)	D_{eff} (cm^2/s)
1	$3.887E^{-11}$
2.5	$1.187E^{-10}$

El orden de magnitud nos muestra que los fenómenos de difusión son limitantes en el interior de la partícula. Los valores calculados para los coeficientes de difusividad efectiva para los diferentes diámetros de pallets de ZN, son similares a los datos reportados en la literatura para diferentes adsorbentes. Por ejemplo (Gupta y cols., 2004) reportan un coeficiente de difusión efectiva de $1.07E^{-08} cm^2/s$ para la Rodamina B en partículas de 0.2 mm de barro rojo, atribuido a la semejanza estructural que existe entre el barro rojo y la ZN, ya que ambos son aluminosilicatos naturales que no fueron sometidos a un pretratamiento químico que permitiera modificar las características estructurales de los adsorbentes. Por ejemplo, adsorbentes sintéticos con áreas superficiales de 490 m^2/g como MCM-22 presentan un valor de $2.6E^{-06} cm^2/s$ para la difusión de Rodamina B en este material (Shaobin y Yuelian, 2010).

5.3. Modelado de columna empacada

El diseño basado en modelos matemáticos de adsorbedores de lecho empacado requiere la estimación independiente de parámetros efectivos de transporte de masa así como de parámetros cinéticos intrínsecos. Los parámetros de transporte se obtienen de la columna de adsorción donde se quiere estudiar el comportamiento del adsorbente para remover un determinado adsorbato. Mientras que los parámetros cinético se obtienen a partir de caracterizar la cinética de adsorción de un determinado adsorbato sobre un adsorbente que se desee estudiar a nivel laboratorio en régimen de control cinético.

Tabla 5.7: Diseño de simulaciones para describir el comportamiento de un adsorbedor de lecho empacado escala banco.

Simulación #	Lecho			Adsorbente		Flujo	
	L (cm)	R_c (cm)	R_p (cm)	E_p	D_{eff} (cm^2/s)	F (cm^3/s)	C_{RB0} (mg/L)
1	50	5	0.05	0.324	$1.18746E^{-10}$	10	20
2	100	5	0.05	0.324	$1.18746E^{-10}$	10	20
3	150	5	0.05	0.324	$1.18746E^{-10}$	10	20
4	180	5	0.05	0.324	$1.18746E^{-10}$	10	20
5	100	6	0.05	0.324	$1.18746E^{-10}$	10	20
6	100	5	0.05	0.324	$1.18746E^{-10}$	10	20
7	100	4	0.05	0.324	$1.18746E^{-10}$	10	20
8	100	5	0.05	0.324	$1.18746E^{-10}$	10	20
9	100	5	0.1	0.324	$1.18746E^{-10}$	10	20
10	100	5	0.2	0.324	$1.18746E^{-10}$	10	20
11	100	5	0.4	0.324	$1.18746E^{-10}$	10	20
12	100	5	0.05	0.2	$1.18746E^{-10}$	10	20
13	100	5	0.05	0.3	$1.18746E^{-10}$	10	20
14	100	5	0.05	0.5	$1.18746E^{-10}$	10	20
15	100	5	0.05	0.324	$1.18746E^{-12}$	10	20
16	100	5	0.05	0.324	$1.18746E^{-10}$	10	20
17	100	5	0.05	0.324	$1.18746E^{-08}$	10	20
18	100	5	0.05	0.324	$1.18746E^{-10}$	06	20
19	100	5	0.05	0.324	$1.18746E^{-10}$	10	20
20	100	5	0.05	0.324	$1.18746E^{-10}$	15	20
21	100	5	0.05	0.324	$1.18746E^{-10}$	20	20
22	100	5	0.05	0.324	$1.18746E^{-10}$	30	20
23	100	5	0.05	0.324	$1.18746E^{-10}$	10	20
24	100	5	0.05	0.324	$1.18746E^{-10}$	10	40
25	100	5	0.05	0.324	$1.18746E^{-10}$	10	80

Para evaluar el comportamiento de un adsorbente en una columna de adsorción es necesario realizar un estudio de sensibilidad geométrica y paramétrica sobre el sistema que se desea estudiar. Para esto se deben tener claros intervalos experimentales de diferentes variables como: las características físicas del adsorbente (densidad, diámetro de partícula), las características físicas del adsorbato (difusividad molecular), las dimensiones del lecho (altura, diámetro y porosidad) y las condiciones de operación del sistema (concentración de contaminante a la entrada y velocidad de alimentación del fluido a tratar). Para tener certidumbre entendiendo el comportamiento del adsorbente en una columna de lecho empacada es necesario que el modelo utilizado considere todos estos aspectos en su estructura. En la Tabla 5.6 se presentan los casos considerados en las simulaciones de las curvas de ruptura en

una columna de adsorción empacada con una ZN para la remoción de Rodamina B. En las siguientes secciones se discuten estas simulaciones con el objetivo de estudiar la interacción entre el transporte de masa y cinética en este adsorbedor con características geométricas a escala de banco.

Todas las simulaciones fueron realizadas a temperatura ambiente, considerando que la densidad de la fase fluida es igual a la densidad del agua dada la baja concentración de Rodamina B en la solución, la porosidad del lecho ε_b es función del diámetro de partícula, el coeficiente de difusividad efectiva se considera constante e igual al estimado en este trabajo, el comportamiento cinético de la ZN se describe con el modelo desarrollado y los parámetros de transporte de la columna se determinaron a partir de correlaciones reportadas en la literatura (Apéndice A).

5.3.1. Efecto de las dimensiones del lecho empacado

Las Figuras 5.9 y 5.10, presentan las curvas de ruptura obtenidas de las simulaciones 1-4 y 5-7, las cuales muestran el efecto de la variación de las dimensiones del adsorbedor: longitud y radio, respectivamente. Todas las curvas de ruptura presentan un comportamiento similar, que es característico los sistemas no ideales donde se tienen adsorbente con área superficial baja y resistencias al transporte de masa por difusión controlantes (Markovska y cols., 2001).

En la Figura 5.9 se observa que el tiempo de ruptura de Rodamina B en el adsorbedor está afectado por la altura del lecho, entre mayor es la altura el tiempo de ruptura incrementa. Esto está lo asociado con un incremento de la masa de ZN empacada en el lecho y por lo tanto con un incremento de la superficie específica del adsorbente, proveyendo más sitios activos para la adsorción de Rodamina B.

En la Figura 5.10 observa un aumento en el tiempo de ruptura cuando la el radio de la columna incrementa. Comportamiento que es el resultado de empacar una mayor masa de adsorbente, incrementando la cantidad de sitios activos disponibles para la adsorción de la Rodamina B. Es importante resaltar que la altura del lecho en las simulaciones 5-7 es de un metro, y las relaciones longitud/radio de columna para estas simulaciones son 25, 20 y 16.6 para los radios de 4, 5 y 6 cm, respectivamente. De tal forma que en todos los casos la relación longitud/radio es menor a 50, y como consecuencia los efectos del transporte de masa dispersivo son despreciables (F. Li y cols., 2003).

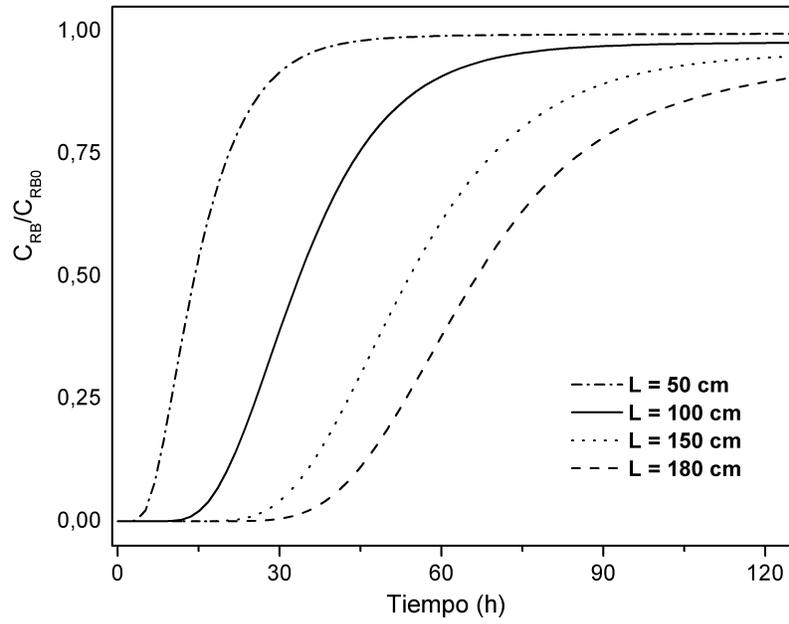


Figura 5.9: Adsorción de Rodamina B en ZN, C_{RB} en la salida del adsorbedor como función del tiempo, para analizar los efectos de la variación de la longitud de lecho empacado.

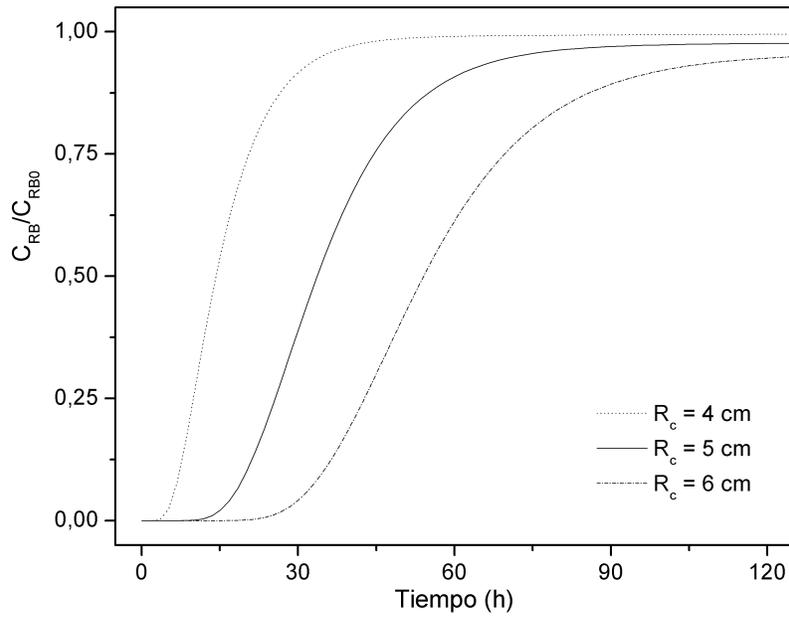


Figura 5.10: Adsorción de Rodamina B en ZN, C_{RB} en la salida del adsorbedor como función del tiempo, para analizar los efectos de la variación del radio del lecho empacado.

5.3.2. Efecto de las características del adsorbente

Las Figuras 5.11, 5.12 y 5.13 presentan las curvas de ruptura obtenidas de las simulaciones 8-11, 12-14 y 15-17 las cuales muestran el efecto de la variación de las propiedades del adsorbente como: radio de partícula, porosidad, y difusividad efectiva, respectivamente.

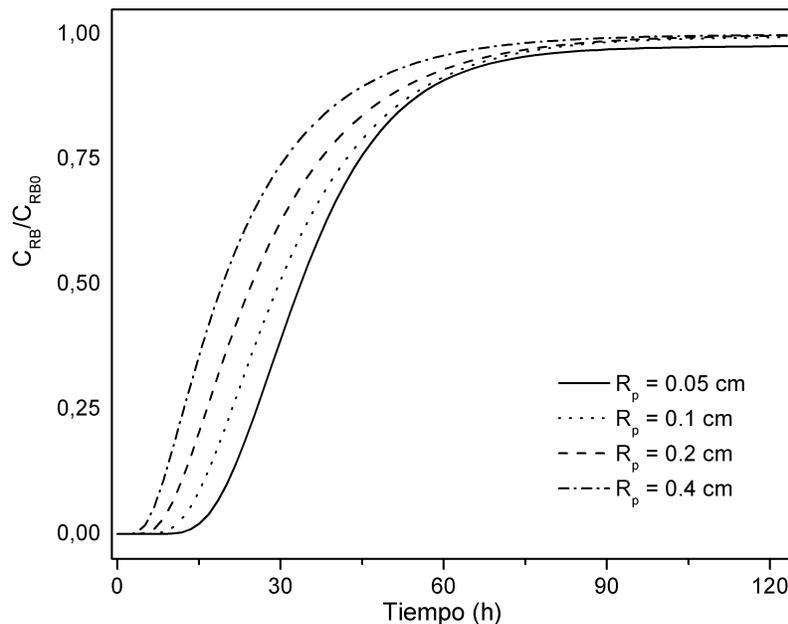


Figura 5.11: Adsorción de Rodamina B en ZN, C_{RB} en la salida del adsorbedor como función del tiempo, para analizar los efectos de la variación del radio de partícula.

En la Figura 5.11 se puede observar que la pendiente de las curvas de ruptura para la adsorción de Rodamina B en ZN aumenta proporcionalmente al incremento del radio de partícula, Se observa un aumento en el tiempo de ruptura de la columna cuando el diámetro de partícula disminuye. El tiempo de retención de Rodamina B en el adsorbedor es mayor cuando disminuye el diámetro promedio de las partículas de ZN, lo cual está asociado al incremento de la masa del adsorbente y por lo tanto del área interfacial del adsorbente, lo que se traduce en el incremento sitios activos para llevar a cabo el proceso de la adsorción.

En la Figura 5.12 se observa que el tiempo de ruptura de la columna aumenta cuando la porosidad del adsorbente disminuye. Una menor porosidad de la partícula se refleja en una mayor cantidad másica por unidad de volumen, incrementando así la densidad de la partícula y, por lo tanto, la capacidad de adsorción de ésta.

En la Figura 5.13 se muestra el resultado de las simulaciones 12-14 en las que se puede apreciar el efecto de la difusividad en el proceso de adsorción. Los coeficientes de difusión

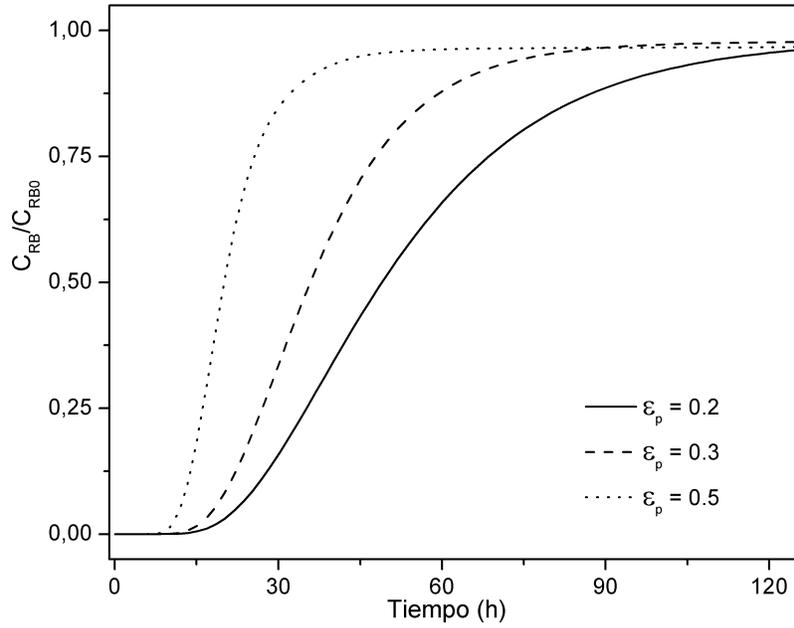


Figura 5.12: Adsorción de Rodamina B en ZN, C_{RB} en la salida del adsorbedor como función del tiempo, para analizar los efectos de la variación de la porosidad del adsorbente.

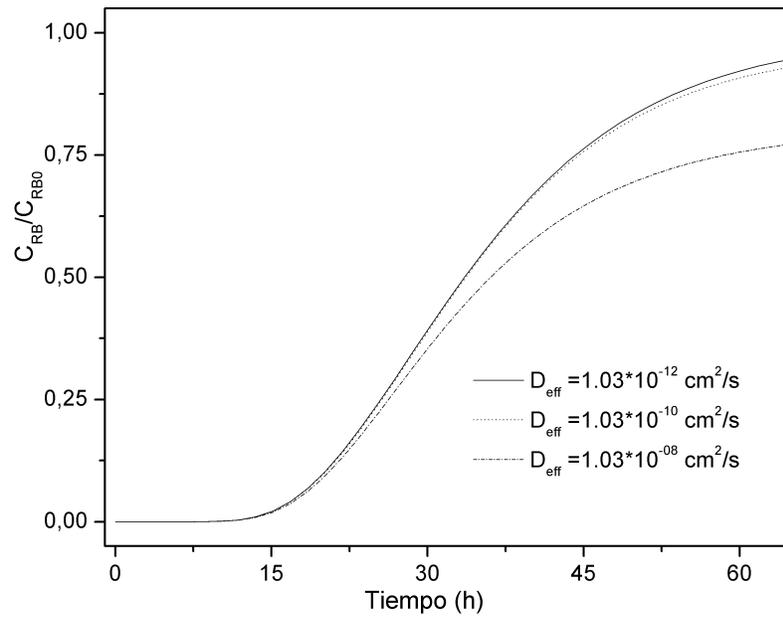


Figura 5.13: Adsorción de Rodamina B en ZN, C_{RB} en la salida del adsorbedor como función del tiempo, para analizar los efectos de la variación de la porosidad del adsorbente.

efectiva estimados para las partículas de ZN con radio promedio de 1 y 2.5 mm, son de $3.88746E^{-11}$ y $1.18746E^{-10}$ cm/s, respectivamente, lo cual no representa una variación significativa, al considerar los errores inherentes al desarrollo experimental y aproximaciones numéricas. De hecho, Para los casos en que los valores de coeficiente de difusividad se encuentran entre $1.18746E^{-10}$ y $1.18746E^{-12}$ cm/s, no existe una diferencia apreciable en el tiempo de ruptura y comportamiento de la columna de adsorción. Sin embargo para sistemas de adsorción en los que la difusión intra-partícula incrementa hasta $1.18746E^{-08}$ cm/s, el fenómeno difusivo no se vuelva controlante, por lo que el incremento en la difusividad, se puede inferir en un incremento en la capacidad de adsorción y por lo tanto un aumento en el tiempo de ruptura de las curvas de adsorción en lechos empacados.

5.3.3. Efecto del flujo volumétrico alimentado

Las Figuras 5.14 y 5.15, presentan las curvas de ruptura obtenidas de las simulaciones 18-22 y 23-25, las cuales muestran el efecto de la variación del flujo de alimentación y la concentración de Rodamina B en la entrada del adsorbedor, respectivamente.

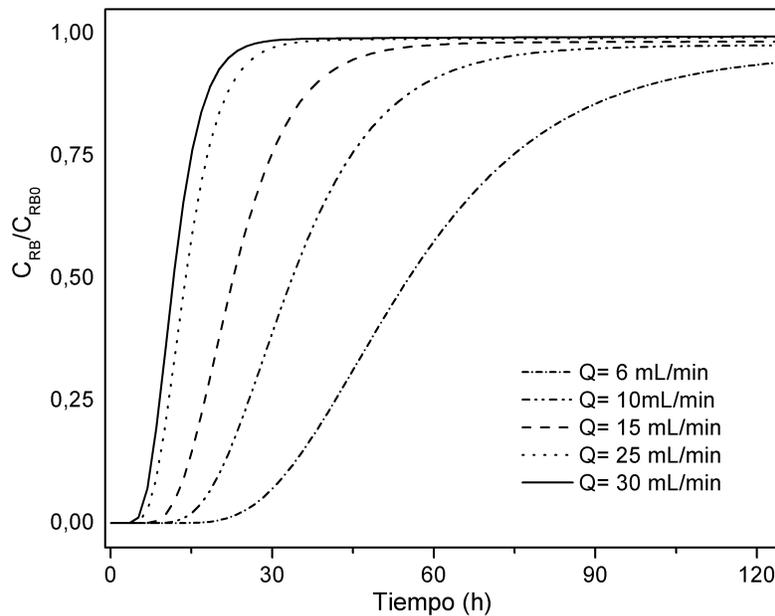


Figura 5.14: Adsorción de Rodamina B en ZN, X_{RB} en la salida del adsorbedor como función del tiempo, para analizar los efectos de la variación del flujo volumétrico.

En la Figura 5.14 se observa un aumento en el tiempo de ruptura al disminuir el flujo de alimentación, como consecuencia del incrementar el tiempo de residencia de Rodamina B en el adsorbedor. En la Figura 5.15 se observa que el tiempo de ruptura de las curvas de

adsorción aumenta conforme disminuye la concentración de Rodamina B a la entrada del lecho. Este efecto nos indica que a concentraciones de Rodamina B altas, la saturación de la columna es más rápida y por lo tanto lo es también el tiempo de ruptura.

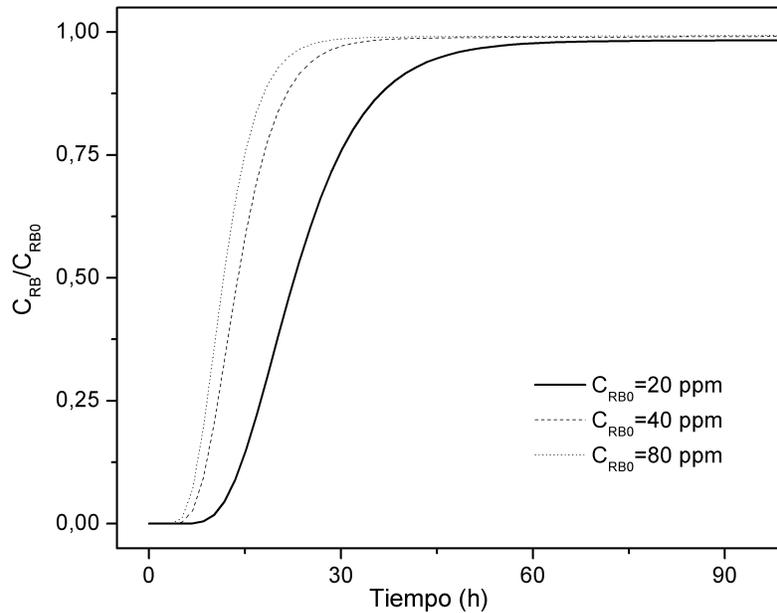


Figura 5.15: Adsorción de Rodamina B en Zn, X_{RB} en la salida del adsorbedor como función del tiempo, para analizar los efectos de la concentración inicial de Rodamina B.

5.3.4. Efecto de la caída de presión en el lecho empacado

En la Tabla 5.7, se presentan los resultados de las evaluaciones de la caída de presión dentro de un adsorbedor de lecho empacado con Zn, para las condiciones de operación simuladas en el estudio de sensibilidad paramétrica del modelo de adsorbedor de lecho empacado, para las cuales la caída de presión tuvo variación notable.

La caída de presión del sistema de adsorción fue evaluada utilizando el modelo de (Ergun, 1952). Donde la caída de presión es función de la longitud del lecho, sin embargo también está afectado por factores como el radio de columna, el radio de la partícula empacada y el flujo de alimentación principalmente. Sin embargo todos los casos de estudio son factibles ya que la caída de presión dentro del adsorbedor de lecho empacado es menor al 10%. Las simulaciones 1 y 4 presentan un incremento significativo en la caída de presión cuando la longitud del lecho empacado aumenta de 50 a 180 cm. Otro incremento importante en la caída de presión se obtiene de los resultados de las simulaciones 8 y 11 que muestran los el efecto de cambiar el radio de la partícula de Zn empacada 0.05 a 0.4 cm de radio

Tabla 5.8: Diseño de simulaciones para describir el comportamiento de un adsorbedor de lecho empacado escala banco.

Simulación #	Lecho	Adsorbente		Flujo	
	L (<i>cm</i>)	R_c (<i>cm</i>)	R_p (<i>cm</i>)	F (<i>cm</i> ³ / <i>s</i>)	ΔP (<i>kPa</i>)
1	50	5	0.05	10	-0.566
2	100	5	0.05	10	-1.132
3	150	5	0.05	10	-1.699
4	180	5	0.05	10	-2.039
5	100	6	0.05	10	-1.133
6	100	5	0.05	10	-1.133
7	100	4	0.05	10	-1.131
8	100	5	0.05	10	-1.452
9	100	5	0.1	10	-1.314
10	100	5	0.2	10	-0.987
11	100	5	0.4	10	-0.954
18	100	5	0.05	06	-1.118
19	100	5	0.05	10	-1.132
20	100	5	0.05	15	-1.145
21	100	5	0.05	20	-1.159
22	100	5	0.05	30	-1.873

promedio. Finalmente la caída de presión está fuertemente afecta por el incremento del flujo de alimentación al incrementar el flujo de 6 a 30 mL/min, lo cual se obtiene de los resultados de las simulaciones 18 y 22.

Capítulo 6

Conclusiones

El proceso de adsorción de la Rodamina B en una zeolita natural se caracterizó en dos etapas. En la primera se llevaron a cabo experimentos de equilibrio de adsorción, experimentos cinéticos intrínsecos de adsorción y experimentos de difusividad en partículas. Las observaciones en estos experimentos se ajustaron con un modelo de la isoterma de adsorción de Langmuir, un modelo cinético siguiendo el formalismo Langmuiriano, y un modelo pseudo-heterogéneo difusión-adsorción, respectivamente. Esta etapa permitió la estimación de los parámetros característicos como lo son la capacidad de máxima de adsorción, constante de afinidad de adsorción, constantes cinéticas de adsorción-desorción y coeficiente de difusividad efectiva para la adsorción de Rodamina B sobre partículas de zeolita natural. Parámetros útiles para evaluar mediante modelado, el comportamiento de la zeolita natural en el proceso de adsorción de Rodamina B en un adsorbedor de lecho empacado. Las conclusiones de esta primera etapa son:

- Las propiedades estructurales de la zeolita natural no son función del diámetro de partícula.
- La aplicación de modelo de isoterma Langmuir, describe adecuadamente el comportamiento de las isotermas de adsorción de Rodamina B sobre una zeolita natural, permitiendo así obtener parámetros de equilibrio de adsorción confiables.
- Los efectos de la resistencia al transporte de masa interpartícula y los efectos de la resistencia al transporte de masa intrapartícula sobre la rapidez de adsorción, son minimizados cuando velocidad de agitación es igual o mayor a 200 rpm y el diámetro de partícula es igual o menor a 0.06 mm, respectivamente.
- El ajuste de los datos cinéticos fue exitoso cuando se utilizó un modelo siguiendo el formalismo Langmuiriano. Se estimaron los parámetros cinéticos para la adsorción de Rodamina B sobre una zeolita natural.

- De acuerdo con el modelo de difusión-adsorción, el paso limitante en la cinética de adsorción de Rodamina B sobre zeolita natural es la difusión intra-partícula.

En la segunda etapa se llevó a cabo un estudio de sensibilidad paramétrica y geométrica del adsorbedor de lecho empacado utilizando un modelo que acopla la cinética de adsorción y los fenómenos de transferencia de masa a nivel del adsorbedor y del adsorbente. Las conclusiones de esta etapa son:

- Para flujos y concentraciones de Rodamina B constantes, el tiempo de ruptura de las columnas de adsorción incrementa proporcionalmente al incremento de la longitud y radio del lecho empacado.
- Para flujos y concentraciones de Rodamina B constantes, el tiempo de ruptura de las columnas de adsorción crece inversamente proporcional al incremento de la porosidad y tamaño de partículas de adsorbente empacadas.
- El sistema de adsorción Rodamina B sobre zeolita natural está limitado por el transporte de masa intra-partícula, lo cual se traduce en la reducción del tiempo de ruptura de la columna de adsorción.
- Para flujos y concentraciones de Rodamina B variables en la corriente de alimentación, el tiempo de ruptura de las columnas de adsorción es función de la cantidad de Rodamina B alimentada al sistema por unidad de tiempo

De acuerdo con las conclusiones derivadas de los resultados obtenidos de este trabajo, es posible plantear algunas recomendaciones que en el futuro pueden enriquecer el trabajo desarrollado. La primera recomendación hace alusión al hecho de que la Rodamina B es una molécula de diámetro relativamente grande comparado con el diámetro de poro de esta zeolita natural. Por lo tanto es necesario evaluar el comportamiento de la zeolita natural como adsorbente de moléculas de menor tamaño. También es necesario evaluar la capacidad de adsorción de Rodamina B de la zeolita natural, al ser modificadas sus características estructurales. La segunda recomendación está fundamentada en el hecho de que la variación de las propiedades estructurales podría tener un efecto significativo tanto en la cinética de adsorción como en la difusión intra-partícula, por lo tanto resulta interesante evaluar mediante modelado, los coeficientes de difusión en los poros y en la superficie de la zeolita natural.

Apéndice A

Correlaciones asociadas al modelo del adsorbedor de lecho empacado

A.1. Coeficiente de transferencia de asa externa

El fenómeno de transferencia de masas por convección desde el seno de una fase líquida hasta la superficie de una partícula, está limitado por el espesor de una película de líquida a través de la cual se produce la transferencia de masa mediante difusión molecular. El espesor de esta película y el coeficiente de transferencia de masa dependen de las condiciones hidrodinámicas y generalmente es expresado de forma adimensional a través del número de Sherwood, Sh , definido como:

$$Sh = \frac{k_L d_p}{D_{AB}} \quad (\text{A.1})$$

Donde D_{AB} es la difusividad de la masa de A que se difunde en el solvente líquido B en cm^2/s , d_p el diámetro de la partícula en cm y k_L es el coeficiente de transferencia de masa externa, en cm/s . Para una partícula esférica rodeada de un fluido estancado, el valor del número de Sherwood tiende a 2 para bajos valores de número de Reynolds. Para valores de número de Reynolds mayores, los efectos son importantes y se describen por la siguiente correlación.

$$Sh = f(Re, Sc) \quad (\text{A.2})$$

Para columnas empacadas con partícula esféricas, la correlación utilizada por Wilson y

Geankoplis en 1966, se expresa por la siguiente ecuación [94]:

$$Sh = \frac{1.09}{\varepsilon_b} Re^{1/3} Sc^{1/3} \quad (\text{A.3})$$

A.2. Porosidad del lecho

Para partículas de geometría regular, los parámetros capaces de modificar la porosidad de un lecho empacado son: la relación diámetro partícula con el diámetro de la columna, el modo de empaquetamiento, la forma, la rugosidad y la distribución del tamaño de partícula. La rugosidad superficial de la partícula y el modo de empaquetamiento se contemplan en un solo factor de empaquetamiento. La relación de las variables que modifican la porosidad de un lecho empacado está dada por la siguiente ecuación.

$$\varepsilon_b = \varepsilon_b^* + 0.35 \exp\left(-0.39 \frac{d_c}{d_p}\right) \quad \frac{d_c}{d_p} > 2 \quad (\text{A.4})$$

Donde ε_b es la porosidad del lecho, ε_b^* es el valor absoluto de la porosidad sensible al modo de empaquetamiento y rugosidad de la partícula, d_c el diámetro de la columna en cm , d_p el diámetro de la partícula en cm . Los valores reportados en la literatura para la porosidad de un lecho empacado están en función de la relación diámetro de partícula con el diámetro de columna, la cual se atribuye a los modos de empaquetamiento, para los cuales se distinguen cuatro principales formas:

- Empaquetamiento muy suelto ($\varepsilon_b^* = 0.44$): Se obtuvo de una desfluidización gradual de un lecho fluidizado o por sedimentación.
- Empaquetamiento suelto ($\varepsilon_b^* = 0.41$): Se obtuvo de dejar caer las esferas en un contenedor como una masa suelta.
- Empaquetamiento de vertido ($\varepsilon_b^* = 0.375 - 0.391$): Se obtuvo de verter esferas en un contenedor.
- Empaquetamiento denso ($\varepsilon_b^* = 0.359 - 0.375$): Se obtuvo vibración o estremecimiento de hacia abajo en lecho empacado.

A.3. Difusividad molecular

La teoría hidrodinámica establece que el coeficiente de difusión de los líquidos se relaciona con la movilidad de las moléculas de soluto; esto es, con la velocidad neta de la molécula

mientras esta se encuentra bajo la influencia de una fuerza motriz unitaria. Las leyes de la hidrodinámica establecen la relación entre fuerza y velocidad (Taty-Costodes y cols., 2005). Una de las ecuaciones desarrolladas a partir de la teoría hidrodinámica es la ecuación de Stokes- Einstein, que cuya forma original puede ser reordenada como:

$$\frac{D_{AB}\mu_b}{T} = f(V) \quad (\text{A.5})$$

En la cual $f(V)$ es una función del volumen del volumen molecular del soluto en difusión. Wilke y Chang propusieron la siguiente correlación para los no electrolitos en una solución diluida.

$$\frac{D_{AB}\mu_b}{T} = \frac{7.4E^{-08} (\Phi_B \Phi M_B)^{1/2}}{V_b^{0.6}} \quad (\text{A.6})$$

Donde D_{AB} es la difusividad de la masa de A que se difunde en el solvente líquido B en cm^2/s , μ_B es la viscosidad de la solución en *centipoises*; T la temperatura absoluta, en K , M_B es el peso molecular del solvente, V_b es el volumen molar del soluto en el punto normal de ebullición, en $cm^3/gmol$ y Φ_B es el parámetro de asociación correspondiente al solvente B.

Apéndice B

Estimación de parámetros

Se sabe que los métodos convencionales de series de algoritmos genéticos tienen un comportamiento pobre con tamaños de población pequeñas debido a que la información procesada es insuficiente lo que hace que converjan antes de obtener un resultado óptimo. Para resolver este tipo de problemas es necesario implementar un método viable para poblaciones pequeñas. Goldberg sugiere que la clave para tener éxito con las poblaciones pequeñas es usar MGA, el cual posee dos ventajas: i) base de población pequeña de cada generación y ii) alcanza las regiones óptimas más rápido que el AG convencional que tiene que ver con una base de población general. Mientras que el tamaño de la población para el algoritmo convencional varía entre 100 y 10000 en el MGA se trabaja con un tamaño de población entre 5 y 50 además de que experimentos numéricos muestran que usando el MGA se puede disminuir el tiempo de cómputo. La implementación del método de *Levenberg-Marquardt* para optimizar el estudio, por lo que en este trabajo la estimación de los parámetros se llevó a cabo por la minimización de la suma ponderada de los cuadrados de los residuos entre un valor calculado y un valor de referencia cualquiera.

$$\sum_j^{n_{resp}} \sum_k^{n_{resp}} W_{jk} \sum_{i=1}^{n_{exp}} (y_{ij} - \hat{y}_{ji}) (y_{ik} - \hat{y}_{ik}) \xrightarrow{\beta_1, \beta_1, \beta_2, \dots, \beta_n} \min \quad (\text{B.1})$$

Donde $FWSS(\beta)$ es la función objetivo a minimizar, β es el vector de parámetros óptimos, n_{exp} es el número de experimentos independientes, n_{resp} es el número de respuestas, y_{ij} y y_{ik} son el j y k experimento o respuesta esperada en la i observación respectivamente \hat{y}_{ji} y \hat{y}_{ik} son las respuestas j y k calculadas para la observación i respectivamente y finalmente w_{jk} es el peso del factor de la respuesta k en el experimento j . Un grupo de pruebas comúnmente usadas es la prueba F, la prueba t de estimaciones individuales y límites de confianza para las estimaciones se implementaron para la evaluación de los resultados. La prueba F es utilizada para determinar la significancia global de la regresión. La suma de los cuadrados de la regresión y la suma del residual dividido por su respectivo grado de libertad

se utilizan para obtener el valor F:

$$F - value = \frac{\sum_j^{n_{resp}} \sum_k^{n_{resp}} W_{jk} \sum_{i=1}^{n_{resp}} (y_{ik} - \hat{y}_{ik}) / n_{par}}{\sum_j^{n_{resp}} \sum_k^{n_{resp}} W_{jk} \sum_{i=1}^{n_{resp}} (y_{ij} - \hat{y}_{ji}) (y_{ik} - \hat{y}_{ik}) / (n_{exp} n_{resp} - n_{par})} \quad (B.2)$$

La regresión es considerada significativa si el valor es mayor que el tabulado a un valor dado de la distribución F, por ejemplo, $F_{tab}((n_{par} n_{exp} - n_{resp}, 1 - \alpha))$. La prueba t es usada para evaluar la significancia individual de los parámetros estimados del modelo. Cada parámetro se comprueba frente a un valor t de referencia:

$$t - value = \frac{|\beta_i - \beta_{iref}|}{\sqrt{(V(\beta_i)_{ii})}} \quad (B.3)$$

Donde J_i es la matriz de Jacobianos de la respuesta y j con respecto al parámetro β_i :

$$j_i = \left[\frac{\partial y_j(\beta)}{\partial \beta} \right] \quad (B.4)$$

El resultado obtenido se compara con el valor t tabulado obtenido para $n_{exp} n_{resp} - n_{par}$ grados de libertad y una probabilidad de $1 - \alpha$. La elección de la probabilidad es de 95% por lo que $\alpha = 0.05$. Otra prueba estadística práctica equivalente a la prueba t , es dada por el intervalo de confianza de los parámetros estimados. Este intervalo delimita el rango en el cual el valor óptimo de β_i se encuentra en un nivel de probabilidad seleccionado de $1 - \alpha$. Los intervalos de confianza son simétricos con respecto al punto óptimo estimado para β_i y son calculados por la siguiente relación:

$$\beta_i - (t - value)(n_{exp} n_{resp} - n_{par}, 1 - \alpha/2) \sqrt{V(\beta_i)_{ii}} \leq \beta_i \quad (B.5)$$

$$\beta_i \leq +(t - value)(n_{exp} n_{resp} - n_{par}, 1 - \alpha/2) \sqrt{V(\beta_i)_{ii}} \quad (B.6)$$

La correlación entre pares de parámetros estimados es también calculada vía una correlación de coeficientes lineal. Estos son calculados con la siguiente ecuación:

$$\rho_{ij} = \frac{(V(\beta_i)_{ii})}{\sqrt{(V(\beta_i)_{ii}) (V(\beta_j)_{jj})}} \quad (B.7)$$

Para valores absolutos de ρ_{ij} cercanos a 1 ocurre una fuerte relación entre los parámetros estimados i y j .

Apéndice C

Método de colocación ortogonal

El método de colocación ortogonal es un procedimiento para la solución de Ecuaciones Diferenciales Parciales (*EDP*), desarrollado por *Villadsen&Stewart* en 1967, es presentado detalladamente por (Finlayson, 1980). El cual se basa en la aproximación de una función compleja utilizando otras funciones más simples. Las funciones de aproximación más comunes son los polinomios, sin embargo también se pueden ser utilizadas funciones trigonométricas, exponenciales y racionales. La colocación ortogonal, es un caso especial del método de Residuos Ponderados, donde la solución se expande en una serie de funciones conocidas con coeficientes desconocidos, como se muestra a continuación:

$$Y(u) \approx Y_N(u) = Y_0(u) + \sum_j^{n_{resp}} a_j Y_j(u) \quad (C.1)$$

En esta expresión, $Y_j(u)$ son las funciones de posición conocidas, por simplicidad estas funciones son polinomios elegidos de tal forma que satisfacen las condiciones de frontera, mientras que los coeficientes $\{a_i\}$ son determinados de tal forma que satisfagan las ecuaciones diferenciales. El método requiere que la ecuación diferencial sea cero en los puntos de colocación y cuando las funciones son sustituidas en la ecuación diferencial, se obtiene el residuo.

Para la solución exacta $Y(u)$, el residuo puede ser cero en todo el dominio de la posición $0 \leq u \leq 1$. Para una solución aproximada $Y_N(u)$, el residuo es cero únicamente en los puntos de colocación, esta condición determina los coeficientes de las funciones. El método presenta dos casos particulares, el primero se da cuando en el dominio $0 \leq u \leq 1$, exactamente en $u = 0$ el sistema es simétrico, el segundo caso se da cuando en el mismo dominio $0 \leq u \leq 1$, el sistema no es simétrico.

C.1. Colocación Ortogonal para sistemas simétricos

La solución de muchos problemas en ingeniería, pueden ser solucionados mediante el uso de funciones simétricas, lo que quiere decir que la solución de considera únicamente de las potencias pares de r y las potencias impares son excluidas. Al incluir esta información para la elección de la función, se construyen polinomios que son función de r^2 , por lo que al expandir la función, se expresas de la siguiente forma:

$$Y(r^2) \approx Y_N(r^2) = Y(1) + (1 - r^2) \sum_{j=1}^N a_j P_j(r^2) \quad (\text{C.2})$$

En donde N es el número de puntos interiores de colocación o raíces de polinomios ortogonales $P_N(r^2)$. Los polinomios $P_N(r^2)$ por lo general son de tipo Jacobi, los cuales por naturaleza satisfacen la condición de ortogonalidad, la cual es representa como:

$$\int_0^1 W(r^2) P_k(r^2) P_M(r^2) r^{\alpha-1} dr = 0 \quad (\text{C.3})$$

Para $k \leq N - 1$

Dónde: $a = 1, 2, 3$ para placa, cilindro y esfera respectivamente, $W(r^2)$ es la función de peso específica para cada polinomio de Jacobi, la cual está definida como:

$$W(r^2) = (r^2)^\beta (1 - r^2)^\alpha \quad (\text{C.4})$$

Para la cual $P_N(r^2) = P_N^{\alpha, \beta}(r^2)$, donde α y β son parámetros característicos de los polinomios de Jacobi. Villadsen y Stewart [34] muestran que la ecuación para $Y(r^2)$ puede ser simplificada a la forma:

$$Y(r^2) = \sum_{j=1}^N b_j P_{j-1}(r^2) \quad (\text{C.5})$$

La cual se puede representar como:

$$Y(r^2) = \sum_{j=1}^{N+1} d_j X^{2j-2} \quad (\text{C.6})$$

Al obtener la primera y segunda derivada de la ecuación de $Y(r^2)$, y reordenando estas expresiones en forma matricial, la función de Y se representa como:

$$\frac{dY}{dr} = \sum_{j=1}^{N+1} A_{i,j} Y_j \quad (\text{C.7})$$

$$\frac{d^2Y}{dr^2} = \sum_{j=1}^{N+1} B_{i,j} Y_j \quad (\text{C.8})$$

Para $i = 1, \dots, N$; es el número de puntos interiores de colocación.

C.2. Colocación Ortogonal para sistemas no simétricos

En el caso en que los sistemas no son simétricos, la solución también se expande en polinomios ortogonales, sin embargo debemos tener en cuenta un primer término que satisfaga las condiciones de frontera, seguido por una serie de términos de coeficientes desconocidos, con cada término satisfaciendo las condiciones de frontera.

$$Y(z) \approx Y_N(z) = z + z(1-z) \sum_{j=1}^N a_j P_j(z) \quad (\text{C.9})$$

En donde N es el número de puntos interiores de colocación, que deben satisfacer la condición de ortogonalidad, expresada como:

$$\int_0^1 W(r^2) P_k(z) P_N(z) dz = 0 \quad (\text{C.10})$$

Para $k \leq N - 1$

Para este caso, Villadsen y Stewart muestran que la función $Y(z)$ puede ser simplificada a la forma:

$$Y(z) = \sum_{j=1}^{N+2} d_j X^{j-1} \quad (\text{C.11})$$

Al obtener la primera y segunda derivada de la función $Y(z)$, y reordenando estas expresiones en forma matricial, la función Y se representa como:

$$\frac{dY}{dr} = \sum_{j=2}^{N+1} A_{i,j} Y_j \quad (\text{C.12})$$

$$\frac{d^2Y}{dr^2} = \sum_{j=2}^{N+1} B_{i,j} Y_j \quad (\text{C.13})$$

Para $i = 1, \dots, N$; es el número de puntos de colocación.

Tanto para el caso simétrico como para el caso no simétrico, las matrices A y B son calculadas con el programa reportado por Villadsen y Michelsen. Lo anterior permite aproximar a una ecuación diferencial en un sistema de ecuaciones algebraicas lineales (o no lineales), cuyas incógnitas serán las soluciones en cada punto de colocación.

Referencias

- Abu-Lail, L., Bergendahl, J. A., y Thompson, R. W. (2010). Adsorption of methyl tertiary butyl ether on granular zeolites: batch and column studies. *Journal of Hazardous Materials*, 178, 363-369.
- Ahmaruzzaman, M. (2008). Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: a review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 143, 48-67.
- Allen, S. J., Gan, Q., Matthews, R., y Johnson, P. A. (2005). Kinetic modeling of the adsorption of basic dyes by kudzu. *Journal of Colloid and Interface Science*, 286, 101-109.
- Al-Qodah, Z. (2000). Adsorption of dyes using shale oilash. *Water Research*, 34(17), 4295-4303.
- Aribike, D. S., y Olafadehan, O. A. (2008). Modeling of fixed bed adsorption of phenols on granular activated carbon. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 42(3), 257-263.
- Armagan, B., Ozdemir, O., Turan, M., y Celik, M. S. (2003). The removal of reactive azo dyes by natural and modified zeolites. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 78, 725-732.
- Bird, R. B., Stewart, W. E., y Lightfoot, E. N. (1960). *Transport phenomena* (Wiley, Ed.). New York.
- Bogdanov, B., Georgiev, D., Angelova, K., y Yaneva, K. (2009). Natural zeolites: clinoptilolite review. *Natural & Mathematical Science*, 4, 6-11.
- Buser, H.-R., Balmer, M. E., Schmid, P., y Kohler, M. (2006). Plants, occurrence of uv filters 4-methylbenzylidene camphor and octocrylene in fish from various swiss rivers with inputs from wastewater treatment. *Environmental Science and Technology*, 40(5), 1427-1431.
- Chahbani, M. H., y Tondeur, D. (2000). Mass transfer kinetics in pressure swing adsorption. *Separation and Purification Technology*, 20, 185-196.
- Chen, S., Zhang, J., Zhang, C., Yue, Q., y Li, Y. L. C. (2010). Equilibrium and kinetic studies of methyl orange and methyl violet adsorption on activated carbon derived from phragmites australis. *Desalination*, 252, 149-156.
- Chen, W.-D., Dong, X.-Y., y Sun, Y. (2002). A nalysis of diffusion models for protein adsorption to porous anion-exchange adsorbent. *Journal of Chromatography*, 962, 29-40.

- Choong, T. S., Wong, T., Chuah, T., y Idris, A. (2006). Film-pore-concentration-dependent surface diffusion model for the adsorption of dye onto palm kernel shell activated carbon. *Journal of Colloid and Interface Science*.
- Chunfeng, W., Jiansheng, L., Lianjun, W., y Jiajia, S. X. H. (2009). Adsorption of dye from wastewater by zeolites synthesized from fly ash: kinetic and equilibrium studies. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 17, 513-521.
- Dhar, H., Conway, B. E., y M.Joshi, K. (1973). Form of adsorption isotherms for substitutional adsorption of molecules of different sizes. *Electrochimical*, 18, 789.
- Diao, G., Chen, M., Shang, T., y Fang, W. (2010). Study on adsorption and desorption properties of the starch grafted p-tert-butyl-calix[n]arene for butyl rhodamine b solution. *Journal of Hazardous Materials*, 1-29.
- Ergun, S. (1952). Fluid flow through packed columns. *Chemical Engineering Progress*, 48, 89-95.
- Finlayson, B. (1980). *Nonlinear analysis in chemical engineering* (McGraw-Hill, Ed.). New York.
- Foo, K., y Hameed, B. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems: review. *Chemical Engineering Journal*, 156, 2-10.
- Furuya, E., Miura, H. C. M. Y., Yokumura, H., Tajima, S., Yamashita, S., y K.E., N. (1996). Intraparticle mass transport mechanism in activated carbon adsorption of phenols. *Environmental Engineering*, 122, 909-916.
- Grchev, T., Cvetkovska, M., Stafilov, T., y Schultze, J. W. (1991). Adsorption of polyacrylamide on gold and iron from acidic aqueous solutions. *Electrochimical*, 136, 13-15.
- Gregorio, C. (2006). Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. *Bio-resource Technology*, 97, 1061-1085.
- Gupta, A., Lata, H., Mor, S., y Garg, V. (2008). Removal of a dye from simulated wastewater by adsorption using treated parthenium biomass. *Journal Hazardous Materials*, 153, 213-220.
- Gupta., S., y Babu, B. (2005). Modeling and simulation of fixed bed adsorption column: effect of operating variables. *Water Research*.
- Gupta, V. K., Suhas, Ali, I., y Saini, V. K. (2004). Removal of rhodamine b, fast green, and methylene blue from wastewater using red mud, an aluminum industry waste. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43, 1740-1747.
- Hana, R., Zhang, J., Han, P., Wang, Y., Zhao, Z., y Tang, M. (2009). Study of equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters about methylene blue adsorption onto natural zeolite. *Chemical Engineering Journal*, 145, 496-504.
- Hernandez, M. A. (2000). Adsorption characteristics of natural erionite, clinoptilolite and mordenite zeolites from Mexico. *Adsorption*, 6, 33-45.
- Hernandez, M. A., Rojas, F., Corona, L., y Lara, V. H. (2005). Evaluacion de la porosidad de zeolitas naturales por medio de curvas diferenciales de adsorcion. *Rev. Int. Contam. Ambient.*, 2, 71-81.
- Ho, Y. S., y Mckay, G. (1998). Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood. *Trans IChemE*, 76, 183-190.

- Hsiao-Kuo, y Hsuen. (2003). Shorter communication approximate formulas for nonlinear diffusion and adsorption of a spherical particle. *Chemical Engineering Science*, 58.
- Islas, H. J. (1998). *Modelamiento matematico de los procesos de transferencia de momento, calor y masa en medios porosos*. Tesis Doctoral no publicada, UAM- Iztapalapa.
- Jumasiah, A. A., Chuah, T., Gimbon, J., y I., C. (2005). Adsorption of basic dye onto palm kernel shell activated carbon: sorption equilibrium and kinetics studies. *Desalination*, 186, 57-64.
- Karadag, D., Akgul, E., Tok, S., Erturk, F., Kaya, M. A., y Turan, M. (2007). Basic and reactive dye removal using natural and modified zeolites. *Journal Chemical Engineering*, 54, 2436-2441.
- Komiyama, H., y Smith, J. M. (1974). Surface diffusion in liquid-filled pores. *AIChE*, 20, 1117.
- Kwon, H.-H., Lee, S.-A., Choo, K.-H., Lee, C.-H., Lee, H.-I., Hyeon, T., y Choi, W. (2006). Use of ultrafiltration membranes for the separation of tio₂ photocatalysts in drinking water treatment. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40, 1712-1719.
- Lagergren, S. (1898). About the theory of so-called adsorption of soluble substances, *kungliga svenska vetenskapsakademiens. Handlingar*, 24, 1-39.
- Lapidus, L., y J.H., S. (1971). *Numerical solution of ordinary differential equations* (A. Press, Ed.). New York.
- Li, F., Yuasa, A., Ebie, K., y Yoshihiro, A. (2003). Microcolumn test and model analysis of activated carbon adsorption of dissolved organic matter after pre-coagulation: effects of pH and pore size distribution. *Journal of Colloid and Interface Science*, 262, 331-341.
- Li, L., Liu, S., y Zhu, T. (2010). Application of activated carbon derived from scrap tires for adsorption of rhodamine b. *Journal Environmental Science*, 22, 1273-1280.
- Li, Z., y Yang, R. T. (1999). Concentration profile for linear driving force model for diffusion in a particle. *AIChE*, 45(1), 195-200.
- Lorenc-Grabowska, E., y Gryglewicz., G. (2007). Adsorption characteristics of congo red on coal-based mesoporous activated carbon. *Dyes and Pigments*, 74, 34-40.
- L. Qada, E. N. E., Allen, S. J., y Walker, G. M. (2006). 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.
- Lv, L., Zhang, Y., Wang, K., Ray, A. K., y Zhao, X. (2008). Modeling of the adsorption breakthrough behaviors of pb in a fixed bed of ets-10 adsorbent. *Journal of Colloid and Interface Science*, 325(325), 57-63.
- Malherbe, R., y Gurabo, R. (s.f.). Applications of natural zeolitas in pollution abatement and industry. *Turabo University*, 1, 495-522.
- Mane, V. S., Mall, I. D., y Srivastava, V. C. (2007). Kinetic and equilibrium isotherm studies for the adsorptive removal of brilliant green dye from aqueous solution by rice husk ash. *Journal of Environmental Management*, 84, 390-400.
- Mangun, C. L., Braatz, R. D., Economy, J., y Hall, A. J. (1999). Fixed bed adsorption of acetone and ammonia onto oxidized activated carbon fibers. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 38(9), 3499-3504.

- Markovska, V., Meshko, L., y Noveski, V. (2001). Adsorption of basic dyes in a fixed bed column. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 18, 190-195.
- Mohsen, S., Shohreh, F., y Al, V. (2009). Mathematical modeling of single and multi-component adsorption fixed beds to rigorously predict the mass transfer zone and breakthrough curves. *Iran Journal Chemical Engineering*, 28, 3.
- Motoyuki, S., y Kunitaro, K. (1974). Batch measurement of adsorption rate in an agitated tank. *Chemical Engineering of Japan*, 350.
- Mui, E. L., Cheung, W., Valix, M., y McKay, G. (2010). Dye adsorption onto activated carbons from tyre rubber waste using surface coverage analysis. *Journal of Colloid and Interface Science*, 347, 290-300.
- Nakatsuka, S., Nakate, I., y Miyano, T. (1996). Membranes, drinking watertreatment by using ultrafiltration hollow fiber. *Desalination*, 106(1-3), 55-61.
- Panagiotis. (2011). Application of natural zeolites in environmental remediation: a short review. *Microporous and Mesoporous Materials*, 144, 15-18.
- Park, I.-S. (2002). Numerical analysis of fixed bed adsorption kinetics using orthogonal collocation. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 19(6), 1001-1006.
- Perego, C., y Peratello, S. (1999). Experimental methods in catalytic kinetics. *Catalysis Today*, 52, 133-145.
- Ralph, T. Y. (2003). Adsorbents: fundamentals and applications. *John Wiley*, 425.
- Ramamurthy, V., Sanderson, D. R., y Eaton, D. F. (1993). Control of dye assembly within zeolites: role of water. *J. Am. Chem. SOC.*, 115, 10438-10439.
- Ramos, R. L. (1985). Model simulation and analysis of surface diffusion of liquids in porous solids. *Chemical Engineering Science*, 40, 799-807.
- Reckhow, D. A., y Langlais, B. (1991). *Ozone in water treatment*.
- Roininen, J. (2010). Process equipment modeling using the moment method. *Chemical Engineering Report Series*.
- Rosenberger, S., Kruger, U., Witzig, R., Manz, W., Szewzyk, U., y M.Kraume. (2002). Performance of a bioreactor with submerged membranes for aerobic treatment of municipal waste water. *Water Research*, 36, 413-420.
- Sabio, E., Zamora, F., Ganan, J., Gonzalez-Garcia, C. M., y Gonzalez., J. F. (2006). Adsorption of p-nitrophenol on activated carbon fixed-bed. *Water Research*, 40, 3053-3060.
- Scideman, L., Marinas, B. J., y Snoeyink, V. L. (2006). Three-component competitive adsorption model for fixed-bed and moving-bed granular activated carbon adsorbers. part i. model development. *Environmental Science and Thechnology*, 40, 6805-6811.
- Scott, y Fogler, H. (2008). *Elementos de ingenieria de las reacciones quimicas* (P. Hall, Ed.). Mexico.
- Selcan, K., Sismanoglu, T., y Kismir, Y. (2010). Single and binary adsorption of reactive dyes from aqueous solutions onto clinoptilolite. *Journal of Hazardous Materials*, 184, 164-169.
- Serarols, J., Pocha, J., Llop, M., y Villaescusa, I. (1999). Determination of the effective diffusion coefficient for gold(iii) on a macroporous resin xad-2 impregnated with triisobutyl phosphine sulfide. *Reactive & Functional Polymers*, 41, 27-35.

- Sevim, A. M., Hojiyev, R., Gul, A., y Celik, M. S. (2011). An investigation of the kinetics and thermodynamics of the adsorption of a cationic cobalt porphyrine onto sepiolite. *Dyes and Pigments*, 88, 25-38.
- Shaobin, P., y Yuelian, W. (2010). Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*, 156, 11-24.
- Sheha, R., y Metwally, E. (2007). Equilibrium isotherm modeling of cesium adsorption onto magnetic materials. *Journal of Hazardous Materials*, 143, 354-361.
- Slejko, F. L. (1985). *A step-step approach to process evaluation and application*. New York and Basel.
- Spellman, F. R. (2008). *Handbook of water and wastewater treatment plant operations* (C. Press, Ed.).
- Stewart, W. (1995). *Parameter estimation for multiresponse data*.
- Stoeckli, F., y Centeno, T. A. (2012). Pore size distribution and capacitance in microporous carbons. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14, 11589-11591.
- Subramanyam, B., y Ashutosh, D. (2009). Study of the adsorption of phenol by two soils based on kinetic and isotherm modeling analyses. *Desalination*, 249, 914-921.
- Sulaymon, A. H., Alhayali, K. W., y Ahmed, A. W. (2010). Diffusion kinetics of furfural adsorption onto activated carbon. *Iraqi Journal of Chemical and Petroleum Engineering*, 11(1), 21-27.
- Sze, M. F. F., y McKay, G. (2010). An adsorption diffusion model for removal of para-chlorophenol by activated carbon derived from bituminous coal. *Environmental Pollution*, 158, 1669-1674.
- Taty-Costodes, V., Porte, C., y Fauduet, H. Y. (2005). Removal of lead(ii) ions from synthetic and real effluents using immobilized pinus sylvestris sawdust: adsorption on a fixed bed column. *Journal of Hazardous Materials*, B123, 135-144.
- Velu, S., Ma., X., y Song, C. (2003). Selective adsorption for removing sulfur from jet fuel over zeolite-based adsorbents. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42, 5293-5304.
- Vimonses, V., Lei, S., Jina, B., Chow, C. W., y Saint, C. (2009). Kinetic study and equilibrium isotherm analysis of congo red adsorption by clay materials. *Chemical Engineering Journal*, 148, 354-364.
- Wang, L., Zhang, J., Zhao, R., Li, C., Li, Y., y Zhang, C. (2010). Adsorption of basic dyes on activated carbon prepared from polygonum orientale linn: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Desalination*, 254, 68-74.
- Weber, W. (1972). *Physiochemical processes for water quality control* (Wiley, Ed.).
- W.M., A., Barford, J. P., y McKay, G. (2010). A comparative study on the kinetics and mechanisms of removal of reactive black 5 by adsorption onto activated carbons and bone char. *Chemical Engineering Journal*, 157, 434-442.
- Wu, C.-H. (2007). Adsorption of reactive dye onto carbon nanotubes: equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Journal of Hazardous Materials*, 144, 93-100.
- Yuelian, P., y Wanga, S. (2010). Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*, 156, 11-24.

Zhang, Z., Zhang, Z., Fernandez, Y., Menendez, J., Niu, H., Peng, J., ... Guo, S. (2010). Adsorption isotherms and kinetics of methylene blue on a low-cost adsorbent recovered from a spent catalyst of vinyl acetate synthesis. *Applied Surface Science*, 256, 2569-2576.



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE EXAMEN DE GRADO

No. 00086

Matrícula: 210383240

ESTUDIO CINETICO Y DE TRANSPORTE DE MASA DE LA ADSORCION DE RODAMINA B EN UN LECHO EMPACADO CON PARTICULAS DE ZEOLITA NATURAL.

En México, D.F., se presentaron a las 12:00 horas del día 3 del mes de mayo del año 2013 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DR. RICHARD STEVE RUIZ MARTINEZ
DRA. MIRIAM NOEMI MORENO MONTIEL
DR. CARLOS MARTINEZ VERA




GREGORIO GUZMAN GONZALEZ
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:

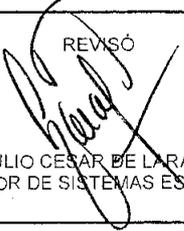
MAESTRO EN CIENCIAS (INGENIERIA QUIMICA)

DE: GREGORIO GUZMAN GONZALEZ

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



LIC. JULIO CESAR DE LARA ISASSI
DIRECTOR DE SISTEMAS ESCOLARES

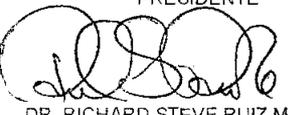
Acto continuo, el presidente del jurado comunicó al interesado el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI



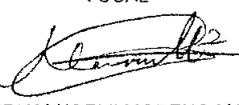
DR. JOSÉ ANTONIO DE LOS REYES
HEREDIA

PRESIDENTE



DR. RICHARD STEVE RUIZ MARTINEZ

VOCAL



DRA. MIRIAM NOEMI MORENO MONTIEL

SECRETARIO



DR. CARLOS MARTINEZ VERA