

# **TRABAJO ESPECIAL DE GRADO**

## **MEJORAMIENTO DE LA EFICIENCIA DE UN LECHO FIJO DE ADSORCIÓN CON LIGNINA A ESCALA PILOTO**

Presentado ante la Ilustre  
Universidad Central de Venezuela  
Por los Brs. Gómez B. Keino A.  
Vargas Z. Gladys E  
Para optar al Título de  
Ingeniero Químico

Caracas, 2009

# **TRABAJO ESPECIAL DE GRADO**

## **MEJORAMIENTO DE LA EFICIENCIA DE UN LECHO FIJO DE ADSORCIÓN CON LIGNINA A ESCALA PILOTO**

TUTOR ACADÉMICO: Prof. Alejandra Meza.

Prof. Narciso Pérez.

Presentado ante la Ilustre  
Universidad Central de Venezuela  
Por los Brs. Gómez B. Keino A.  
Vargas Z. Gladys E  
Para optar al Título de  
Ingeniero Químico

Caracas, 2009

Caracas, Diciembre de 2009

Los Abajo firmantes, miembros de jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por los Bachilleres Gómez B; Keino A y Vargas Z; Gladys E; titulado:

**“Mejoramiento de la eficiencia de un lecho fijo de adsorción con lignina a escala piloto”**

Consideran que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudios conducente al Título de Ingeniero Químico, y sin que ello signifique que se hacen solidarios con las ideas expuestas por los autores, lo declaran APROBADO.

Profesora Mary Luz Alonso  
Jurado

Profesor Andrés Rosales  
Jurado



Profesor Narciso Pérez  
Tutor Académico

Profesora Alejandra Meza  
Tutor Académico

---

## DEDICATORIA.

*Después de largos años de luchar por alcanzar este sueño, hoy se convierte en una realidad, es en este momento es en el que pienso que los triunfos y los tropiezos valieron la pena.*

*Es por eso que el éxito de esta meta se las dedico a mis padres **Pedro** y **Eva** a mi hermano **Pedro Luis** a mi abuela **Gladys** y a mi hija **Isabella**. Cada uno a su manera es merecedor de este título tanto como yo, por darme la vida, por apoyarme incondicionalmente y simplemente por ser un motivo más para lograr la culminación de esta carrera.*

***Gladys Vargas***

*En la vida existe un cúmulo de sueños y a través que vamos creciendo como personas, esos sueños se van transformando en metas. Pero en el largo viaje que recorrí para alcanzar el éxito de ésta meta, me di cuenta que no estaba solo: habían 3 personas que siempre estuvieron a mi lado, y por ello le dedico este gran logro a mis padres **Maritza** y **César** y mi abuela **Gregoria**.*

***Keino Gómez***

---

## AGRADECIMIENTOS

*Primeramente a Dios y a la Virgen del Carmen por estar siempre para mí, ser mi fortaleza espiritual y mi refugio en los momentos de mayor vicisitud.*

*A mis padres Eva y Pedro por darme la vida, el apoyo incondicional, por creer siempre en mí y enseñarme que todo lo que nos proponemos es posible alcanzarlo si realmente lo deseamos.*

*A la ilustre, Universidad Central de Venezuela, donde viví los mejores años de mi vida, crecí como persona y forme las bases para ser profesional.*

*A la Universidad Simón Bolívar, por abrirme sus puertas y permitirme formar parte de ella durante los meses que se realizó este trabajo.*

*A mis tutores Alejandra Meza y Narciso Pérez, por creer, confiar y brindarme la oportunidad para llevar a cabo este trabajo, que me deja una gran y satisfactoria experiencia.*

*Al profesor Huberto Kum quien desde siempre me brindó un apoyo sincero y me alentó con sus palabras llenas de mucha sabiduría y optimismo.*

*A todos los miembros de mi familia, quienes de una u otra forma estuvieron pendientes de mi progreso, me apoyaron, me dieron su aliento y fortaleza. Especialmente mi hermano Pedro Luis, mi abuela Gladys, mis tíos Barbará, Giacomo, Reina, Carmen y a mi hija Isabella Andrea, mi pequeño gran motor, la motivación y el impulso de día a día para no desfallecer.*

*A las personas que sin importar el tiempo y la distancia me apoyaron, escucharon y siempre estuvieron ahí, mis amigos y compañeros, Carmen Uban, José Sulbaran, Lisbeth Velásquez, David Cepeda, Jhann Carrillo, Augusto Zapata, Adriana Hernández y Eleazar Castillo.*

***Gladys Vargas***

---

*Ante todo a Dios, por brindarme todas las oportunidades que me ofrece en cada momento y darme fuerzas en los momentos más difíciles.*

*A mis padres por haberme dado todo el apoyo y por el hecho de que puedo contar con ellos en cualquier momento de mi vida, su motivación es absolutamente grande!*

*A la Universidad Central de Venezuela, por haberme dado la oportunidad de optar y culminar la carrera universitaria y a la vez por ser mi segundo hogar durante estos últimos años.*

*A la Universidad Simón Bolívar, por darme la oportunidad de desarrollar los experimentos en el laboratorio de Carbón y Residuales como en el laboratorio de Química Ambiental.*

*A los profesores Narciso y Alejandra, por ser unos excelentes tutores manifestando todo el apoyo, confianza y dedicación para la consecución de este Trabajo Especial de Grado y por haberme brindado la oportunidad de generar una excelente investigación.*

*A mis hermanos y a toda mi familia, porque cada uno me han brindado en el momento requerido, apoyo, formando un castillo por cada granito arena que han aportado.*

*A mis amigos: María Covis, Marianis Urbina, Vanessa Padrino, José Tomás García, Salvatore Valentino, Jaime Hernández, Hermary, Yara, Leudith, David, Valedith, Karlha, Bárbara, La Chiqui, Zenaida, Marbelys, Engels y Estefanía por enseñarme el valor de la verdadera amistad dentro como fuera del recinto universitario.*

*A todas aquellas personas que han formado parte de ese viaje que es la vida y que de una u otra forma me han brindado el más sincero apoyo durante mi carrera universitaria.*

**Keino Gómez**

---

**Gómez B. Keino A.**

**Vargas Z. Gladys E**

**MEJORAMIENTO DE LA EFICIENCIA DE UN LECHO FIJO DE  
ADSORCIÓN CON LIGNINA A ESCALA PILOTO**

**Tutores Académicos: Prof. Alejandra Meza. Prof. Narciso Pérez.**

**Tesis. Caracas, U.C.V. Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Química.**

**Año 2009, 100p.**

**Palabras Claves:** Adsorción, columnas de lecho fijo, material lignocelulósico, planta piloto.

**Resumen**

Las plantas a escala piloto permiten conocer el comportamiento dinámico y las variables operacionales de los procesos para los cuales son diseñadas y elaboradas, de esta manera se garantizan la factibilidad técnica de los procesos a gran escala. En este sentido el objetivo principal de este trabajo es establecer y evaluar las alternativas que permiten aumentar la eficiencia del proceso de adsorción en la columna de lecho fijo en la planta a escala piloto. Para el mejoramiento de la columna de lecho fijo de adsorción a escala piloto, se realizó el estudio empleando soluciones de azul de metileno y material lignocelulósico, partiendo de estos insumos se evaluó el efecto del tamaño de partícula, así como el efecto del tiempo de retención sobre la capacidad de adsorción de materiales lignocelulósicos. El uso de conceptos tales como la zona de transferencia de masa (MTZ), la longitud de lecho no usado (LUB) y el coeficiente global de transferencia de masa, permitieron la evaluación de la eficiencia para cada estudio realizado. Los resultados obtenidos arrojan que para la columna de la planta a escala piloto, existe un comportamiento eficiente cuando se cumple una relación de diámetro de columna entre diámetro de partícula de material lignocelulósico igual a 25, que con dicha relación la columna usa eficientemente un 87% de la altura del lecho y es capaz de remover el 70% del azul de metileno. Otros resultados muestran que posiblemente el proceso de adsorción dado entre el azul de metileno y el material lignocelulósico sea químico. Finalmente se tiene que el comportamiento de la planta a escala piloto, evaluada a distintos tamaños de partículas de material lignocelulósico, muestra una tendencia en cuanto a la capacidad de adsorción y la zona de transferencia de masa (MTZ), en la cual existe un valor óptimo de eficiencia en el proceso.

---



---

**ÍNDICE GENERAL**

<b>CAPÍTULO I CONDICIONES GENERALES DE ESTUDIO .....</b>	<b>1</b>
II.1 Introducción.....	1
II.2 Planteamiento del problema.....	2
II.3 Objetivos.....	4
I.3.1 General.....	4
I.3.2 Específicos.....	4
<b>CAPÍTULO II REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>5</b>
II.1 Adsorción.....	5
II.1.1 Tipos de adsorción.....	6
II.2 Proceso de adsorción en columnas de lecho fijo.....	7
II.2.1 Curva de ruptura.....	9
II.2.2 Factores que determinan la forma de la curva de ruptura.....	11
II.3 Modelos matemáticos.....	13
II.3.1 Modelo de Michaels (MTZ).....	14
II.3.2 Modelo de lecho muerto (LUB).....	21
II.4 Adsorbente a estudiar.....	25
II.4.1 La lignina.....	25
II.4.2 Propiedades generales.....	26
II.4.3 Estructura.....	26
II.4.4 Métodos de caracterización de la lignina.....	27
II.5 Antecedentes.....	31
II.5.1 Lignina como adsorbente.....	31
II.5.2 Evaluación de la planta piloto.....	33
<b>CAPITULO III METODOLOGIA GENERAL.....</b>	<b>35</b>
III.1 Estudio del estado del arte del proceso de adsorción en columnas de lecho fijo.....	35
III.2 Preparación y caracterización del material adsorbente.....	35



III.2.1 Preparación del material adsorbente. ....	36
III.2.2 Caracterización del material adsorbente. ....	38
III.3 Preparación del lecho adsorbente. ....	38
III.4 Obtención de curvas de saturación del lecho adsorbente. ....	39
III.5 Propuesta de las mejoras al sistema. ....	43
III.6 Evaluación de los modelos matemáticos ....	44
III.7 Análisis y discusión de resultados ....	44
<b>CAPÍTULO IV RESULTADOS Y ANÁLISIS .....</b>	<b>45</b>
IV.1 Caracterización del material lignocelulósico. ....	45
IV.1.1. Análisis elemental. ....	45
IV.1.2. Análisis Espectroscópico de Infrarrojo. ....	48
IV.1.3. Análisis superficial. ....	51
IV.1.4. Distribución del tamaño de partícula (DTP) ....	53
IV.2 Obtención de las curvas de saturación del lecho adsorbente ....	53
IV.3 Evaluación de los modelos Matemáticos. ....	61
IV.3.1 Modelo de Michaels ....	61
IV.3.2 Lecho Muerto ....	64
IV.4 Evaluación del efecto del tiempo de retención empleando las curvas de ruptura. ....	65
IV.5 Comparación de la curva de ruptura de carbón activado con material lignocelulósico. ....	67
IV.6 Evaluación de mejoras del sistema: ....	69
<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>73</b>
<b>RECOMENDACIONES.....</b>	<b>75</b>
<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>76</b>
<b>APÉNDICES.....</b>	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
APÉNDICE 1. Curva de calibración de azul de metileno para el UV visible. .....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
APÉNDICE 2. Datos para la obtención de las curvas de ruptura. ....	<b>¡Error!</b>
<b>Marcador no definido.</b>	

APÉNDICE 3. Cálculo de la masa adsorbida. ....**¡Error! Marcador no definido.**

APÉNDICE 4. Cálculo de la zona de transferencia de masa (MTZ) ..... **¡Error!**

**Marcador no definido.**

APÉNDICE 5. Cálculo de la longitud de lecho no utilizada (LUB) ..... **¡Error!**

**Marcador no definido.**

APÉNDICE 6. Métodos de integración numérica. **¡Error! Marcador no definido.**

APÉNDICE 7. Curva de calibración de la bomba P-1101;**¡Error! Marcador no**

**definido.**

APÉNDICE 8. Diagrama de la planta piloto.....**¡Error! Marcador no definido.**

---

**ÍNDICE DE FIGURAS**

Figura II.1 Representación gráfica de los tipos de adsorción. ....	7
Figura II.2 Diagrama del frente de adsorción y curva de saturación . ....	9
Figura II.3 Gráfico de concentración vs volumen de efluente. ....	14
Figura II.4 Esquema general /Curva de equilibrio y recta de operación.....	19
Figura II.5 Capacidad de una columna a partir de la curva de avance.....	22
Figura II.6 Representación química de la estructura de la lignina.....	26
Figura III.7 Material lignocelulósico tamizado a diferentes granulometrías. ....	37
Figura III.8 Tratamiento del material lignocelulósico con KOH / Secado del material lignocelulósico. ....	37
Figura III.9 Planta de adsorción a escala piloto .....	39
Figura IV.10 Espectroscopia de Infrarrojo para el material lignocelulósico A. ....	48
Figura IV.11 Curvas de Ruptura para 200 ppm de solución de AzMet y Mlig a diferentes granulometrías. (A-B-C).....	54
Figura IV.12 Curvas de Ruptura para 200 ppm de solución de AzMet y Mlig a diferentes granulometrías. ....	56
Figura IV.13 Curvas de ruptura corregida para el Mlig B comparada con F.....	58
Figura IV.14 Curva de tendencia relación masa adsorbida /masa adsorbente y diámetro de columna / diámetro de partícula.....	60
Figura IV.15 La relación entre la altura de transferencia de masa y $D_c/d_p$ de material lignocelulósico a diferentes granulometrías. ....	63
Figura IV 16 Curvas de ruptura del material lignocelulósico B a diferentes caudales. .....	66

Figura IV 17 Curva de saturación a 200 ppm de solución de AzMet, usando como lecho de material lignocelulósico y carbón activado .....	68
Figura A 18 Curva de calibración del azul de metileno para el UV visible.....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
Figura A 19 Curva de calibración de la bomba P-1101	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
Figura A 20 Diagrama de la planta piloto.....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>

### ÍNDICE DE TABLAS

Tabla N° 1 Asignación de bandas de infrarrojo de ligninas de madera molida .....	29
Tabla N° 2 Pruebas de adsorción para distintos diámetro de partícula (A-B-C).....	41
Tabla N° 3 Pruebas de adsorción para distintos diámetro de partícula (E-F-G). .....	41
Tabla N° 4 Resumen de pruebas de adsorción variando flujo de alimentación. ....	42
Tabla N° 5 Resultados del análisis elemental para diferentes materiales lignocelulósicos.....	46
Tabla N° 6 Composición elemental de ligninas provenientes de varias especies de madera. ....	47
Tabla N° 7 Bandas de adsorción generados por el espectro de infrarrojo del material lignocelulósico A.....	49
Tabla N° 8 Bandas de adsorción generados por el espectro de infrarrojo del material lignocelulósico A.....	50
Tabla N° 9 Resultados del análisis de superficie para diferentes materiales lignocelulósico. ....	51
Tabla N° 10 Área superficial de las ligninas precipitadas 3A, 5A y 8.....	52
Tabla N° 11 Tiempos de ruptura y saturación de los materiales A-B-C.....	55
Tabla N° 12 Resumen de parámetros evaluados en el proceso de adsorción a diferentes diámetros de partícula.....	57
Tabla N° 13 Relación de la capacidad de adsorción y la relación de diámetro de columna entre diámetro de partícula. ....	59

---

Tabla N° 14	Altura de la zona de transferencia de masa y coeficiente global de transferencia de masa a distintos diámetro de partícula.....	62
Tabla N° 15	Longitud de lecho no usado para los diferentes materiales empleados como adsorbente.....	64
Tabla N° 16	Resumen de las variables evaluadas para comparar el material lignocelulósico “B” a diferentes caudales.....	67
Tabla N° 17	Variables determinadas para la comparación de carbón activado con el material lignocelulósico. ....	69
Tabla N° 18	Resumen de pruebas de adsorción considerando las mejoras del sistema (I).....	70
Tabla N° 19	Resumen de pruebas de adsorción considerando las mejoras del sistema (II).....	71
Tabla N° 20	Datos del material lignocelulósico A.....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
Tabla N° 21	Datos del material lignocelulósico B.....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
Tabla N° 22	Datos del material lignocelulósico C.....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
Tabla N° 23	Datos del material lignocelulósico D.....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
Tabla N° 24	Datos del material lignocelulósico E.....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
Tabla N° 25	Datos del material lignocelulósico F.....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
Tabla N° 26	Datos del material lignocelulósico G.....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
Tabla N°27	Datos del material lignocelulósico B (4 l/h)	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
Tabla N° 28	Datos del material lignocelulósico B (10 l/h)	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
Tabla N° 29	Datos del material lignocelulósico AB ...	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
Tabla N° 30	Datos del material lignocelulósico Fd.....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
Tabla N° 31	Datos para el carbón activado.....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
Tabla N° 32	Datos de integración numérica Trapecios	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
Tabla N° 33	Datos de integración numérica Simpson.	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>



## NOMENCLATURA

<b>A</b>	
A	material lignocelulósico tamaño entre 500 y 600 $\mu\text{m}$
AB	material lignocelulósico tamaño combinado
AS1	muestra de aserradero 1
AS2	muestra de aserradero 2
AS3	muestra de aserradero 3
ASAP	surface area porosimetry system
AzMet	azul de metileno
a	extremo izquierdo de los subintervalos
$a_p$	área interfacial específica ( $\text{m}^2/\text{m}^3$ )
<b>B</b>	
B	material lignocelulósico tamaño entre 1000 y 1180 $\mu\text{m}$
b	extremo derecho de los subintervalos
<b>C</b>	
C	material lignocelulósico tamaño entre 5000 y 6000 $\mu\text{m}$
Ca	carbón activado
$C_B$	concentración de soluto en el punto de ruptura ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )
$C_e$	concentración en la interfase del soluto en la solución ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )
$C_f$	concentración de la corriente de salida ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )
$C_f/C_o$	relación de concentraciones (adim.)
$C_o$	concentración inicial, o de entrada a la columna de adsorción ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )
<b>D</b>	
D	material lignocelulósico tamaño entre 600 y 800 $\mu\text{m}$
$D_c$	diámetro interno de la columna (m)
$d_p$	diámetro de la partícula (m)
<b>E</b>	
E	material lignocelulósico tamaño entre 850 y 1000 $\mu\text{m}$
<b>F</b>	
F	material lignocelulósico tamaño entre 1250 y 2000 $\mu\text{m}$
Fd	material lignocelulósico F con el distribuidor
f	fracción de la capacidad residual de MTZ
<b>G</b>	
$G$	velocidad másica del fluido ( $\text{kg}/\text{s m}^2$ )
G	material lignocelulósico tamaño entre 3000 y 4000 $\mu\text{m}$

**H**

$H_{TOL}$	altura de la unidad global de transferencia de masa (m)
$h$	ancho de los subintervalos de integración.
$h_B$	longitud del lecho utilizado hasta el punto de ruptura (m)
$h_M$	longitud del lecho no utilizado o lecho muerto (m)
$h_z$	altura de MTZ (m)

**K**

KOH	hidróxido de potasio.
$k_{yap}$	coeficiente volumétrico global de transferencia de masa ( $\text{kg/s m}^3$ )
$k_y$	coeficiente de transferencia de masa en fase líquida ( $\text{kg/m}^2 \text{s}$ )

**L**

L	altura del lecho (m)
LUB	método de lecho muerto

**M**

MTZ	zona de transferencia de masa (m)
Mad	masa de adsorbente (g)
Mlig	material lignocelulósico

**N**

ND	no determinado
Ni	Níquel
$N_{TOL}$	número de unidades de transferencia de masa
$n$	sub-intervalos de integración

**Q**

$Q_Z$	cantidad removida ruptura- saturación (kg)
$Q_{Zmax}$	cantidad máxima removida (kg)

**R**

Re	número de Reynolds (adim.)
----	----------------------------

**S**

S	área transversal de la columna ( $\text{m}^2$ )
Ss	sólido libre de adsorbato en equilibrio con el efluente entrante (masa de soluto/masa de adsorbente)

**T**

$t_e$	tiempo equivalente a la capacidad total o estequeométrica (s)
$t_u$	tiempo equivalente a la capacidad utilizable (s)
$t_u/t_e$	fracción de la capacidad utilizada (adim.)



**U**

- U velocidad superficial del fluido, carga hidráulica (m/s)  
 Uz tasa de descenso de MTZ (m/s)

**V**

- V<sub>B</sub> volumen tratado hasta la ruptura (m<sup>3</sup>)  
 V<sub>T</sub> volumen tratado hasta la saturación (m<sup>3</sup>)  
 V<sub>Z</sub> volumen tratado entre la ruptura y la saturación (m<sup>3</sup>)

**W**

- w<sub>ad</sub> relación masa adsorbida entre masa de adsorbente (g adsorbidos/g de adsorbente)

**X**

- X concentración del adsorbato en equilibrio con el fluido saliente (masa de soluto/masa de adsorbente)  
 X<sub>s</sub> concentración del adsorbato en equilibrio con el fluido entrante (masa de soluto/masa de adsorbente)

**Y**

- Y concentración de soluto en el fluido (masa de soluto/ masa de fluido)  
 Y\* concentración de soluto en el fluido en la interfase (masa de soluto/ masa de fluido)  
 Y<sub>B</sub> concentración de soluto en el fluido en el momento de la ruptura (masa de soluto/ masa de fluido)  
 Y<sub>o</sub> concentración inicial de soluto en el fluido (masa de soluto/masa de fluido)  
 Y<sub>T</sub> concentración de soluto en el fluido en el momento de la saturación (masa de soluto/ masa de fluido)

**LETRAS GRIEGAS**

- θ<sub>F</sub> tiempo de formación de MTZ (s)  
 θ<sub>B</sub> tiempo correspondiente al punto de ruptura (s)  
 θ<sub>o</sub> tiempo inicial del proceso de adsorción (s)  
 θ<sub>T</sub> tiempo final del proceso de adsorción o tiempo de saturación (s)  
 θ<sub>Z</sub> tiempo entre ruptura-saturación (s)

## CAPÍTULO I

### CONSIDERACIONES GENERALES DEL ESTUDIO.

#### II.1 Introducción.

En la actualidad, se ha propiciado la necesidad de extraer contaminantes de efluentes líquidos y gaseosos, ya que la presencia de éstos implica una fuente importante de toxicidad, lo que repercute directamente sobre el medio ambiente y ocasiona riesgos en la salud del hombre. Entre los contaminantes más destacados para su remoción por presentar características de alta toxicidad, se encuentran los colorantes y los metales pesados (Zulfadhly *et. al*, 2001; Asok *et. al*, 2006).

Uno de los procesos más eficientes en la separación de contaminantes es sin duda, la adsorción, este proceso durante años ha sido utilizado empleando como medio adsorbente el carbón activado, pero su alto costo y su mínima capacidad de regeneración ha impulsado el estudio de nuevos adsorbentes (Amit y Jain, 2005).

Orientados hacia estos nuevos estudios, el Grupo de Tecnologías Alternativas Limpias (TECall) de la Universidad Simón Bolívar (USB) ha venido trabajando en procesos de adsorción de metales pesados (Níquel (Ni) y el Vanadio (V)), y colorantes, empleando para ello la lignina como adsorbente, la cual luego de diversas pruebas ha sido aceptada para ser usada como adsorbente, incluso ha resultado tan bueno que es comparable con el carbón activado (Fontaine y Rojas, 2006). Otro de los avances atribuidos al grupo TeCall en esta área, está relacionado con el diseño y puesta en marcha de una planta de adsorción a escala piloto. Los resultados obtenidos para la evaluación de la planta permitieron concluir que es técnica y económicamente factible para el estudio y evaluación de adsorbentes. Sin embargo, el proceso de adsorción no se lleva a cabo de forma eficiente en la columna, por posibles

canalizaciones que se dan en ella, lo que ha originado un nuevo punto de estudio en esta área.

El presente trabajo especial de grado tiene como objeto principal el mejorar la eficiencia en el proceso de adsorción de la planta a escala piloto específicamente en la columna, la cual cuenta con un lecho fijo de material lignocelulósico.

Para ello, se dividirá el trabajo en siete etapas que constan de, el estudio del estado del arte, con el cual se busca fundamentar teóricamente todo el proceso experimental. La preparación y caracterización del material adsorbente, tiene como fin la eliminación de contaminantes y hacer la selección de la granulometría. La preparación del lecho de adsorción, donde se definen las condiciones y características del lecho. La obtención de la curva de ruptura, detalla el proceso que se cumple para obtener dicha curva. Evaluación de los modelos matemáticos, no es más que la aplicación de los modelos matemáticos a los resultados que se obtienen en la etapa anterior. La sexta etapa está dirigida a proponer las mejoras para el sistema de adsorción en cuanto a la distribución del fluido.

Finalmente, la etapa de análisis y discusión de resultados, la cual basada en la comparación de resultados permitirá deducir las condiciones más propicias para el funcionamiento satisfactorio y eficiente de la columna.

## **II.2 Planteamiento del problema.**

La adsorción es un proceso de separación en la que ciertos componentes de una fase fluida se transfieren hacia la superficie de un sólido adsorbente. Generalmente, las pequeñas partículas de adsorbente se mantienen en un lecho fijo mientras que el fluido pasa continuamente a través del lecho hasta que el sólido está

prácticamente saturado y no es posible alcanzar ya la separación deseada (Mc Cabe, Smith y Harriott, 1998).

El Grupo TEGCall de la USB en colaboración con el Ministerio de Ciencia y Tecnología, ha venido experimentando y desarrollando cumpliendo cada una de las etapas de investigación en bases a procesos limpios. Dichos estudios, como el de Pérez *et. al.* (2006) y Casanova (2009), han determinado que la lignina se reconoce como un buen adsorbente, inclusive actuando tan eficientemente como el carbón activado.

A su vez, Fontaine y Rojas (2006) evaluaron el proceso de adsorción con la puesta en marcha de una planta a escala de laboratorio y especificaron el diseño de la Ingeniería Conceptual de una planta a escala piloto, donde posteriormente Bianco y De Sousa (2008) ejecutaron el montaje y la puesta en marcha de la planta a dicha escala. Por su parte, Casanova (2009) evaluó la planta a escala de laboratorio aplicando los modelos matemáticos y obtuvo que el porcentaje de lecho no utilizado era de 50%; estos resultados fueron atribuidos a efectos de canalización dentro de la columna y el tamaño de partículas, las cuales al ser muy pequeñas se adhieren y se compactan debido al contacto con el fluido.

En base a lo mencionado anteriormente, el objetivo de este trabajo es establecer parámetros que contribuyan a mejorar el proceso de adsorción en la columna de lecho fijo de la planta a escala piloto. En este sentido, se planteará estudiar el efecto del tamaño de partícula del lecho sobre la capacidad de adsorción de la columna; para ello se empleará azul de metileno como adsorbato debido a su reconocida propiedad para adsorberse y que presenta un menor grado de contaminación con respecto a soluciones en base a Ni y V. Aunado a ello, la sustancia antes nombrada ha sido utilizada en previas investigaciones tales como: Casanova

(2009), Bianco y De Sousa (2008), generando resultados referenciales como las curvas de ruptura del sistema Lignina-Azul de Metileno.

## **II.3 Objetivos.**

### **I.3.1 General.**

Establecer y evaluar las alternativas que permiten aumentar la eficiencia del proceso de adsorción en la columna de lecho fijo en la planta a escala piloto.

### **I.3.2 Específicos.**

- Establecer a partir de una revisión bibliográfica los parámetros que afectan el proceso de adsorción en la columna de lecho fijo.
- Caracterizar por medio de análisis elemental, y de superficie el material adsorbente.
- Evaluar la eficiencia de la columna de adsorción según los modelos propuestos en la bibliografía: Modelo Michaels (MTZ) y el modelo de Lecho Muerto (LUB).
- Verificar el efecto del tamaño de partícula, sobre la capacidad de adsorción de materiales lignocelulósicos para la remoción de colorantes.
- Evaluar el efecto del tiempo de retención, empleando las curvas de ruptura para aumentar la eficiencia de la columna en lecho fijo.
- Proponer mejoras al sistema de adsorción, referido a la distribución del flujo en la columna.

**CAPÍTULO II****REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.****II.1 Adsorción.**

La adsorción es un proceso de separación mediante el cual ciertos componentes (moléculas, átomos o iones) de una fase fluida (líquida o gaseosa) son transferidos hacia la superficie de un sólido quedando física o químicamente enlazados al sólido (Rivas, 2006); al soluto adsorbido se le denomina *adsorbato*, mientras que al material sólido se le llama *adsorbente*.

Barrow, (1964) define la adsorción como un proceso fisicoquímico en el cual un sólido tiene la propiedad de retener o de concentrar sobre su superficie uno o más componentes a partir de un líquido o gas en contacto con la superficie.

Levine, (1996) indica que a pesar de que el fenómeno de adsorción puede presentarse sobre cualquier superficie, resulta conveniente emplear materiales de elevada área superficial por unidad de masa, denominados sólidos activados. La superficie de los sólidos es una variable que dificulta de forma considerable el estudio del sistema, y afecta el comportamiento del proceso, debido a que ésta no presenta una uniformidad en su superficie.

El proceso de *adsorción* se distingue de la *absorción*, ya que ésta se define como la penetración de un componente en la masa de otro por lo que no se retiene en la superficie sino que, penetra, entra dentro del cuerpo de un sólido o un líquido implicando la acumulación de la sustancia absorbida en todo el volumen del absorbente, no solamente en su superficie (Atkins, 1991).

A cada sistema soluto/adsorbente le corresponde una condición de equilibrio particular, esta condición durante la cual la cantidad de soluto adsorbido sobre la superficie del adsorbente permanece constante, o bien el adsorbente no es capaz de adsorber más adsorbato se conoce como *equilibrio de adsorción* (Seader y Henley, 1998).

Los equilibrios de adsorción para cualquier sistema adsorbente-adsorbato son generalmente cuantificados por medio de una isoterma de adsorción, la cual es definida como la distribución de soluto entre la fase líquida y la fase adsorbida a una temperatura específica. La importancia de estas isotermas radica en que permiten conocer el mecanismo de adsorción del sistema estudiado.

### **II.1.1 Tipos de adsorción.**

En la adsorción, las moléculas pueden enlazarse de dos formas a una superficie por: adsorción física (fisorción) y adsorción química (quimisorción). La diferencia entre ellas radica en el tipo de interacciones entre el adsorbente y el adsorbato (Barrow, 1964).

#### **a) Adsorción química, adsorción activa o quimiadsorción.**

Este fenómeno se da cuando las moléculas adsorbidas reaccionan químicamente con la superficie. El proceso es más selectivo debido a la formación y ruptura de enlaces, es por ello que depende fundamentalmente de la naturaleza de las sustancias involucradas; el calor de adsorción tiene intervalos de valores análogos a los de una reacción química y superiores a los observados por una adsorción física (Treybal, 1997).

**b) Adsorción física o Adsorción de Van der Waals:**

El proceso de adsorción física es el resultado de las fuerzas intermoleculares de atracción entre las moléculas del sólido y la sustancia adsorbida. Las especies pueden adsorberse en varias capas consecutivas de una forma rápida y con una potencial reversibilidad, dependiendo básicamente del pH de la disolución y de la naturaleza química de la especie adsorbida (Treybal, 1997).

En la figura II.1.a, se representa el proceso de adsorción química, donde se enfatiza la necesidad de una afinidad entre el adsorbente y el adsorbato, y la poca importancia de los poros para que el proceso se lleve a cabo; mientras que en la figura II.1.b se puede ver esquematizada la dependencia del proceso de adsorción física, en la existencia de poros en el adsorbente para que quede retenido el adsorbato, así mismo se presenta como el átomo es adsorbido por la superficie.

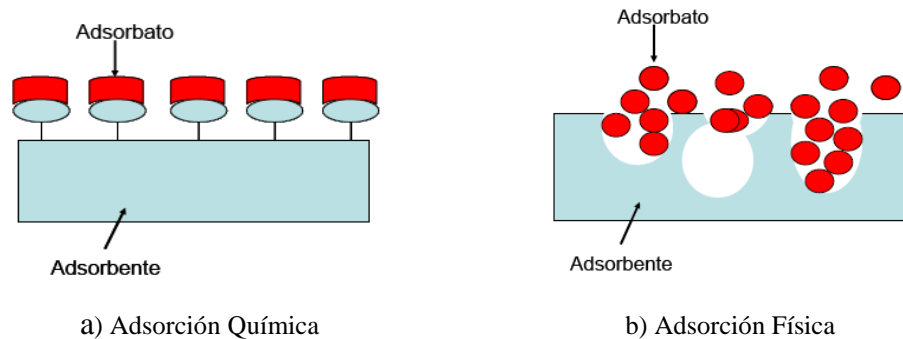


Figura II.1 Representación gráfica de los tipos de adsorción. (Pérez, 2007)

**II.2 Proceso de adsorción en columnas de lecho fijo**

El proceso en columnas de lecho fijo es uno de los más empleados para la adsorción de solutos, de líquidos o gases; se inicia al hacer pasar continuamente el fluido a través de un lecho fijo de partículas granulares de adsorbente, soportado sobre un tamiz o placa perforada, que al principio está libre de adsorbato. En la capa



inferior del sólido se lleva de forma rápida y efectiva el contacto con la solución entrante de concentración  $C_0$ ; el remanente de soluto en la solución queda eliminado por las capas de sólido en la parte superior del lecho. El efluente del tope del lecho está casi en su totalidad libre de soluto.

Luego de un tiempo, la capa inferior del lecho está prácticamente saturada; la mayor parte de la adsorción se lleva a cabo en una zona relativamente estrecha, en la cual la concentración cambia rápidamente. Mientras continúa fluyendo la solución, la zona de adsorción se mueve en forma de onda hacia arriba, con una rapidez mucho más lenta que la velocidad lineal del fluido a través del lecho.

Transcurrido cierto tiempo, la parte inferior de la zona de adsorción ha alcanzado el tope del lecho y la concentración del soluto en el efluente aumenta de tal forma que en caso de continuar la operación, la concentración de soluto en la solución de salida puede igualar la concentración de soluto en la alimentación. Una forma de representar este proceso es por medio de la generación de la curva de ruptura del lecho.

Henley y Seader, (2000) resaltan que entre los principales factores que generan problemas en el funcionamiento de las columnas empacadas, en este caso adsorbedores, se pueden encontrar:

*Canalización:* El problema de distribución no uniforme del flujo es común a todas las operaciones de flujo. Para aminorar este fenómeno es recomendable trabajar con flujo ascendente. Otra forma empleada para reducir el efecto de canalización en las columnas es cumpliendo una relación  $D_c/d_p$ , donde  $D_c$  es el diámetro de la columna y  $d_p$  es el diámetro de partícula. De acuerdo a McCabe, (1998) el valor de esta relación debe ser mayor o igual a 8 para disminuir estos efectos; otros autores como Martín (1978), Rua y Ojeda

(2007) afirman que una muy buena relación está en valores superiores a 50 y 400 respectivamente.

Casanova (2009) atribuye a este factor el que la planta piloto no tenga una mayor eficiencia, explicando que el efecto de canalización es generado por la adherencia o efecto de empaquetamiento que se da entre las partículas de relleno por ser estas muy pequeñas.

*Caída de presión:* Para mejorar la capacidad adsorptiva del adsorbente es preciso reducir el tamaño del mismo y aumentar la velocidad de flujo del líquido. Ambos factores dan lugar a un aumento de la caída de presión y de los correspondientes costos de bombeo.

### II.2.1 Curva de ruptura.

Pérez N. (2007), la define como una descripción gráfica del proceso de adsorción, representada por la variación de la concentración del soluto a la salida de la columna en función del tiempo en el cual se lleva a cabo el proceso.

En una curva de ruptura típica se pueden distinguir dos eventos importantes, como se muestra en la figura II.2.

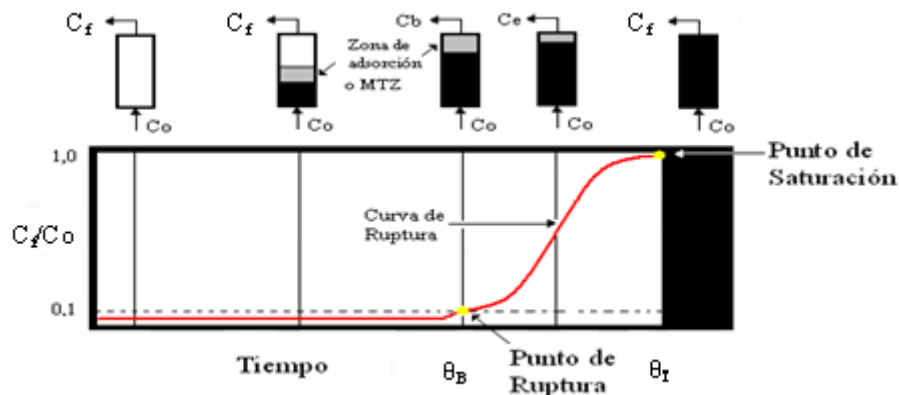


Figura II.2 Diagrama del frente de adsorción y curva de saturación (Taty-Costodes et al., 2005).

Para tiempos menores al tiempo de ruptura,  $\theta_B$ , la zona de adsorción aún no llega al extremo final de la columna, la concentración de soluto en este momento es muy baja (para fines prácticos esta concentración puede tomarse como cero).

En el tiempo  $\theta_B$  la zona de adsorción alcanza la salida de la columna, lo cual incrementa la concentración de soluto en la solución de salida. Mc Cabe (1998) expresa que con frecuencia el punto de ruptura se toma cuando se obtiene una concentración relativa a la salida del lecho de 0,05 ó 0,10; ésta es la máxima concentración de soluto permitida durante el diseño; a partir del tiempo  $\theta_B$  el lecho deja de ser eficiente, pero serán las condiciones de operación del proceso las que determinen si el ciclo de adsorción ha llegado a su fin.

La zona de adsorción es llamada también zona de transferencia de masa (MTZ). La MTZ se considera como una porción del lecho en el cual el adsorbato presente en la alimentación se transfiere a la fase sólida, como resultado de esto se obtiene un equilibrio de adsorción. La distancia de MTZ es un parámetro importante para el diseño de la columna, ya que es un indicativo de la proporción del lecho que se utiliza efectivamente en el intercambio.

La predicción del comportamiento real de la curva de ruptura permite diseñar columnas para lograr cierto grado de recuperación, estimar las pérdidas, estimar dimensiones y arreglos de los equipos para la fase de adsorción. Cabe destacar, que la escogencia de la concentración para la determinación del tiempo de operación dependerá de la cantidad máxima permisible del soluto a la salida de la columna.

Empleando los datos obtenidos de la curva de ruptura se desarrollaron modelos tales como el de semejanza y el de zona de transferencia de masa (Simões et al., 2005; Pachova, 2002) que permiten el diseño y escalamiento de torres de adsorción.

### II.2.2 Factores que determinan la forma de la curva de ruptura.

La forma y el tiempo de la aparición de la curva de ruptura influyen mucho sobre el método de operación de un adsorbedor de lecho fijo. Entre los factores que afectan la forma de la curva de ruptura se tiene: la rapidez real y el mecanismo del proceso de adsorción (naturaleza y tamaño del adsorbente), la naturaleza del equilibrio de adsorción, la velocidad del fluido, la concentración inicial del adsorbato y altura del lecho (Treybal, 1997), en caso de trabajar con iones metálicos como adsorbato también debe considerarse el pH. A continuación se presentan los efectos observados por diferentes autores:

- **Naturaleza del adsorbente:** La naturaleza físico-química del adsorbente puede tener efectos significativos sobre la tasa y la capacidad de adsorción, ya que debe existir una afinidad entre el adsorbente y el adsorbato (Taty-Costodes *et al.*, 2005). Generalmente una mayor área superficial, permite tener una gran capacidad adsorptiva. En lo que se refiere al tamaño de partícula, cuanto menor sea, mayor será la superficie específica para un mismo volumen de la fase. En cuanto a la naturaleza de la fase, cada mineral presenta sus propias características en función de caracteres cristalográficos y físico-químicos.
- **Concentración inicial del adsorbato:** Cuando existe una concentración inicial alta ocurre una saturación más rápida en el lecho, debido a la ocupación de los sitios de adsorción, lo que influye en la vida útil del adsorbente. Sin embargo, bajas concentraciones iniciales dificultan la separación (Runping *et al.*, 2006; Zulfadhly *et al.*, 2001). Un aumento de la concentración inicial incrementará la velocidad de movimiento de la MTZ mientras decrece el tiempo en que aparece el punto de ruptura (Schweitzer, 1979).
- **Altura del lecho:** La captación del soluto o adsorbato se incrementa al aumentar la altura del lecho, esto se debe al incremento del área superficial del adsorbente, lo cual provee más sitios de enlace para la adsorción, además

de existir una mayor relación adsorbente-adsorbato. El efecto de la altura del lecho sobre la altura MTZ es doble. Primero, es importante que la altura del lecho sea mayor que la altura de la zona de transferencia de masa. Segundo, cualquier múltiplo de la altura MTZ proporciona una mayor capacidad adsorbente, requiriéndose que la altura sea por lo menos el doble de la MTZ para que la saturación no ocurra inmediatamente. En general, la mejor altura de lecho es aquella que tome en consideración la caída de presión que soporte el sistema (Schweitzer, 1979).

- **pH:** Trabajos previos de adsorción de metales sugieren que al incrementarse el pH se incrementa la adsorción y que al trabajar a bajo pH el adsorbente se puede rodear de iones  $H^+$ , lo cual provoca la disminución de la interacción de los iones metálicos con los sitios de enlace por grandes fuerzas repulsivas. Hay que tomar en cuenta que el comportamiento del pH en la adsorción realmente depende del sistema adsorbato-adsorbente estudiado (Runping *et al.*, 2006; Ajmal *et al.*, 2003).
- **Tiempo de equilibrio:** Para cada sistema adsorbato-adsorbente se establecen equilibrios determinados y la velocidad de adsorción dependerá fundamentalmente de la naturaleza de estas relaciones. En todos los procesos de adsorción es necesario conocer el tiempo que el sistema tarda en alcanzar el equilibrio, es decir el momento a partir del cual, por más que se mantenga el contacto entre el adsorbente y el adsorbato no se producirá más adsorción.
- **Tamaño de la partícula del adsorbente:** Se ha demostrado que al decrecer el tamaño de partícula, se incrementa la adsorción. Esto se debe al incremento sustancial del área superficial. Si la partícula es pequeña se facilita el acceso a todos los poros provocando una mayor adsorción (Amit y Jain, 2005). Las dimensiones y la forma de las partículas afectan la caída de presión a través del lecho y la tasa de difusión dentro de las partículas. La caída de presión varía con el número de Reynolds (Re), siendo aproximadamente proporcional a la velocidad y varía inversamente con el diámetro de la partícula. Entonces,

al disminuir el tamaño de partícula en el lecho se obtiene una mayor caída de presión, obteniéndose una MTZ más definida y angosta. (Schweitzer, 1979).

- **Velocidad de fluido:** Cuando se opera a baja tasa de flujo, el adsorbato tiene mayor tiempo de contacto o tiempo de residencia dentro de la columna, ocasionando que el adsorbente remueva eficientemente de él la sustancia de interés; por el contrario, al incrementar la tasa de flujo se puede alcanzar el valor de equilibrio más rápido, lo cual puede causar un efecto negativo sobre la eficiencia de la transferencia de masa. La velocidad del fluido afecta la altura MTZ. Cuando se varía la velocidad y se pasa de un régimen laminar a turbulento ( $Re > 10$ ) la altura de la MTZ será menor, ya que a mayor velocidad de fluido menor resistencia a la transferencia de masa (Schweitzer, 1979).

Estos dos últimos factores son de gran importancia a la hora de aminorar los problemas que se generan en la columna de adsorción por efecto de canalizaciones y caídas de presión.

### II.3 Modelos matemáticos.

Para diseñar un adsorbedor de lecho fijo y predecir la duración del ciclo de adsorción entre reactivaciones, es necesario conocer cuán cercano se encuentra el sistema a la saturación en el punto de ruptura y la forma de esta curva. Las condiciones de estado no estacionario de la adsorción en lecho fijo y los muchos factores que modifican la adsorción hacen que estos cálculos sean muy complejos en general (Treybal, 1988). Es por este motivo que existen diversas formas de abordar el estudio de los procesos de adsorción en columnas. Entre ellas se encuentran los siguientes modelos matemáticos:

### II.3.1 Modelo de Michaels (MTZ) (Michaels, 1952)

Este modelo asume que no ocurren cambios de la altura de la Zona de Transferencia de Masa (MTZ) con el tiempo, por lo que al realizar un gráfico de concentración contra volumen del efluente, se observa la variación de concentración a través de la zona de intercambio. Este modelo considera sólo la resistencia global de transferencia de masa en el proceso de adsorción (Moreno, 2004). La figura II.3 muestra una curva de ruptura típica.

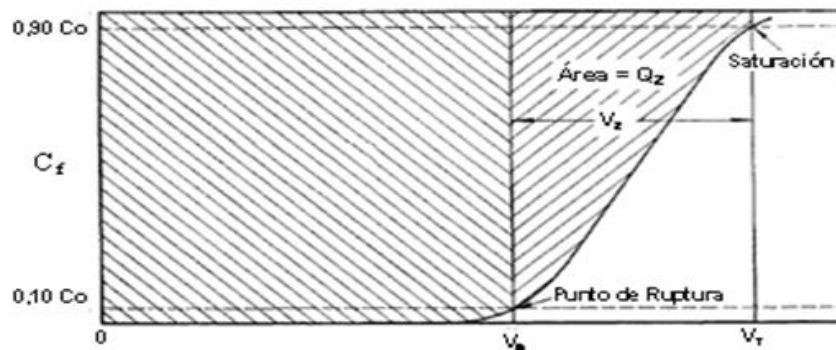


Figura II.3. Gráfico de concentración vs volumen de efluente (Michaels, 1952).

Para obtener la altura MTZ se considera la curva idealizada de la Figura II.3, la cual se obtiene a partir del paso del fluido a través de un lecho adsorbente.

En primer lugar se calcula el tiempo requerido por la zona de adsorción para mover su propia altura a través de la columna, después que la zona se ha establecido, también se le puede conocer como el tiempo entre la ruptura y la saturación del lecho.

$$\theta_z = \frac{V_z}{U \cdot S} \quad (\text{Ec.2.1})$$

Donde:

$\theta_z$  tiempo entre Ruptura-Saturación (s)

- $V_Z$  volumen tratado entre la ruptura y la saturación ( $m^3$ )  
 $S$  área transversal ( $m^2$ )  
 $U$  velocidad superficial del fluido ( $m/s$ )

Se debe obtener el tiempo requerido por la zona de adsorción para establecerse y salir del lecho; este tiempo es proporcional al volumen total de efluente colectado hasta ese punto:

$$\theta_T = \frac{V_T}{U \cdot S} \quad (\text{Ec.2.2})$$

Donde:

- $\theta_T$  tiempo de Saturación (s)  
 $V_T$  volumen tratado hasta la saturación ( $m^3$ )

Excepto para el período de tiempo durante el cual la zona de transferencia de masa se está empezando a formar,  $\theta_f$ , la zona desciende a través del lecho a una tasa constante determinada por:

$$U_Z = \frac{L}{\theta_T - \theta_f} \quad (\text{Ec.2.3})$$

Donde:

- $U_Z$  tasa de descenso de MTZ ( $m/s$ )  
 $\theta_f$  tiempo de formación de MTZ (s)  
 $L$  altura del lecho (m)

Por otro lado, la altura de la zona de transferencia puede determinarse:

$$h_Z = U_Z \cdot \theta_Z = L \cdot \left( \frac{\theta_Z}{\theta_T - \theta_f} \right) \quad (\text{Ec.2.4})$$

Donde:

- $h_Z$  altura de MTZ (m)



De la ecuación 2.4 sólo se desconoce el tiempo de la formación de la zona. Este tiempo puede ser estimado con el siguiente procedimiento:

La cantidad de adsorbato removido por la zona de transferencia desde el punto de ruptura hasta la saturación se determina por el área sobre la curva según la expresión:

$$Q_Z = \int_{V_B}^{V_T} (C_o - C_f) dV \quad (\text{Ec.2.5})$$

Donde:

- $Q_Z$  cantidad removida Ruptura-Saturación (kg)
- $C_o$  concentración inicial de la corriente de entrada ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )
- $C_f$  concentración de la corriente de salida ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )
- $V_B$  volumen tratado hasta la ruptura ( $\text{m}^3$ )

Sin embargo, si todo el adsorbente estuviese saturado con soluto, el lecho debería poder remover una cantidad igual o cercana a:

$$Q_{Z \max} = C_o \cdot V_Z \quad (\text{Ec.2.6})$$

Donde:

- $Q_{Z \max}$  cantidad máxima removible (kg)

Por lo tanto, cuando la zona todavía está dentro de la columna existe una capacidad residual de adsorber soluto, en el punto de ruptura:

$$f = \frac{Q_Z}{Q_{Z \max}} = \frac{\int_{V_B}^{V_T} (C_o - C_f) dV}{C_o V_Z} \quad (\text{Ec.2.7})$$

Donde:

- $f$  Fracción de capacidad residual de MTZ

Si  $f=0$ , el adsorbente en la zona está básicamente saturado, el tiempo de formación de la zona en la parte superior del lecho  $\theta_F$  será prácticamente el mismo

que el tiempo requerido por la zona para viajar una distancia igual a su propia altura,  $\theta_z$ . Por otra parte, si  $f=1$ , de forma que el sólido en la zona prácticamente no contenga adsorbato, el tiempo de formación de la zona será muy corto, básicamente cero. Estas condiciones limitantes están descritas por:

$$\theta_f = (1-f) \cdot \theta_z \quad (\text{Ec.2.8})$$

En muchos casos las curvas “S” pueden ser simétricas, si  $f=0,5$  y  $\theta_f = 0,5\theta_z$ . Con estas suposiciones, se puede calcular la altura de la zona de intercambio desde la curva de ruptura:

$$h_z = L \cdot \left( \frac{\theta_z}{\theta_T - (1-f)\theta_z} \right) = L \cdot \left( \frac{V_z}{V_T - (1-f)V_z} \right) \quad (\text{Ec.2.9})$$

Y para curvas simétricas:

$$h_z = L \cdot \left( \frac{V_z}{V_T - 0,5V_z} \right) \quad (\text{Ec.2.9a})$$

El uso de estas ecuaciones permite determinar la zona de transferencia, y de esta forma realizar un diseño más apegado a la realidad, ya que cualquier múltiplo de esta zona de intercambio aumentará la capacidad de adsorción; por este motivo la altura del lecho debe ser mayor que la altura MTZ (Schweitzer, 1979).

Por otro lado, Michaels (1952) especifica que la escogencia de las concentraciones límite para definir la zona de transferencia es totalmente arbitraria, esto es una ventaja, sin embargo, al elegir los valores se debe considerar que no estén demasiado cerca del 0 o 100%, ya que la medición experimental alrededor de estos valores se hace difícil debido a que las diferencias en estos puntos no son apreciables.

Treybal (1997) a partir del modelo de Michaels plantea que en el lecho fijo de adsorbente, la zona de adsorción se mueve hacia abajo a través del sólido. Sin embargo, se puede realizar una idealización del proceso considerando un proceso a contracorriente si se asume un sistema de coordenada relativo, en el cual el

observador se encuentra sobre la zona de transferencia de masa (punto fijo) y ve como se aleja el lecho por donde ha pasado (esto es similar a suponer que el sólido se mueve hacia arriba a través de la columna) y a contracorriente hacia el fluido (ya que éste sigue descendiendo), con suficiente velocidad para que la zona de adsorción permanezca estacionaria dentro de la columna. De acuerdo a la figura II.4 (a), el sólido que sale por la parte superior de la columna se muestra en equilibrio con el fluido entrante, todo el soluto aparece como si se hubiera separado del efluente.

El éxito de este análisis simplificado de las condiciones existentes en una unidad ideal de adsorción en lecho fijo se basa en las siguientes suposiciones (Treybal, 1997):

- Las condiciones de flujo y concentración en las fases sólida y líquida son uniformes y constantes a través de la sección transversal del lecho.
- Los coeficientes de transferencia de masa son constantes para cada condición específica de flujo, esto dependerá de la constancia relativa de las resistencias a la transferencia de masa en el fluido y dentro de los poros del sólido.

En la figura II.4 se muestra un esquema general para el balance de masa en adsorbedores de lecho fijo y las curvas de equilibrio y operación en este tipo de procesos.

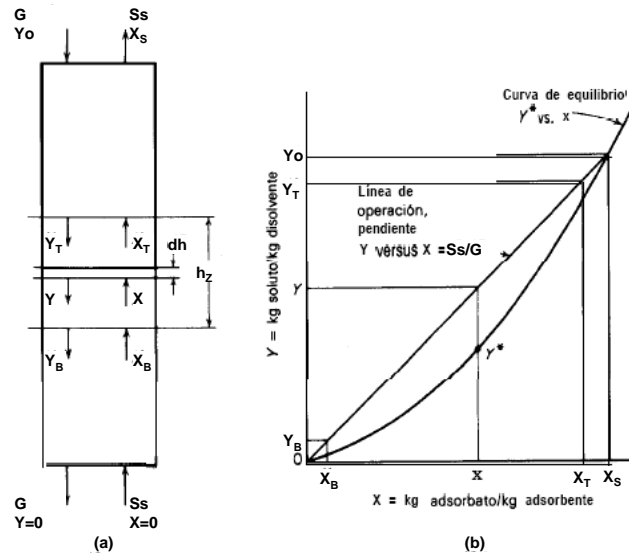


Figura II.4. (a) Esquema general. (b) Curva de equilibrio y recta de operación (Treybal, 1988)

Lo importante en estas suposiciones son las concentraciones en los niveles correspondientes a los extremos de la zona de adsorción. La línea de operación para toda la columna se obtiene a través del balance de adsorbato en la zona de adsorción estacionaria:

$$G \cdot (Y_0 - Y) = S_s \cdot (X_s - X) \quad (\text{Ec.2.10})$$

Donde:

- G** velocidad másica del líquido no adsorbido por sección transversal ( $\text{kg/s m}^2$ )
- $Y_0$**  concentración inicial de soluto en el fluido (masa de soluto/masa de solvente)
- Y** concentración de soluto en el fluido a la salida, es aproximadamente cero (0) (masa de soluto/masa de solvente)
- $S_s$**  sólido libre de adsorbato en equilibrio con el efluente entrante (masa de soluto/ masa de adsorbente)
- $X_s$**  concentración del adsorbato en equilibrio con el fluido entrante (masa de soluto/masa de adsorbente)
- X** concentración del adsorbato en equilibrio con el fluido saliente es aproximadamente cero (0) (masa de soluto/masa de adsorbente)

Se supone que la línea de operación pasa a través del origen como se muestra en la figura II.4 (b), en cualquier nivel de la columna tal como se muestra en la ecuación (Ec.2.10a)

$$G \cdot Y = Ss \cdot X \quad (\text{Ec.2.10a})$$

Considerando en el lecho, una sección con longitud  $dh$ , la velocidad de adsorción por unidad de área,  $G dY$ , se obtiene de forma aproximada por:

$$G \cdot dY = k_y a_p \cdot (Y - Y^*) dh \quad (\text{Ec.2.11})$$

Donde:

$k_y$  coeficiente de transferencia de masa en fase líquida ( $\text{kg/m}^2 \text{ s}$ )

$a_p$  área interfacial específica ( $\text{m}^2/\text{m}^3$ )

$k_y a_p$  coeficiente volumétrico global de transferencia de masa en fase líquida ( $\text{kg/s m}^3$ )

$Y$  concentración de soluto en el fluido (masa de soluto/ masa de fluido)

$Y^*$  concentración de soluto en el fluido en la interfase (masa de soluto/ masa de fluido)

En los procesos de extracción a contracorriente se define el número global de unidades de transferencia de masa  $N_{\text{TOL}}$  como:

$$N_{\text{TOL}} = \int_{Y_B}^{Y_T} \frac{dY}{Y - Y^*} = \frac{h_z}{H_{\text{TOL}}} \quad (\text{Ec.2.12})$$

Donde:

$Y_B$  concentración de soluto en el fluido en el momento de la ruptura (masa de soluto/ masa de fluido)

$Y_T$  concentración de soluto en el fluido en el momento de la saturación (masa de soluto/ masa de fluido)

$H_{\text{TOL}}$  altura de la unidad global de transferencia de masa (m)

Combinando se tiene:

$$H_{TOL} = \frac{G}{k_y a_p} \quad (\text{Ec.2.13})$$

$$h_z = N_{TOL} \cdot H_{TOL} \quad (\text{Ec.2.14})$$

El valor del  $N_{TOL}$  se calcula por integración numérica (ec. 2.12) y es independiente para cada concentración inicial. La altura de la MTZ se calcula a partir del tiempo de ruptura y saturación para cada experimento tal como se describe al inicio de esta sección.

### II.3.2 Modelo de lecho muerto (LUB) (Geankoplis, 1998)

Para sistemas con una isoterma favorable, donde esta última ocurre cuando el equilibrio de adsorción entre el adsorbato y el adsorbente permite el mayor grado de adsorción de soluto hasta alcanzar la saturación, el perfil de concentración en la zona de transferencia de materia adquiere pronto una forma característica y una anchura que no varía al desplazarse a través del lecho. De esta manera, los ensayos con diferentes longitudes de lecho dan curvas de ruptura de la misma forma, pero en lechos de gran longitud la zona de transferencia de materia representa una fracción menor de forma, es por esto que se utiliza una mayor fracción del lecho (Mc Cabe, 1998). Este método LUB al igual que el MTZ se basa en el concepto de la zona de transferencia de masa, por tal motivo considera la resistencia global de transferencia de masa en el proceso de adsorción.

El fundamento del cambio de escala reside en que la cantidad de sólido no utilizado, o longitud de lecho no utilizado, no varía con la longitud total del lecho. Este modelo básicamente se desarrolla considerando (Mc Cabe, 1998):

- El cálculo de la longitud de lecho no utilizado a partir de la curva de ruptura se realiza por integración.
- La capacidad del sólido se obtiene por integración de una curva de ruptura completa o bien a partir de ensayos de equilibrio.
- La relación entre estas dos cantidades representa la fracción de la capacidad de lecho utilizado. Dicha fracción se convierte en una longitud equivalente de lecho (o en una masa equivalente de lecho), que se supone constante.

Se puede demostrar que la capacidad total o estequiométrica de la torre de lecho empacado, cuando el lecho completo alcanza el equilibrio con la alimentación, es proporcional al área entre la curva y una línea en  $C_f/C_o = 1,0$  como se muestra en la Figura II.5.

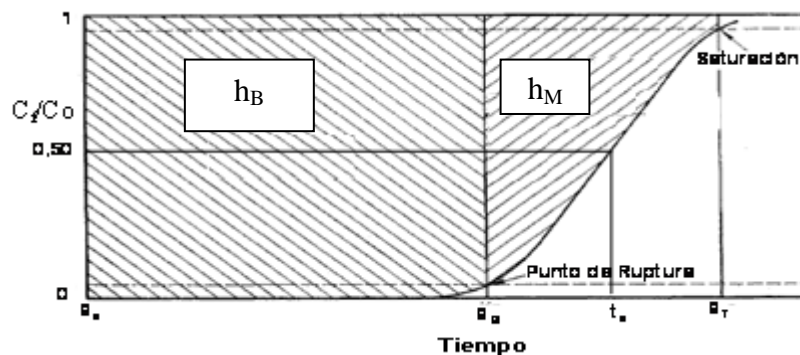


Figura II.5. Capacidad de una columna a partir de la curva de avance (Geankoplis, 1998).

El área total sombreada representa la capacidad total o estequiométrica del lecho como:

$$t_e = \int_{0}^{t_r} (1 - C_f / C_o) dt \quad (\text{Ec.2.15})$$

Donde:

- $t_e$  tiempo equivalente a la capacidad total o estequiométrica (s)  
 $\theta_o$  tiempo inicial del proceso de adsorción, (s)  
 $\theta_T$  tiempo final del proceso de adsorción o tiempo de saturación (s)  
 $C_f/C_o$  relación de concentraciones (adim.)

El área obtenida por la ecuación 2.15 corresponde al tiempo ideal que se necesitaría para adsorber la misma cantidad adsorbida si la curva de ruptura fuera vertical (Mc Cabe, 1998), esto quiere decir que es el tiempo cuando el lecho completo alcanza el equilibrio con la alimentación, también conocido como capacidad total o estequiométrica (Geankoplis, 1998).

La capacidad utilizable del lecho hasta el tiempo de punto de ruptura  $\theta_B$ , es el área de líneas oblicuas a la izquierda de la figura II: 5. Para obtenerla se requiere de la aplicación de la ecuación 2.16; esta integral se calcula considerando como límite inferior el tiempo cero y como límite superior el tiempo correspondiente al punto de ruptura:

$$t_u = \int_{\theta_o}^{\theta_B} (1 - C_f / C_o) dt \quad (\text{Ec.2.16})$$

Donde:

- $t_u$  tiempo equivalente a la capacidad utilizable (s)  
 $\theta_B$  tiempo correspondiente al punto de ruptura (s)

Este tiempo también se conoce como el tiempo en el cual la concentración del efluente alcanza su máximo nivel permisible. El valor de  $t_u$ , suele ser muy cercano al de  $\theta_B$ .

La relación  $t_u/t_e$ , es la fracción de la capacidad o longitud total del lecho utilizada hasta el punto de ruptura. Así, la longitud del lecho utilizado hasta el punto de ruptura, se obtiene:



$$h_B = \frac{t_u}{t_e} \cdot L \quad (\text{Ec.2.17})$$

Donde:

- $h_B$  longitud del lecho utilizado hasta el punto de ruptura (m)  
 $L$  altura del lecho (m)  
 $t_u/t_e$  fracción de la capacidad utilizada (adim.)

La longitud del lecho no usado  $h_M$ , es entonces la fracción no usada multiplicada por la longitud total:

$$h_M = \left(1 - \frac{t_u}{t_e}\right) \cdot L \quad (\text{Ec.2.18})$$

Donde:

- $h_M$  longitud del lecho no utilizado o lecho muerto (m)

$h_M$  representa la sección o zona de transferencia de masa; este parámetro depende de la velocidad del fluido y es esencialmente independiente de la longitud total de la columna. Es por eso que el valor de  $h_M$  se puede medir a la velocidad de diseño en una columna de laboratorio de diámetro pequeño empacada con el adsorbente deseado. Después, el lecho adsorbente a escala completa se diseña simplemente calculando primero la longitud del lecho necesaria para lograr la capacidad utilizable requerida,  $h_B$ , en el punto de ruptura. El valor de  $h_B$  es directamente proporcional a  $\theta_B$ . Por consiguiente, la longitud  $h_M$  de la sección de transferencia de masa simplemente se suma a la longitud  $h_B$  necesaria para obtener la longitud total.

$$L = h_B + h_M \quad (\text{Ec.2.19})$$

Este procedimiento de diseño se usa con mucha frecuencia y su validez depende de que las condiciones en la columna de laboratorio sean semejantes a las de la unidad a escala real. La unidad de diámetro pequeño debe estar bien aislada para

parecerse a la torre de diámetro grande, que trabaja adiabáticamente. La velocidad de masa en ambas unidades debe ser igual y el lecho debe tener la longitud suficiente para contener una zona de transferencia de masa en estado estacionario. La dispersión axial o la mezcla axial pueden no ser exactamente iguales en las dos torres, pero con el cuidado necesario, este método de diseño es muy útil.

Un procedimiento alterno aproximado que se puede usar en lugar de integrar y obtener áreas, es suponer que la curva de avance o ruptura, de la figura II.5 es simétrica en  $C_f/C_o = 0,5$  y  $t_s$ . Entonces, el valor del  $t_c$  de la ecuación 2.15 es simplemente  $t_s$ . Esto implica que el área bajo la curva entre  $\theta_B$  y  $t_s$  es igual al área sobre la curva entre  $t_s$  y  $\theta_T$ .

## II.4 Adsorbente a estudiar

Atendiendo a los objetivos de este trabajo se toma como sujeto de estudio: un biopolímero. Los biopolímeros son especies químicas de alto peso molecular que forman parte de las paredes celulares de animales y vegetales; éstos son los principales responsables de la capacidad bioadsorbente de las biomásas. Un biopolímero utilizado como adsorbente se denominan bioadsorbente y en este grupo se encuentra la lignina.

### II.4.1 La lignina.

La lignina es un grupo de polímeros fenólicos que se localizan en el tejido leñoso de la planta, su estructura permite que sea utilizado como adsorbente. Su nombre proviene del término latino *lignum*, que significa madera, de allí que a las plantas que contienen gran cantidad de lignina se las denomina como “leñosas”.

La madera se encuentra compuesta por celulosa, hemicelulosa, y la lignina, ésta última cumple la función de aglutinar a la celulosa y hemicelulosa en las fibras

de la célula vegetal, siendo el segundo biopolímero más abundante en la superficie terrestre después de la celulosa.

## II.4.2 Propiedades generales

Las ligninas aisladas experimentalmente o comerciales son sólidos friables, por lo general polvos, sin forma cristalina visible, ni aún en el microscopio electrónico, (Ralph et al,2004). Su color suele ser pardo, aunque experimentalmente se han logrado ligninas un poco más claras. Son insolubles en agua, en ácidos minerales fuertes y en hidrocarburos. Sin embargo, las ligninas comerciales son solubles en soluciones alcalinas acuosas y algunas son también solubles en muchos compuestos orgánicos oxigenados y en aminas.

## II.4.3 Estructura

Están conformadas por macromoléculas extremadamente complejas; constituyen un polímero aromático, heterogéneo, ramificado, donde no existe ninguna unidad repetida definidamente. Una representación de la estructura de las ligninas propuesta por Paraliji en el año 2005 puede apreciarse en la figura II.6.

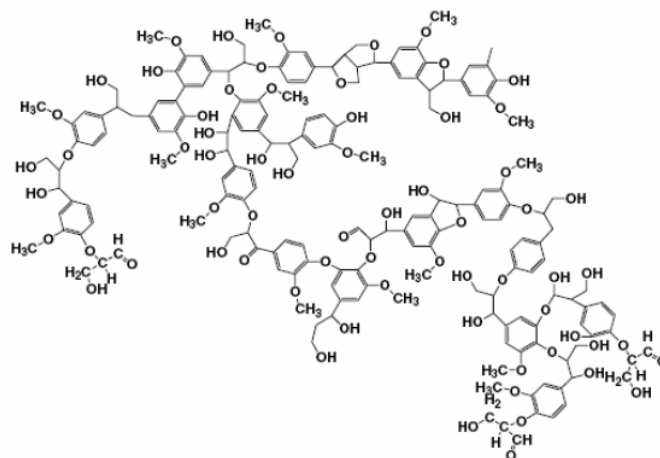


Figura II.6 Representación química de la estructura de la lignina. (Paraliji, 2005)

#### II.4.4 Métodos de caracterización de la lignina.

##### *Análisis elemental.*

Dos sustancias pueden presentar grandes diferencias entre sus propiedades fisicoquímicas a causa de su naturaleza química (átomos que constituyen, tipos y formas de enlace, fuerzas intermoleculares, estabilidad de las moléculas, entre otros). Un ejemplo generalizado de esto, lo dan los compuestos orgánicos e inorgánicos y es por ello, el conocimiento de su composición y estructura química de los respectivos compuestos.

El análisis elemental es una técnica que proporciona el contenido total de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre presente en un amplio rango de muestras de naturaleza orgánica e inorgánica tanto sólidas como líquidas. La técnica está basada en la completa e instantánea oxidación de la muestra mediante una combustión con oxígeno puro a una temperatura aproximada de 1200°C. Los diferentes productos de combustión CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O y N<sub>2</sub>, son transportados mediante el gas portador (He) a través de un tubo de reducción y después selectivamente separados en columnas específicas para ser luego desorbidos térmicamente. Finalmente, los gases pasan de forma separada por un detector de conductividad térmica que proporciona una señal proporcional a la concentración de cada uno de los componentes individuales de la mezcla (Bautista, 2008).

Los campos de aplicación de esta técnica son diversos y van desde el análisis de combustibles fósiles (carbón, coque, gasolina, aceite minerales, gasoil, etc.) hasta la industria farmacéutica y la química fina, pasando por el análisis de suelos, industrial alimenticia, cerámicas, etc.

***Análisis por espectroscopia de infrarrojo (IR).***

El espectro de infrarrojo de una molécula se obtiene como resultado de medir la intensidad de una radiación exterior absorbida, para cada longitud de onda, que hace posible la transición entre dos niveles de energía vibracional diferentes. Dicha radiación infrarroja es comúnmente definida como una radiación electromagnética que comprende las frecuencias entre 14300 y 20  $\text{cm}^{-1}$  (0,7 y 500 $\mu\text{m}$ ) siendo la región entre 4000 y 400  $\text{cm}^{-1}$  es la más empleada para los compuestos orgánicos.

La técnica espectroscopia de infrarrojo es usada para determinar qué tipo de grupos funcionales están presentes en un compuesto determinado y en qué tipo de ambiente se encuentran estos grupos funcionales.

Como es sabido a pesar de las extensas investigaciones la estructura de la lignina aun no es completamente entendida. Sin embargo con el desarrollo de las técnicas espectroscópicas, se puede dar información concerniente a las cadenas laterales, los grupos aromáticos y sustituyentes conjugados de la lignina (Ahvazi y Argyropoulos, 1997). También se obtiene información entorno a grupos funcionales como carbonilos e hidroxilos, así como la presencia de carbonos saturados e insaturados.

La tabla 1 es una recopilación de las bandas de absorción que se han identificado en la lignina de madera molida (MWL)

**Tabla 1:** Asignación de bandas de infrarrojo de ligninas de madera molida (MWL)  
(M.S. Jahan et al, 2007)

Rango de banda $\text{cm}^{-1}$	Designación
3412-3460	Elongaciones -OH
3000-2842	Elongaciones -CH en grupos metilos o metileno
1738-1709	Elongaciones C=O en cetonas no-conjugadas, grupos carbonilos y en grupos ester (frecuentemente de origen carbohidrato); aldehídos conjugados y ácidos carboxílicos que absorben alrededor de $1700 \text{ cm}^{-1}$
1655-1675	Elongaciones C=O; en p-subestructuras, aril cetonas; sustituyentes electronegativos fuertes más bajo el numero de onda
1593-1605	Vibraciones del esqueleto aromático + elongaciones C=O; S>G: G condensado >G eterificado.
1505-1605	Vibraciones del esqueleto aromático (G>S)
1460-1470	Deformaciones C-H; asimétrico en -CH <sub>3</sub> y -CH <sub>2</sub> -
1422-1430	Vibraciones del esqueleto aromático combinados con C-H deformaciones en plano
1365-1370	Elongaciones C-H alifático en CH <sub>3</sub> , No en OMe; OH fenólico
1325-1330	Anillo S + Anillo G condensado; (p.e., Anillo G sustituido en la posición 5)
1266-1270	Anillo G + elongaciones C=O
1221-1230	C-C + C-O + elongaciones C=O; G condensado > G eterificado
1200	Alargamiento -OH de alcohol secundario
1166	Típico de ligninas HGS; C=O en grupos ester (conjugados)
1140	Deformación C-H Aromático en el plano; típicos de unidades G; por lo cual G condensado > G eterificado
1128-1125	Deformación C-H Aromático en el plano (típicos de unidades S); + alcoholes secundarios + elongaciones C=O
1086	Deformación C-O en alcoholes secundarios y éteres alifáticos
1030-1035	Deformación C-H Aromático en el plano (G > S); + deformación C-O en alcoholes primarios; + elongaciones C=O (no-conjugados).
966-990	Deformación -HC=CH- fuera del plano, (trans)
915-925	C-H fuera del plano; aromático
853-858	C-H fuera del plano en la posición 2, 5, y 6 de unidades G
834-835	C-H fuera del plano en la posición 2 y 6 de S, y en todas las posiciones de unidades H
817-832	C-H fuera del plano en la posición 2, 5, y 6 de unidades G

### *Análisis superficial.*

El área superficial de un material es una propiedad de importancia fundamental para el control de velocidad de interacción química entre sólidos y gases o líquidos. La magnitud de esta área determina, por ejemplo, cuán rápido se quema un

sólido, cuán pronto se disuelve un polvo dentro de un solvente, cuán satisfactoriamente los materiales de construcción resisten las inclemencias del tiempo, cuán satisfactoriamente un catalizador promueve una reacción química, o cuán efectivamente un adsorbente elimina un contaminante. La estimación del área superficial es una variable que en el caso de la lignina puede dar información de la contribución física en el proceso de adsorción (González, 2008).

BET es una regla muy conocida para la absorción física de moléculas de gas en una superficie sólida, y es la base para una técnica analítica que mide la superficie específica de un material (Hazard, 2007).

La medición de la superficie es necesaria para aplicaciones muy diferentes, principalmente cuando la superficie de los materiales es parte activa fundamental, por ejemplo, en catalizadores, la superficie interna de la pasta de cemento endurecida, el carbón activo y los compuestos para pulido. La superficie se expresa en metros cuadrados por gramo ( $\text{m}^2/\text{g}$ ), y es el resultado de medir la rugosidad de la superficie y la cantidad y la distribución por tamaño de los poros abiertos.

La técnica más utilizada y más exacta para medir el total de una superficie es la absorción de gas. Las moléculas de gas de tamaño conocido se condensan en la superficie desconocida de la muestra. Al cubrir por completo la superficie y abrir los poros de cada partícula con un gas condensado, el analizador de superficie puede determinar la superficie, incluidas las irregularidades y el interior de los poros, hasta un nivel atómico. La técnica requiere una superficie limpia, ya que la muestra debe llevarse a una temperatura elevada al vacío para eliminar el gas (un paso necesario).

El gas utilizado normalmente es nitrógeno, ya que tiene un tamaño molecular bien determinado, es inerte, es fácil de obtener con una elevada pureza y tiene un coste razonable. La muestra desgasificada mediante alto vacío, se sumerge, dentro del tubo de ensayo, en un baño de enfriado de nitrógeno líquido a  $-195\text{ }^\circ\text{C}$ . En esta etapa,

la muestra está preparada para atraer moléculas de gas cuando éstas puedan entrar en el tubo de ensayo.

Entonces se registran la cantidad de gas adsorbido y la presión de la muestra resultante. Estos datos se someten a una serie de cálculos para obtener la superficie. Un método de cálculo ampliamente aceptado es el BET. Aunque la teoría es compleja, las mediciones de BET son relativamente sencillas, con un amplio campo de aplicación y con unos resultados altamente reproducibles (Hazard, 2007).

## **II.5 Antecedentes.**

Los antecedentes de este trabajo se fundamentan en las investigaciones realizadas en los últimos años, y las cuales están dirigidas a determinar el comportamiento de la lignina o el material lignocelulósico como adsorbente y al desarrollo de plantas de adsorción a pequeña escala (laboratorio y planta piloto) que empleen este material como adsorbente. A continuación se presenta una descripción de algunos trabajos.

### **II.5.1 Lignina como adsorbente.**

**Itriago y Pérez (2005)** determinaron la capacidad adsorptiva de la lignina sobre metales pesados contenidos en licores ácidos, para ello se llevó a cabo una experimentación a nivel de laboratorio, trabajando con soluciones de Ni, de V y soluciones de mezcla Ni-V, éstos a diferentes proporciones. Los análisis realizados dieron como resultado que el Ni tiende a adsorberse más fácilmente que el V, cuando ambos están en solución a distintas proporciones; además se obtuvo que a bajas concentraciones de estas mezclas de metales pesados, el Ni no se vio afectado por la presencia del V y se adsorbió por completo, pero a concentraciones más altas disminuyó el porcentaje de adsorción; en estos casos la competencia entre los metales



es bastante notoria. Por otro lado, proponen una serie de modelos que de manera sencilla explican el comportamiento de los metales durante el proceso de adsorción. Se tiene la lignina con todos sus centros activos constituidos por todos los microporos de distintos tamaños contenidos en ella; la variedad de grupos funcionales presente en la lignina le puede conferir cierta irregularidad al monómero; sin embargo, indican desconocer la estructura específica. En el estudio realizado es indicado que el proceso de adsorción es del tipo físico, donde el tamaño del átomo de cada metal, exige cierta selectividad a la escogencia del centro activo.

**Rua, Orjuela (2007)** Evaluaron dos variedades de aserrín de pino para la remoción de  $\text{Ni}^{+2}$  presente en efluentes industriales. Este trabajo contó con un estudio comparativo a través de operaciones *batch* que permitió establecer la influencia de la concentración inicial del metal, la relación adsorbente efluente y la velocidad de agitación en el proceso. Se obtuvo que para una de las variedades de aserrín la adsorción fue de 0,53 mg Ni/g, y en el proceso de una columna de adsorción a escala piloto, la cual presentaba una relación  $D_c/d_p$  de aproximadamente 400 se alcanzó una eficiencia de 57%. Estos resultados sumados a la fácil adquisición y bajo costo del material lo hace un adsorbente potencial.

**Pérez et al (2007).** Estudiaron el poder de la lignina, proveniente de los licores ácidos de la Industria Venezolana del papel como adsorbente de metales pesados, Ni y V. En dicho trabajo la muestra se analizó a través de Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear, donde se indicó que aún cuando la lignina presenta un área superficial pequeña (1000 veces menor a la del Carbón Comercial), ésta posee capacidad adsorbente. Esto vino dado por la creación de complejos formados entre los iones metálicos de Ni, V y los sitios activos de la molécula de lignina (principalmente grupos fenólicos y metóxidos).

### II.5.2 Evaluación de la planta piloto

**Fontaine y Rojas (2007)**, Montaron una planta a escala banco que permitió demostrar la capacidad adsorptiva de la lignina a esa escala así como evaluar el efecto del pH, cantidad de adsorbente y tiempo de vida de la columna empacada, lo que permitió plantear el diseño ecoeficiente de una planta a escala piloto de adsorción de lecho fijo que permita establecer la factibilidad técnica y económica para la instalación de este proceso de remoción de metales a mayor escala, provea la información para su diseño, permita evaluar los efectos de diferentes variables de operación del proceso de adsorción, siendo lo suficientemente versátil para permitir el estudio de procesos adsorptivos y la evaluación de adsorbentes de diferentes granulometrías.

**Bianco, De Sousa (2008)**. Evaluaron el montaje y puesta en marcha de una planta de adsorción a escala piloto, el trabajo se inició con un proceso de *commissioning* que permitió la actualización de los documentos de ingeniería desarrollados en etapas previas de diseño, la adecuación de los equipos, la selección, procura e instalación de los mismos y la evaluación de riesgos; para culminar con la puesta en marcha de la planta y la validación de los procesos de adsorción. Este trabajo reveló que el proceso de adsorción se llevó a cabo satisfactoriamente al ser usado para diferentes sistemas adsorbato/adsorbente además de estos procesos de validación se obtuvo que en la planta los tiempos de ruptura eran superiores para el material lignocelulósico, en comparación al carbón activado, trabajando con soluciones de AzMet, lo cual confiere una mayor vida útil al material en estudio y gran factibilidad para ser empleado como adsorbente.

**Casanova (2009)** En su trabajo de maestría siguiendo el trabajo de Fontaine y Rojas (2007) propuso el diseño de una planta piloto de adsorción para el estudio y evaluación de adsorbentes que permita observar la influencia de las variables

involucradas y el escalamiento a mayores tamaños. Las pruebas realizadas en este trabajo evaluaron el uso de dos tipos de adsorbentes el carbón activado y el material lignocelulósico, también se trabajó con diferentes adsorbatos. Los resultados permitieron concluir que la instalación de la planta piloto de adsorción para el estudio y evaluación de adsorbentes es técnica y económicamente factible.

**CAPITULO III****METODOLOGÍA GENERAL**

En este capítulo se presenta la metodología general que fue empleada para cumplir con los objetivos establecidos en las consideraciones generales de estudio en el mejoramiento de la eficiencia de un lecho fijo de adsorción con lignina a escala piloto. Para ello la metodología se dividió en siete etapas, que facilitan la comprensión y el desarrollo del trabajo, las cuales son las siguientes:

**III.1 Etapa 1: Estudio del estado del arte del proceso de adsorción en columnas de lecho fijo.**

Etapa dirigida a la búsqueda, revisión y recopilación de la documentación y el material bibliográfico relacionado con el proceso de adsorción en columnas de lecho fijo y el comportamiento del material lignocelulósico como adsorbente.

Fundamentados en esto, se procedió a la selección de aquellos parámetros sobre los cuales se considera recae el mayor peso a la hora de evaluar las condiciones para hacer más eficiente la columna de lecho fijo. Tal es el caso, del tamaño de partícula del adsorbente y el tiempo de retención al cual se somete el proceso de adsorción.

**III.2 Etapa 2: Preparación y caracterización del material adsorbente.**

Para esta sección de la metodología se detalló todo lo referente a la preparación del aserrín proveniente de las industrias madereras, y así transformarlo en

material lignocelulósico listo para ser usado en las diversas pruebas de adsorción en la respectiva planta piloto.

### III.2.1 Preparación del material adsorbente.

El aserrín, es el principal material de desecho de las industrias madereras, constituyéndose en materia prima para la formación de material lignocelulósico, el cual se obtiene por previo tratamiento. Dicha preparación se llevó a cabo en dos sub etapas:

- *Separación mecánica* a través del tamizado, lo que determinó la influencia de la granulometría del material lignocelulósico en el proceso de adsorción. Esto se basó en la bibliografía y en diferentes investigaciones conjunto como lo es Rua y Ojeda (2007) estableciendo una relación  $D_c/d_p$  de 400. A su vez, Martin (1978) apoya una relación de  $D_c/d_p$  superior a 50 y por último, Mc Cabe et al (1998) fundamenta una relación  $D_c/d_p$  un valor cercano a 8. Basándose en lo mencionado anteriormente, para la columna C-1101A correspondiente a la planta piloto mostrado en el apéndice 8 cuyo diámetro es 0,04 m, se empleó un tamaño de partícula bajo los siguientes rangos:

- 500 $\mu$ m - 600 $\mu$ m.
- 1000 $\mu$ m - 1180 $\mu$ m.
- 5000 $\mu$ m - 6000 $\mu$ m.

En la figura III 7 se expone el tamaño de partícula referente al rango de granulometría previamente indicado. Para ampliar la investigación con respecto a la influencia de tamaño en partícula del material adsorbente y brindar un rango más amplio de estudio, también se estudiaron bajo las siguientes granulometrías:

- 850  $\mu\text{m}$  - 1000  $\mu\text{m}$
- 1250  $\mu\text{m}$  - 2000  $\mu\text{m}$
- 3150  $\mu\text{m}$  - 4000  $\mu\text{m}$



Figura III.7 Material lignocelulósico tamizado a diferentes granulometrías.

- *Eliminación de la hemicelulosa*, de acuerdo al procedimiento sugerido por Bianco y De Sousa (2008), luego de realizar el respectivo tamizado al aserrín, el mismo se llevó a un medio básico de pH 12 a través de una solución de Hidróxido de Potasio (KOH) durante 3 días, para eliminar la hemicelulosa entre otros contaminantes. Posteriormente, se efectuó el filtrado y secado para obtener un material lignocelulósico listo para llevar a cabo su caracterización. A su vez, en la figura III 8 (a) muestra el aserrín dentro de la solución de KOH y en la figura III 8 (b) se plasma el secado a través de una lámpara generadora de calor.



(a)



(b)

Figura III.8 (a) Tratamiento del material lignocelulósico con KOH (b) Secado del material lignocelulósico.

### III.2.2 Caracterización del material adsorbente.

Para la caracterización del material lignocelulósico, efectuaron tres tipos de análisis, los cuales fueron realizadas por el personal técnico especializado del Laboratorio de carbón y Residuales de Petróleo de la Universidad Simón Bolívar y los cuales consistían en:

*El Análisis Elemental*, por medio del método combustión en alta temperatura se determinó la composición elemental de Carbono (C), Hidrógeno (H) y Azufre (S) en el material lignocelulósico.

*El Análisis de espectroscopia de infrarrojo* se realizo usando el método de la pastilla de KBr, para ello se empleo 5% de muestra por gr. de KBr y el equipo un TENSOR 27 de 8 ciclos con resolución:  $4\text{ cm}^{-1}$ , y rango de trabajo:  $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$

Para *el Análisis de Superficie* se empleó un equipo denominado ASAP (*Surface Area Porosimetry System*), marca Micromeritics, modelo 2000. Una vez secada y desgasificada la muestra de material lignocelulósico, se le hizo circular nitrógeno para que fuese adsorbido en la superficie de la mencionada muestra. Por último, se utilizó la isoterma BET donde el equipo ASAP realizó el correspondiente análisis obteniendo información con respecto al área superficial específica.

### III.3 Etapa 3: Preparación del lecho adsorbente.

Una vez obtenido el material lignocelulósico, se condujo a la preparación del lecho adsorbente donde se llevó a cabo el respectivo llenado total de la columna de la planta piloto. Esta última posee una altura de 0,4 m y un diámetro de 0,04 m y se ejecutó el empaquetamiento de forma manual sin ejercer presión hasta ocupar completamente el volumen de la respectiva columna de lecho fijo. Una vez que la

columna se encontró totalmente llena por el adsorbente lignocelulósico, éste se le midió la masa a través de una balanza y posteriormente se humedeció con agua para evitar la compactación del lecho durante el proceso de adsorción.

#### III.4 Etapa 4: Obtención de curvas de saturación del lecho adsorbente.

Para la elaboración de las curvas de saturación, inicialmente se realizaron tres (3) pruebas de adsorción empleando como lecho adsorbente el material lignocelulósico, y como adsorbato se utilizó una solución de azul de metileno.

Estas pruebas se llevaron a cabo en la planta a escala piloto ubicada en el laboratorio de Química Ambiental de la Universidad Simón Bolívar. La misma puede ser apreciada en la siguiente figura:



Figura III.9 Planta de adsorción a escala piloto. (Bianco, De Sousa, 2008).

La primera prueba consistió en circular una carga de solución de AzMet a una concentración inicial de 200 ppm por un lecho de 0,40 m de altura en adsorbente lignocelulósico con un diámetro de partícula establecido entre 500 - 600  $\mu\text{m}$  y un caudal de 6 l/h de solución adsorbente. Una vez que se dispusieron las condiciones de flujo y concentración inicial del adsorbente a partir de la investigación de Bianco y



De Sousa (2008), posteriormente se realizaron dos (2) pruebas bajo las condiciones anteriores, pero en cada caso se modificó el tamaño de partícula de material lignocelulósico, una entre 1000 - 1180  $\mu\text{m}$  y la otra entre 5000 - 6000  $\mu\text{m}$  respectivamente, éste último tamaño de partícula tuvo forma de cubos.

Las curvas de ruptura se realizaron tomando muestras del efluente cada 10 min y analizándolas con un equipo de colorimetría UV visible, con el cual se determinó la absorbancia de la muestra, y por medio de la curva de calibración del apéndice N° 1 se conocía la concentración presente de AzMet, se hallaron las respectivas concentraciones del material adsorbente.

Es importante mencionar, una vez que el proceso de adsorción llega al punto de ruptura, se incrementa la concentración de azul de metileno en el efluente a la salida de la columna hasta llegar a su punto inicial de concentración de 200 ppm. Por lo tanto, cuando dichas concentraciones lograron alcanzar valores mayores a 10 ppm, se requirió la dilución de la solución del efluente para hallar la respectiva concentración diluida. Esto se debe a que el equipo UV Visible se basa en la ley de Lambert-Beer, lo cual esta posee una limitación que se refiere a su validez sólo para concentraciones muy diluidas. (Harvey D, 2000)

En la siguiente tabla, se exponen las pruebas de adsorción para evaluar el efecto de la variación del tamaño de partícula.

**Tabla N° 2** Pruebas de adsorción para distintos diámetro de partícula (A-B-C).

Prueba	Adsorbato	Concentración (ppm)	Adsorbente	Tamaño de partícula (µm)	Flujo (l/h)
1	AzMet.	200	Mlig A	500-600	6
2	AzMet.	200	Mlig B	1000 - 1180	6
3	AzMet.	200	Mlig C	5000 - 6000	6

Posteriormente se realizaron nuevas pruebas de adsorción variando el tamaño de la granulometría del adsorbente, así obteniéndose una mayor cantidad de resultados con el fin de ampliar el rango de estudio y determinar cuál es la granulometría adecuada. Esto se debe el amplio rango que existe entre el tamaño de partículas de la prueba B y el tamaño de partículas de la prueba C, pero igualmente se consideró tomar un tamaño de partículas por debajo de los valores de la granulometría de la misma prueba B. Por lo tanto, se ejecutaron tres (3) nuevas pruebas partiendo como eje central el tamaño de partículas de la prueba B generando dos (2) tamaños por encima y uno (1) por debajo de la granulometría antes mencionada.

Para visualizar mejor lo mencionado anteriormente, la tabla N° 3 muestra los tamaños de partícula del material lignocelulósico y las condiciones del proceso.

**Tabla N° 3** Pruebas de adsorción para distintos diámetro de partícula (E-F-G).

Prueba	Adsorbato	Concentración (ppm)	Adsorbente	Tamaño de partícula (µm)	Flujo (l/h)
4	AzMet	200	Mlig E	850 - 1000	6
5	AzMet	200	Mlig F	1250 - 2000	6
6	AzMet	200	Mlig G	3150 - 4000	6

Una vez adquirido el tamaño de partícula del material lignocelulósico que generó resultados más eficientes, fue comparado por el adsorbente universal denominado carbón activado, con tal fin de poseer una referencia para el proceso de adsorción en lechos fijos. Para esta prueba, se usaron las mismas condiciones iniciales y las condiciones de operación para los procesos de la tabla N° 3 anteriormente expuesta, pero usando el carbón activado como lecho en la columna del proceso

Una vez establecida la granulometría más apropiada, esta última se mantuvo fija y se efectuaron dos (2) pruebas de adsorción, en las cuales el parámetro objeto de variación en el proceso fue el flujo volumétrico de alimentación a la columna, para ello se manipularon los porcentajes de operación de la bomba P-1101 de la planta piloto cuya ubicación se puede apreciar en el apéndice N° 8, en él se encuentra un diagrama completo de la planta. A su vez, la conversión de cantidad de flujo requerido a el porcentaje de operación de la bomba se obtuvo a partir de la curva de calibración del apéndice N° 7, basados en que los flujos de operación debían estar uno por encima y otro por debajo del usado en las otras pruebas mostradas en la tabla N° 2 y la tabla N° 3 respectivamente. Por lo tanto se empleó un flujo de 4 l/h y otro de 10 l/h., donde se estimó el tiempo de retención respectivamente para cada condición de flujo en el proceso de adsorción y se apreció cual condición de flujo es el más adecuado para el mejoramiento en la interacción adsorbato-adsorbente. De esta forma, se puede resumir las condiciones de las pruebas en la tabla N° 4:

**Tabla N° 4** Resumen de pruebas de adsorción variando flujo de alimentación.

Prueba	Adsorbato	Concentración (ppm)	Adsorbente	Tamaño de partícula (µm)	Flujo (l/h)
7	AzMet	200	Mlig B	850 - 1000	4
8	AzMet	200	Mlig B	850 - 1000	10

### III.5 Etapa 5: Propuesta de las mejoras al sistema.

Una vez realizadas las diferentes corridas, se efectuaron las propuestas para llevar a cabo el mejoramiento del proceso de adsorción específicamente en la columna de lecho fijo.

Primeramente, dentro de las propuestas se combinaron 50% en masa de dos (2) de las granulometrías que ofrecieron mejores resultados correspondiente a las pruebas expresadas en la Tabla N° 2, conformándose el nuevo material lignocelulósico nombrado AB.

La siguiente propuesta consistió en colocar un distribuidor de líquido a la mitad de la columna, para lograr que el distribuidor quedara lo más cercano a la mitad de la columna, se consideró dividir la masa del lecho en dos partes iguales. El empacado de la columna se llevó a cabo introduciendo una parte del material lignocelulósico, luego el distribuidor y finalmente la mitad faltante del material.

El material empleado en el empaque de la columna correspondió al que presentó resultados más eficientes en las pruebas de adsorción plasmadas en la Tabla N° 3.

Es importante señalar, que las condiciones iniciales (concentración) y de operación (flujo), para la evaluación de las mejoras antes mencionadas coinciden, con las condiciones usadas en las primeras seis pruebas. Todas las pruebas que conformaron para la realización de las curvas de ruptura, incluyendo los ensayos correspondientes a las posibles mejoras, se encuentran plasmadas en el apéndice N° 2

### **III.6 Etapa 6: Evaluación de los modelos matemáticos**

Para la evaluación de la columna de adsorción se trabajó con los siguientes modelos matemáticos: Michaels (MTZ) y lecho muerto (LUB); ambos utilizaron los datos de las curvas de ruptura que se generaron en la etapa mencionada anteriormente.

El modelo Michaels (MTZ), permitió determinar la altura de la zona de intercambio de masa o MTZ, para obtener esta altura se usó el procedimiento planteado en la sección II.3.1 de los fundamentos teóricos.

Mientras que el modelo lecho muerto (LUB), tuvo el fin de conocer la porción de lecho que no está siendo utilizado en el proceso de adsorción, el procedimiento planteado en la sección II.3.2 de los fundamentos teóricos, es el que se adoptó para su desarrollo.

### **III.7 Etapa 7: Análisis y discusión de resultados**

A esta etapa correspondió la discusión y análisis de los resultados obtenidos en el mejoramiento de la eficiencia de la columna de lecho fijo a escala piloto. Tales resultados se enfocaron en la comparación de las curvas de rupturas que se obtuvieron por cada prueba de adsorción que se llevó a cabo, sin olvidar la comparación exhaustiva que se realizó para determinar el mejor adsorbente de acuerdo con el tamaño de partícula, la influencia del cambio de caudal y de las propuestas de mejoras en el mismo proceso de adsorción. A su vez, se estableció el proceso con mayor adsorción de AzMet y se estudiaron los resultados que se obtuvieron de la utilización de los modelos matemáticos.

## CAPÍTULO IV

### RESULTADOS Y ANÁLISIS

En esta sección se mostrarán y discutirán los resultados obtenidos en el mejoramiento de la eficiencia de la columna de lecho fijo a escala piloto. Tales resultados se enfocaron en el estudio de caracterización elemental y superficial al material lignocelulósico, así como en la comparación de las curvas de rupturas que se obtuvieron para cada prueba de adsorción que se llevó a cabo, y en la evaluación de los modelos matemáticos.

#### **IV.1 Caracterización del material lignocelulósico.**

La caracterización del material lignocelulósico permite aproximar la disponibilidad de sitios activos para la adsorción así como estimar la composición química del adsorbente lo que ayudará a predecir el mecanismo de adsorción, la máxima cantidad de adsorbato que es retenido y comparar con materiales lignocelulósicos usados en anteriores investigaciones.

##### **IV.1.1. Análisis elemental.**

Para el análisis elemental, se determinaron los porcentajes de Carbono, Hidrógeno y Azufre plasmado en las muestras As1, As2 y As3. Con este estudio se busca demostrar que a pesar que las muestras empleadas provienen de diferentes fuentes, químicamente poseen las mismas propiedades. Si se observase alguna disparidad de relevancia entre los análisis tanto elemental como de superficie para las muestras As1, As2 y As3 es posible la existencia de una dispersión de los resultados

no atribuibles a las condiciones operacionales de la columna. En la Tabla 5, se exponen los resultados obtenidos del respectivo análisis elemental.

**Tabla N° 5** Resultados del análisis elemental para diferentes materiales lignocelulósicos.

Muestra	%P C (%p/p)	%P H (%p/p)	%P S (%p/p)
<b>As1</b>	41,22 ± 0,26	6,87 ± 0,09	0
<b>As2</b>	43,17 ± 0,50	6,42 ± 0,08	0
<b>As3</b>	40,82 ± 0,66	7,61 ± 0,09	0

Como se puede apreciar en la tabla N° 5, se determinaron los porcentajes en peso para las muestras de material lignocelulósico provenientes de diferentes fuentes dentro del campo de la industria maderera. Es importante apreciar, que la diferencia en el rango de porcentaje en peso (%p/p) de C es de 2,35%, lo cual es indicativo de la existencia de una gran semejanza de porciones de C a pesar que el aserrín proviene de diferentes industrias de la madera. A su vez, se puede observar una diferencia de % P de 1,89% para el caso de H, con lo cual se indica una semejanza en cantidades en peso de Hidrógeno de las muestras estudiadas de material lignocelulósico. Adicionalmente es posible indicar la no presencia de trazas de S en las muestras tratadas para el análisis elemental indistintamente del origen del respectivo aserrín. Sin embargo, el equipo para la determinación del estudio del análisis elemental posee como limitante el cálculo de %P para C, H y S, no fue posible un estudio referente al %P en Nitrógeno (N), Oxígeno (O) u otros elementos, donde se debe encontrar la diferencia en el % P.

Si se compara el material lignocelulósico mostrados en la tabla N° 5 con un estudio realizado por Ivancic y Rydholm (1959) el cual es la composición elemental de algunas preparaciones de ligninas provenientes de varias especies de madera (ver tabla N° 6), se puede observar claramente que el rango de composición en C, varían en mayor proporción con respecto a los obtenidos en este trabajo, mientras que para

el rango de composición de H existe un mayor grado de concordancia en resultados de un estudio y otro.

**Tabla N° 6** Composición elemental de ligninas provenientes de varias especies de madera.

Especie de madera	%P C (%p/p)	% (P) H (%p/p)	%(P) O (%p/p)
Piceas abies	63,8	6,0	29,7
Picea mariana	63,7	6,3	29,4
Pinus silvestres	64,0	6,1	29,8
Tsuga heterophylla	63,4	6,3	29,8
Thuja alicata	63,8	6,1	30,1
Betuna verrucosa	58,8	6,5	34,0
Populus tremula	60,4	6,2	33,0
Fagus Silvatica	60,3	6,3	33,4

El propósito de realizar una comparación de estudios elementales, es demostrar que la lignina es una macromolécula extremadamente compleja, heterogénea donde no existe ninguna unidad repetida definidamente (Pérez, 2007). De acuerdo con la tabla N° 6 del grupo de materiales lignocelulósicos provenientes de variadas especies de madera, existe una diferenciación entre los %P para el elemento C con respecto a los %P de C reportados en la tabla N° 5 correspondiente al material lignocelulósico en estudio. Esto se debe a que el principal problema de la definición de la lignina es no presentar una estructura regular, es decir, es variable en su composición de un material a otro, por lo que no es sencillo hallar una definición exacta (Ralph et al., 2004).

Cabe acotar, que dependiendo del tipo y duración del tratamiento químico empleado para la obtención del material lignocelulósico a partir de industrias de la madera, varía su peso molecular y grupos funcionales afectando la estructura molecular de la lignina (Geo y James, 1935; Kubo y Kadla, 2004). Es posible predecir



en el análisis elemental para el material lignocelulósico As1, As2 y As3, la presencia de %P de O como elemento de la estructura molecular de la lignina, tal es el caso del estudio realizado Ivancic y Rydholm (1959) mostrado en la tabla N° 6, el cual contiene el 31,2% en promedio del elemento O.

#### IV.1.2. Análisis Espectroscópico de Infrarrojo.

El análisis de Espectroscopia de Infrarrojo, principalmente genera información con respecto a los enlaces presentes en la muestra en estudio. Para este respectivo análisis se escogió una sola muestra de material previamente molido (A), ya que se supone que independientemente de donde provenga el aserrín y si se realiza el mismo tratamiento químico para generar un material lignocelulósico para el proceso de adsorción, se obtendrá resultados similares para este análisis. En la figura IV.10 se puede observar el análisis espectroscópico para la muestra A dentro de la región de  $4000\text{ cm}^{-1}$  y  $400\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a los compuestos orgánicos.

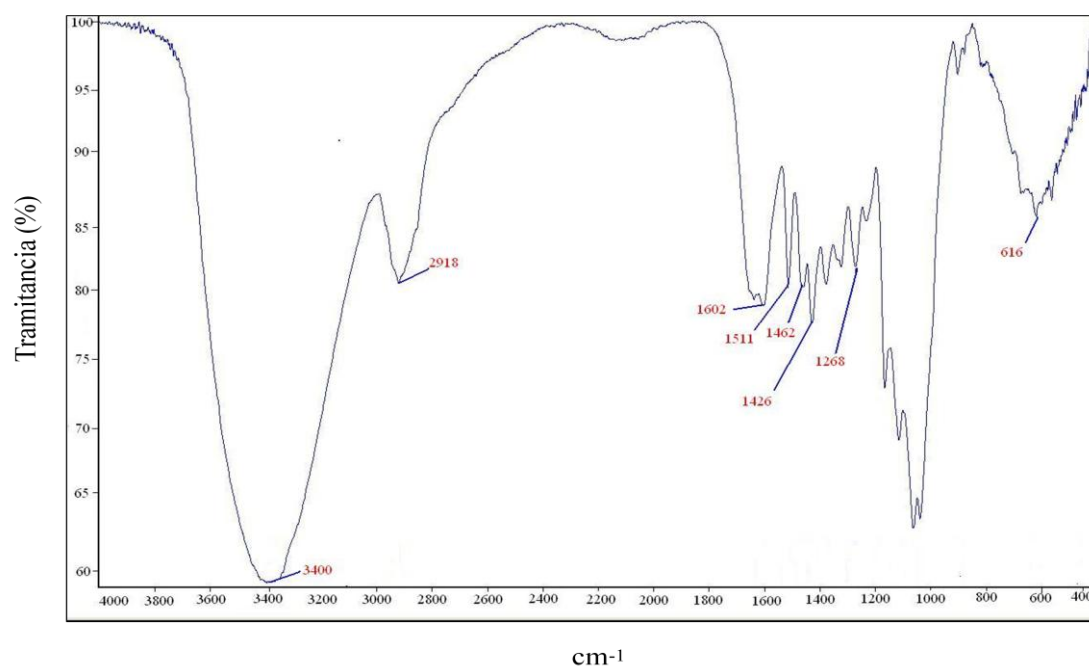


Figura IV.10 Espectroscopia de Infrarrojo para el material lignocelulósico A.

En la tabla N° 7 se presentan las bandas donde se observaron los picos y se relaciona con los tipos de enlaces presentes dentro de la molécula de adsorbente.

**Tabla N° 7** Bandas de adsorción generados por el espectro de infrarrojo del material lignocelulósico A.

Designación	Banda de adsorción (cm <sup>-1</sup> )	Rango de Localización
Elongación -OH	3400	3400-3460
Elongaciones -CH, grupos metilos o metilenos OCH <sub>3</sub>	2918	3000-2842
Elongaciones C=O	-	1709-1738
Vibraciones de esqueleto aromático + elongaciones C=O	1602	1593-1605
Vibraciones de esqueleto aromático	1511	1505-1515
Vibraciones de esqueleto aromático + deformaciones de C-H	1426	
Alargamiento C-H: grupos metil o metileno, -OCH <sub>3</sub>	1462	1460-1470
Anillos G+ elongaciones C-O	1268	1266-1270
Alargamiento -OH de alcohol secundario	-	
Deformaciones C-H en Arom + deformación C-O en alcoholes prim + deformación C-O de grupos metoxilos.	-	1030-1035
Vibración enlace C-S, grupos sulfónicos	618	600-700

Como se puede observar en la tabla N° 7, existe una distribución de los elementos C, O y H en elongaciones -OH, grupos metilos o metilenos OCH<sub>3</sub>, vibraciones de esqueleto aromático con elongaciones C=O entre otros enlaces que no dejan de ser importantes que conforman la sustancia en estudio. Pero existe un enlace C-S que difiere del análisis elemental mostrado en la tabla N° 5, debido que éste último indicaba la ausencia del elemento S dentro de la muestra lignocelulósica. Esta

diferencia entre una prueba u otra se debe, posiblemente exista muy poco porcentaje en peso (%P) para el azufre el cual la prueba del análisis elemental no detecte.

En la tabla N° 8 muestra la comparación entre los resultados de la espectroscopia de infrarrojo de la muestra correspondiente al material lignocelulósico A y la lignina comercial Indulin AT.

**Tabla N° 8** Bandas de adsorción generados por el espectro de infrarrojo del material lignocelulósico A.

Designación	Banda de adsorción (cm <sup>-1</sup> ) de A	Banda de adsorción (cm <sup>-1</sup> ) de Indulin AT
Elongación –OH	3400	3428
Elongaciones -CH, grupos metilos o metilenos OCH <sub>3</sub>	2917	2937
Elongaciones C=O	-	-
Vibraciones de esqueleto aromático + elongaciones C=O	1645	1606
Vibraciones de esqueleto aromático	1510	1514
Vibraciones de esqueleto aromático + deformaciones de C-H	1426	-
Alargamiento C-H: grupos metil o metileno, -OCH <sub>3</sub>	1464	1462
Anillos G+ elongaciones C-O	1268	-
Alargamiento -OH de alcohol secundario	-	1200
Deformaciones C-H en Arom + deformación C-O en alcoholes prim + deformación C-O de grupos metoxilos.	-	-
Vibración en lace C-S, grupos sulfónicos	618	620

Para el cuadro N° 8, se puede apreciar que muy existe muy poca diferencia entre el espectro de infrarrojo entre una sustancia u otra, lo que quiere decir que el material lignocelulósico presenta características similares a la lignina comercial Indulin AT. La diferencia se puede notar en alargamiento –OH de alcohol secundario,

anillos G+ elongaciones C-O. Cabe destacar que esas diferencias entre una material y otro, se encuentra dentro del rango entre  $1200\text{ cm}^{-1}$  a  $700\text{ cm}^{-1}$  del espectro denominado huella dactilar, el cual es la zona más sensible debido que la mayoría de los enlaces sencillos generan bandas de absorción a estas frecuencias; como sus energías son aproximadamente iguales, se producen interacciones fuertes entre los enlaces vecinos. En ese último rango de estudio, se genera el carácter de singularidad y por consiguiente a la utilidad de la región para fines de identificación (Skoog, Holler, Nieman; 1992).

#### IV.1.3. Análisis superficial.

El análisis de superficie permite obtener el área real de la partícula en estudio, específicamente para esta investigación fue el material lignocelulósico. En la tabla N° 9 se muestra los resultados del análisis superficial para los materiales As1, As2 y As3 respectivamente.

**Tabla N° 9** Resultados del análisis de superficie para diferentes materiales lignocelulósico.

Muestra	Área BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
As1	$12,31 \pm 0,09$
As2	$19,90 \pm 0,04$
As3	$15,77 \pm 0,05$

Igual para el análisis elemental, el aserrín como materia prima para la obtención del material lignocelulósico, provino de diferentes fuentes de la industria maderera. Cabe acotar, que el material As2 posee una mayor área disponible para la adsorción llegando a obtener un valor de  $19,94\text{ m}^2/\text{g}$  para el caso de As3 y As1 llegó a alcanzar una menor área de  $15,82\text{ m}^2/\text{g}$  y  $12,4\text{ m}^2/\text{g}$  respectivamente. Es de suma importancia realizar la caracterización del material lignocelulósico, debido que el área superficial influye en el adsorbente en la eliminación de contaminantes (González, 2009). A su vez, el área de superficie depende tanto del tamaño de grano y de la

naturaleza intrínseca del material en estudio, es decir, mientras menor sea el tamaño de grano, mayor es el área de superficie para un mismo volumen de la fase; y de acuerdo con la naturaleza de cada material, cada muestra posee sus propias características cristalográficas y fisicoquímicas (Pérez, 2007).

Es posible que la diferencia de áreas superficiales entre las muestras As1, As2 y As3, se deba al tamaño de partícula de las mismas, pero a la vez no se considera que dichas diferencias en área superficial entre las muestras afecte el proceso de adsorción, porque el área disponible para dicho proceso es muy baja con respecto a un buen adsorbente estudiado por Rivera et al. (2005), como lo es el carbón activado con área acuerdo con la naturaleza de cada material, cada muestra posee sus propias características cristalográficas y fisicoquímicas (Pérez, 2007).

Para comparar los resultados de área superficial del material lignocelulósico en estudio, se presenta en la tabla N° 10 resultados de análisis superficial por la investigación de González (2008), muestras de ligninas precipitadas denominadas por el autor 3A, 4, 5A y 8.

**Tabla N° 10** Área superficial de las ligninas precipitadas 3A, 5A y 8.

Muestra	Área BET (m <sup>2</sup> /g)
<b>3A</b>	4,3 ± 0,3
<b>4</b>	7,37 ± 0,03
<b>5A</b>	5,02 ± 0,05
<b>8</b>	7,12 ± 0,09

Al realizar una comparación entre los resultados obtenidos en la tabla N° 9 y el estudio con ligninas precipitadas de la tabla N° 10 por González (2008), se determinó que esta última posee una diferencia de área superficial entre ellas de 3,02 m<sup>2</sup>/g, donde se pudo determinar la mayor área de esas ligninas precipitadas de 7,37 m<sup>2</sup>/g. Esto implica que el material lignocelulósico en estudio (As1, As2 y As3), posee un

área superficial un poco mayor con respecto a la lignina precipitada lo cual genera mayor cantidad de área aprovechable para el proceso de adsorción.

#### **IV.1.4. Distribución del tamaño de partícula (DTP)**

La investigación realizada por Bianco y De Sousa (2008), en la cual usaron una granulometría promedio de 450  $\mu\text{m}$  para realizar el proceso de adsorción dentro de la columna, obteniéndose una relación  $D_c/d_p$  de 89. Es por ello, que para la investigación del mejoramiento de la columna de lecho fijo de lignina a escala piloto se tomó como base los rangos presentados en diferentes estudios, Rua y Ojeda (2007), Martín (1978) y Mc Cabe et al. (1978). Por lo tanto, debido a que no era posible cambiar la columna por otra de diferente diámetro, se modificó el tamaño de la partícula en un rango de granulometría que abarca desde 500  $\mu\text{m}$  hasta 6000  $\mu\text{m}$  que permitiese tener una relación  $D_c/d_p$  en los rangos propuestos por los diferentes autores aunado a otros tamaños de partículas, cuya finalidad fue de ampliar la investigación con respecto a la influencia de la granulometría en el proceso de adsorción en la columna C-1101A (ver apéndice 8). La DTP del material lignocelulósico se encuentra distribuida bajo los siguientes rangos:

- 500 $\mu\text{m}$  - 600 $\mu\text{m}$ .
- 850 $\mu\text{m}$  - 1000 $\mu\text{m}$ .
- 1000 $\mu\text{m}$  - 1180 $\mu\text{m}$  (Martín, 1978)
- 1250 $\mu\text{m}$  - 2000 $\mu\text{m}$ .
- 3150 $\mu\text{m}$  - 4000 $\mu\text{m}$ .
- 5000 $\mu\text{m}$  - 6000 $\mu\text{m}$  (Mc Cabe et al., 1978)

#### **IV.2 Obtención de las curvas de saturación del lecho adsorbente**

En esta etapa se muestran las curvas de saturación o de ruptura para cada uno de los sistemas de adsorción con diferente tamaño de partícula, las cuales presentan la forma típica de “S”, correspondiente a las curvas de saturación favorables, en ellas se

puede apreciar el punto de ruptura, y el punto de saturación, obtenidos a partir de la metodología experimental planificada.

En la figura IV.11 se comparan tres curvas de saturación, generadas a escala piloto empleando soluciones acuosas a 200 ppm de azul de metileno (AzMet) con un caudal de 6 l/h, como adsorbato, y material lignocelulósico a diferentes granulometrías, como adsorbente. En dicha gráfica se observa que, para el material lignocelulósico (Mlig) C, no se obtiene una curva de saturación definida con la forma típica, sino una serie de puntos que demuestran que el proceso de adsorción no es llevado a cabo de forma eficiente, ya que la saturación es inmediata; por lo tanto no es apreciable los puntos característicos de una curva de saturación, como lo es el punto de ruptura y el punto de saturación.

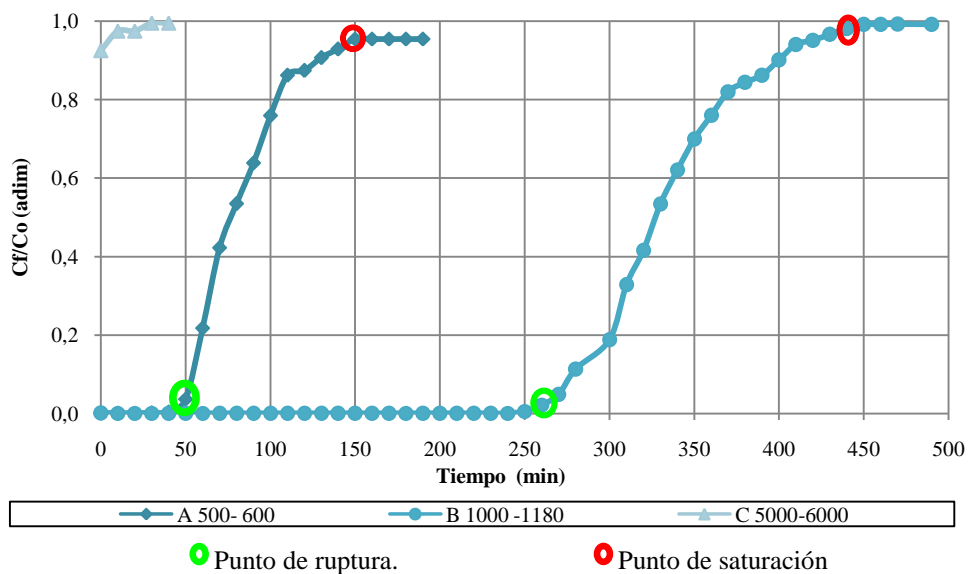


Figura IV.11 Curvas de Ruptura para 200 ppm de solución de AzMet y Mlig a diferentes granulometrías. (A-B-C)

Recordando que el Mlig C, es el de mayor tamaño empleado durante el estudio se puede entonces suponer que las dimensiones y la forma del mismo propician que se generen dentro de la columna canalizaciones provocando que la adsorción no sea eficiente.

En la figura también se aprecia que al aumentar el tamaño de partícula del adsorbente de A hasta B, el tiempo de ruptura es 4 veces mayor, mientras que el tiempo de saturación se incrementa 3 veces con respecto A, dichos valores son reportados en la tabla N° 11. Esto conlleva a que la capacidad de adsorción del material es menor que la del material B. La diferencia presentada entre el Mlig A y Mlig B es debida al tamaño de la partícula; las del material A al ser muy pequeña se adhiere y compacta unas con otras al entrar en contacto con el fluido, esto causa que el área superficial de algunas partículas no queden expuestas para la transferencia del soluto. Caso contrario ocurre con B, quien presenta una adsorción mayor y una saturación más lenta. (Casanova, 2009).

**Tabla N° 11** Tiempos de ruptura y saturación de los materiales A-B-C

Material lignocelulósico	Tamaño de partícula ( $\mu\text{m}$ )	Mad (g)	$\theta_B$ (min)	$\theta_T$ (min)
A	500-600	63	50	150
B	1000-1180	55	260	440
C	5000-6000	65	ND	ND

El comportamiento obtenido para las pruebas anteriores demuestran que al aumentar el tamaño de partícula de B hasta C, el proceso de adsorción no se produce, esto lleva a pensar que entre el material B y el C se puede encontrar un valor máximo al cual el proceso es eficiente. En la búsqueda de confirmar la suposición mencionada se tomaron nuevos rangos para el tamaño del material adsorbente cercanos a B. Para estos ensayos se mantuvieron las condiciones de operación anterior, flujo y concentración.

Las curvas de saturación del proceso con las nuevas granulometrías junto con la curva generada por el material B se encuentran representadas en la figura IV 12, en la cual se aprecia las curvas de saturación bien definidas junto con sus puntos de ruptura y saturación.



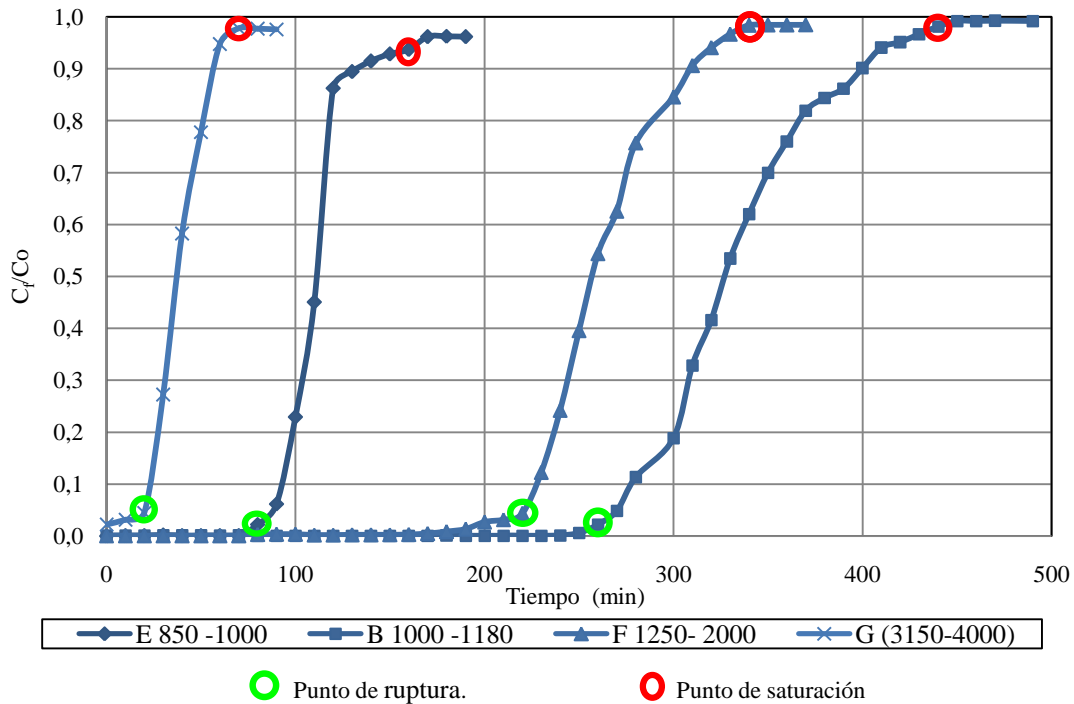


Figura IV.12 Curvas de Ruptura para 200 ppm de solución de AzMet y Mlig a diferentes granulometrías.

Al analizar los Mlig. E, F y G a través de las curvas de ruptura, se tiene que sus tiempos de saturación son menores a los alcanzados por B, por lo cual se continúa considerando este último material como es el más eficiente.

En el gráfico también se puede apreciar que si se aumenta el tamaño del material adsorbente hasta el valor del material G, lo que genera una disminución del área superficial, el proceso de adsorción no es eficiente, pero también queda demostrado que para un material lignocelulósico con partículas muy pequeñas como el caso de E y a pesar que su área es mayor, la eficiencia disminuye. Por la posible compactación del material en la columna.

Asociado a las figuras N° IV 12 se muestra la tabla N° 12 los valores obtenidos de tiempo de ruptura ( $\theta_B$ ), tiempo de saturación ( $\theta_T$ ), así como la cantidad de masa empleada como lecho adsorbente (Mad.) para los materiales E-F-G

**Tabla N° 12** Resumen de parámetros evaluados en el proceso de adsorción a diferentes diámetros de partícula.

Material lignocelulósico	Tamaño de partícula ( $\mu\text{m}$ )	Mad (g)	$\theta_B$ (min)	$\theta_T$ (min)
E	850-1000	53	80	160
F	1250-2000	38	230	330
G	3150-4000	32	20	70

El hecho que los materiales B y F posean el tiempo de saturación más elevado, hace pensar que son estos dos los que tienen un mejor comportamiento. Sin embargo la masa empleada para cada material, varía de acuerdo al tamaño de la partícula, mientras más grande es ésta, menor es la cantidad de masa empleada para el relleno de la columna. Si se compara la masa de B y la de F, entre las que existe una diferencia 17 g, hace pensar que posiblemente esta diferencia es la que produce que el tiempo de saturación de B sea mayor al tiempo de F; debido a que al tener mayor cantidad de superficie disponible para la transferencia el tiempo de saturación es mayor

Si se realiza una corrección de los tiempos de ruptura y saturación de la curva B, partiendo de que la masa empleada por éste es solo un 44% de los 55 g empleados para su estudio y este valor multiplicándolo por cada uno de los tiempos de B se obtiene una curva como la presentada en la figura IV 12, donde también se compara con la curva de F.

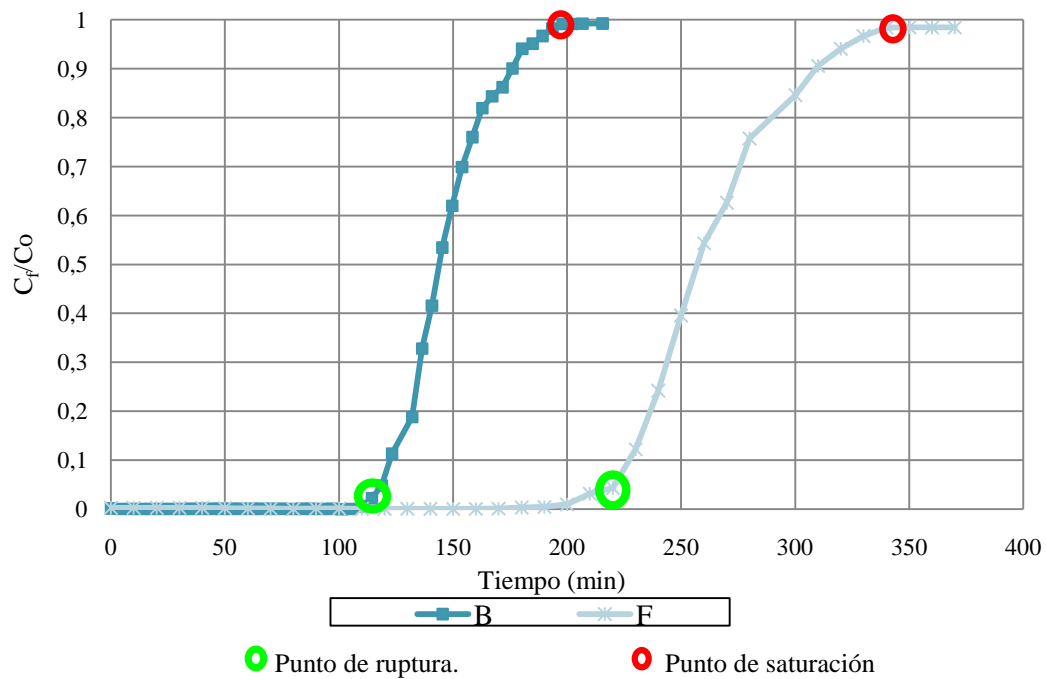


Figura IV.13 Curvas de ruptura corregida para el Mlig B comparada con F

En la figura IV 13 se aprecia que al trabajar a B con una base de igual masa a la de F su tiempo de saturación disminuye, evidenciándose lo que se había expresado anteriormente, que una mayor cantidad de masa de B producía tiempos de saturación mayor y viceversa y dejando en claro que el material F representa los mejores resultados.

Otra forma de visualizar la capacidad adsorptiva de los materiales y de cómo ésta depende del tamaño de partícula se puede apreciar en la tabla N° 13.

**Tabla N° 13** Relación de la capacidad de adsorción y la relación de diámetro de columna entre diámetro de partícula.

Mlig	$w_{ad}$ (g adsorbidos/g adsorbente)	$D_c/dp$ (adim)
A	0,03	75
B	0,12	35
C	< 0,03	< 8
E	0,04	45
F	0,14	25
G	0,03	12

Estas relaciones confirman lo visto gráficamente que la mayor capacidad adsortiva es generada por los materiales B y F y son ellos los mejores adsorbentes. Sin embargo la mayor relación de adsorción es para el Mlig F la cual es de 0,14 (g de masa adsorbida/g masa de masa de adsorbente), por tanto es este material el más eficiente, ya que adsorbe mayor cantidad de AzMet con menor cantidad de adsorbato.

Un punto importante de esta discusión y aunado con lo expresado en secciones anteriores, para el análisis superficial realizado al material, permite suponer que dentro de la columna se puede estar propiciando otro tipo de adsorción, una vez que ya se ha establecido que la adsorción física se encuentra dentro del proceso. Esto se puede justificar con el valor obtenido por F para la relación de masa adsorbida entre masa de adsorbente ( $w_{ad}$ ). A pesar de que este material usa una menor cantidad de masa como adsorbente su capacidad adsortiva es mayor.

Los resultados de la tabla N° 13 se presenta de forma gráfica en la figura N° IV 14. En ella se puede observar que existe una tendencia en el comportamiento de la relación de masa adsorbida entre masa de adsorbente ( $w_{ad}$ ), que va depender de ( $D_c/dp$ ).

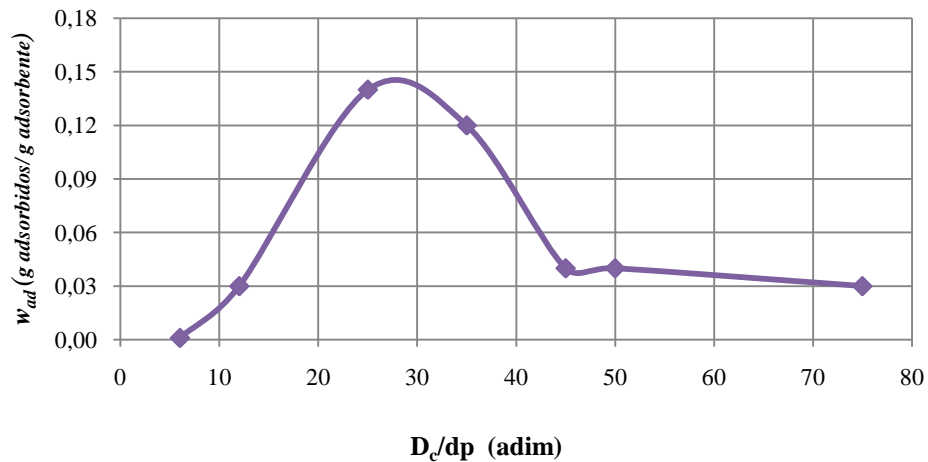


Figura IV 14 Curva de tendencia relación masa adsorbida/masa adsorbente y diámetro de columna/diámetro de partícula

La tendencia puede ser descrita de la siguiente manera, a medida que la relación  $D_c/d_p$  aumenta,  $w_{ad}$  va aumentando hasta alcanzar un punto máximo de eficiencia en la adsorción, a partir de ese punto si la relación diámetro de columna entre el diámetro de partícula ( $D_c/d_p$ ) se aumenta  $w_{ad}$  disminuye y se vuelve ineficiente.

Se puede decir entonces que la eficiencia del proceso de adsorción estudiado se ve afectada por la relación  $D_c/d_p$  y que la naturaleza del material adsorbente, en cuanto a dimensión y forma de la partícula influye también en este comportamiento, como se ha planteado con los resultados anteriores.

El mejor valor obtenido para el sistema de AzMet –Mlig para la relación diámetro de columna entre el diámetro de partícula ( $D_c/d_p$ ) se encuentra que es igual a 25, este valor corresponde al tamaño de partícula del material F. Este resultado es consistente con los resultados discutidos para la figura IV 11 y IV 13.

### IV.3 Evaluación de los modelos Matemáticos.

El proceso de adsorción en columnas, como se ha mencionado basa su estudio en el concepto de zona de transferencia de masa (MTZ) y sólo considera la resistencia global del proceso que se tiene a partir de las curvas de saturación o ruptura; adicionalmente puede completarse este método usando otros modelos para el estudio del proceso de adsorción. A continuación se discute el análisis para los modelos empleados en el desarrollo de este trabajo.

#### IV.3.1 Modelo de Michaels

Basados en el modelo de Michaels, y usando el procedimiento planteado en la sección II.3.1 de la revisión bibliográfica, se determinó la altura de la zona de adsorción ( $h_z$ ) para cada uno de los materiales utilizados, y el valor de coeficiente global de adsorción ( $K_{ya_p}$ ).

La altura MTZ ( $h_z$ ) es un parámetro indicativo de la porción del lecho que es empleada efectivamente, si la altura MTZ supera a la propia altura de la columna, se tiene un diseño inadecuado del proceso y este se vuelve ineficiente. (Simões, et al 2005). Partiendo de este concepto se presentan en la tabla N° 14 los resultados de la altura MTZ ( $h_z$ ), y el coeficiente global de transferencia de masa.

**Tabla N° 14** Altura de la zona de transferencia de masa y coeficiente global de transferencia de masa a distintos diámetro de partícula.

Tamaño de partícula ( $\mu\text{m}$ )	Nombre	$h_z$ (m)	$K_y a_p$ ( $\text{kg/s m}^3$ )
500-600	A	0,42	8,
850-1000	E	0,32	11
1000-1180	B	0,23	25
1250-2000	F	0,16	29
3150-4000	G	0,99	27
5000-6000	C	> 1	<27

En la misma se puede apreciar como la altura de la zona de transferencia de masa para A-C-G supera la longitud de la columna, la cual es de 0,40 m, estos resultados justifica el por qué el proceso en estos materiales es ineficiente, y su saturación ocurre de forma inmediata.

Caso contrario ocurre con los materiales B-E-F, donde las alturas de la zona de transferencia son menores a la altura de la columna y el proceso de adsorción es considerado eficiente y efectivo.

La menor altura MTZ obtenida corresponde con material F, el estudio realizado para éste demuestra que dentro de la columna se logran al menos dos alturas de zonas de transferencia de masa; cualquier múltiplo de la  $h_z$  dentro de la columna proporciona una mayor capacidad adsorptiva y propicia una saturación del lecho más lenta (Schweitzer, 1979).

Por tal razón el material F es considerado el material más eficiente para el sistema estudiado de Azul de Metileno- material lignocelulósico en la columna de 0,40 m de adsorción de la planta.

Los valores de los coeficientes globales de transferencia de masa, coinciden con los resultados discutidos hasta esta etapa, es decir, la rapidez de transferencia más alta corresponde con los materiales que poseen el tiempo de saturación más largo, y su tasa adsorbida es mayor como es el caso de B y F. A pesar que los coeficientes de materiales C y G son altos el proceso de adsorción en ellos no es eficiente, debido a que en ellos predomina el efecto de la altura de transferencias de masa, la cual es mayor que la altura de la columna.

Por otra parte, se tiene que la diferencia entre los  $K_{ya_p}$  obtenidos para uno de las evaluaciones de los tamaños de partículas, muestran que existe una mayor resistencia a la transferencia de masa, en los materiales más pequeños A y E.

Otra forma interpretar los resultados de la tabla N° 14 se representa en la figura IV 15, donde se aprecia una tendencia evaluada a partir de las  $h_z$  y  $D_c/d_p$  para los sistemas estudiados a diferentes granulometrías y bajo las mismas condiciones de operación.

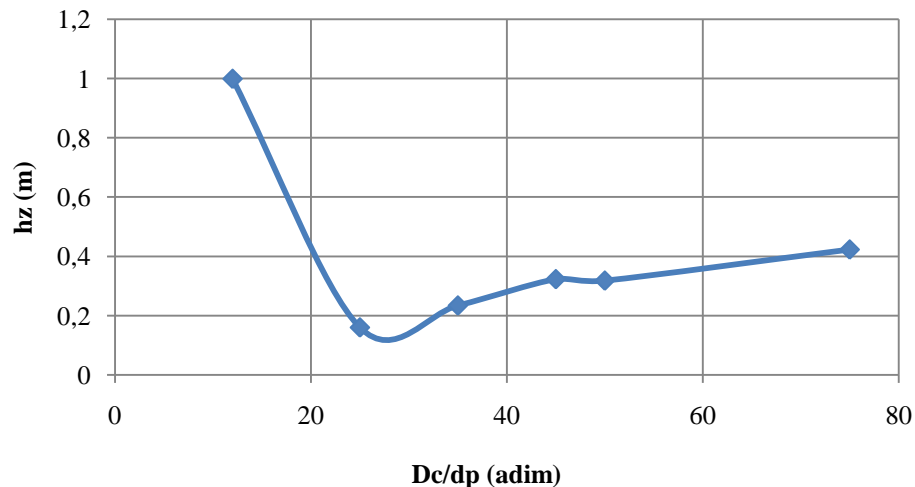


Figura IV 15 La relación entre la altura de transferencia de masa y  $D_c/d_p$  de material lignocelulósico a diferentes granulometrías.



La tendencia muestra que a medida que aumenta la relación  $D_c/d_p$  la altura  $h_z$  se reduce hasta obtener un mínimo, posterior a él las alturas  $h_z$  aumentan progresivamente. Ese valor mínimo corresponde con el sistema estudiado más eficiente del proceso AzMet- Mlig F, debido a que dentro de la columna de 0,4 m se garantizan al menos dos alturas de la zona de transferencia, y como se mencionó anteriormente, esta condición es necesaria para que se produzca una mayor capacidad adsortiva y la saturación no ocurra inmediatamente.

### IV.3.2 Lecho Muerto

El método de lecho muerto se empleó para conocer la porción de lecho que no está siendo utilizado en el proceso de adsorción. En la tabla N° 15 se muestra el porcentaje de lecho muerto obtenido para todos los sistemas de AzMet-Mlig estudiados.

**Tabla N° 15** Longitud de lecho no usado para los diferentes materiales empleados como adsorbente.

Nombre	Tamaño de partícula ( $\mu\text{m}$ )	Altura lecho usado (%)	LUB (%)
A	500-600	62	38
E	850-1000	72	28
B	1000-1180	75	25
F	1250-2000	87	13
G	3150-4000	72	28
C	5000-6000	ND	ND

Los resultados de este estudio reflejan, que al evaluar la columna empleando los adsorbentes de diferentes tamaños, se obtienen porcentajes de lecho no utilizados menores de 40%, siendo el material F el que proporciona el menor valor de lecho no utilizado y corresponde a un 13%.

Para el resto de los materiales A-B-E-G y el porcentaje de lecho no utilizado es superior al 20%. En el caso del material C, los resultados obtenidos no permiten determinar la cantidad de lecho no usado en el proceso.

Con estas pruebas se confirma lo indicado por Casanova, 2009, quien en sus estudios obtuvo que el lecho no usado era superior al 50% de la columna, e indicó que aumentar el tamaño de partícula favorecía la resistencia al paso del flujo del fluido, evitando que éstas se adhirieran unas a otras al hidratarse y se compactasen, generando un taponamiento en la columna y una mala distribución del fluido.

#### **IV.4 Evaluación del efecto del tiempo de retención empleando las curvas de ruptura.**

Un mayor tiempo de contacto entre el adsorbato y el adsorbente, garantiza que la adsorción se lleve a cabo eficientemente. Este tiempo se evaluó variando los caudales de entrada a la columna; usando el material B. y tres caudales diferentes con las condiciones de operación establecidas en la metodología. El material B fue empleado en este estudio, debido que el material F disponible era insuficiente para realizar las pruebas. Se consideró este material porque después de F, es el que está generando los mejores resultados.

Las curvas de saturación obtenidas para cada caso se expresaron como la masa adsorbida (mg) en función del tiempo (min). Las curvas se graficaron de esta forma, pues se hace visible la cantidad de azul de metileno adsorbido para cada prueba y facilita la comparación y discusión de los resultados. Dichas curvas se muestran en la figura IV 16.

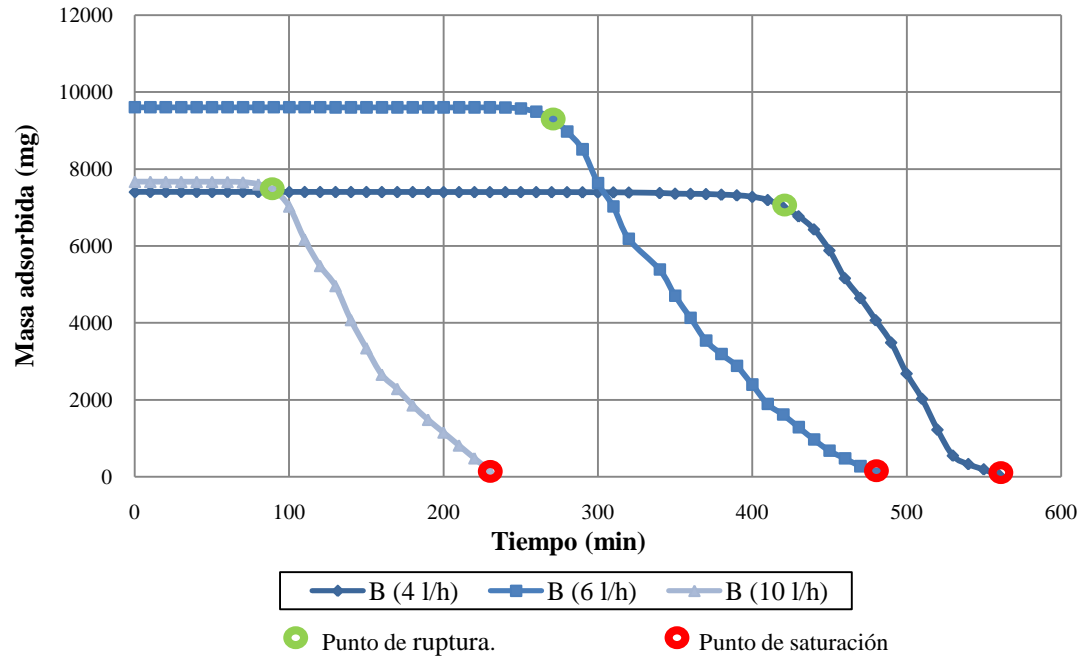


Figura IV 16 Curvas de ruptura del material lignocelulósico B a diferentes caudales.

El comportamiento de las curvas coincide con lo esperado, a medida que se aumenta el caudal el punto de ruptura, señalados en la figura en color verde, aparece más rápido al igual que la saturación, señalado en la figura en color rojo, por tanto la cantidad de masa adsorbida es menor. Esto se debe a que el tiempo de contacto para que se lleve a cabo la adsorción eficientemente no es suficiente. A simple vista no se puede decir que condiciones de operación son las más eficientes, sin embargo si se compara por los puntos de ruptura se tiene que las mejores condiciones de operación son las utilizadas al caudal de 4 (l/h).

Al evaluar otras variables del proceso para comparar su comportamiento se tiene como resultado lo reportado en la tabla N° 16.

**Tabla N° 16** Resumen de las variables evaluadas para comparar el material lignocelulósico “B” a diferentes caudales.

Nombre	MTZ (m)	$K_y a_p$ (kg/s m <sup>2</sup> )	LUB (%)	$w_{ad}$ (g adsorbidos/g adsorbente)
B(4 l/h)	0,15	31,3	17,5	0,11
B(6 l/h)	0,234	25	25	0,12
B(10 l/h)	0,318	13,1	25	0,07

Así se tiene que al aumentar el tiempo de retención, manipulando el caudal para trabajar a 4 l/h, la altura de transferencia de masa se hace menor, el coeficiente global de transferencia de masa aumenta y se favorecido el proceso puesto que la cantidad de lecho no utilizado disminuye.

Aunque los parámetros evaluados coinciden en que las condiciones favorables para obtener una eficiencia mayor en la columna, es la de 4 l/h, al observar la relación de masa adsorbida entre la cantidad de adsorbente empleado ( $w_{ad}$ ) se tiene que a 6 l/h, el material presenta una mayor capacidad adsorptiva, que al ser trabajado a 4 l/h. Si bien la diferencia no es grande para la planta a escala piloto, puede ser representativa a escala industrial, por tal razón, se considera que las condiciones óptimas para llevar a cabo el proceso de adsorción es el evaluado a 6 l/h.

#### **IV.5 Comparación de la curva de ruptura de carbón activado con material lignocelulósico.**

El carbón activado, se considera un adsorbente casi universal de moléculas orgánicas; por tal razón se tomó como referencia para comparar con el material lignocelulósico F, empleando las mismas condiciones de operación para su evaluación. Las curvas de saturación de ambos se muestran en la figura IV 17, donde se observa que para el material lignocelulósico tanto el tiempo de ruptura como el

tiempo de saturación es superior al obtenido en el lecho de carbón activado, esto se le atribuye al poder adsortivo que presenta el material lignocelulósico y a sus características fisicoquímicas. (Bianco y De Sousa, 2008)

En la misma figura también es apreciable que la mayor adsorción es producida por el material lignocelulósico. El carbón activado es un adsorbente altamente eficiente, esta eficiencia es debida a la gran área superficial de intercambio que posee, para este caso en particular se empleó un carbon activado que en tamaño fuese próximo al del material lignocelulosico F. El hecho de aumentar el tamaño de partícula del carbon activado es posiblemente la causa de que se generen estos resultados por parte de este adsorbente, ya que al aumentar el tamaño de partícula su área de intercambio se reduce.

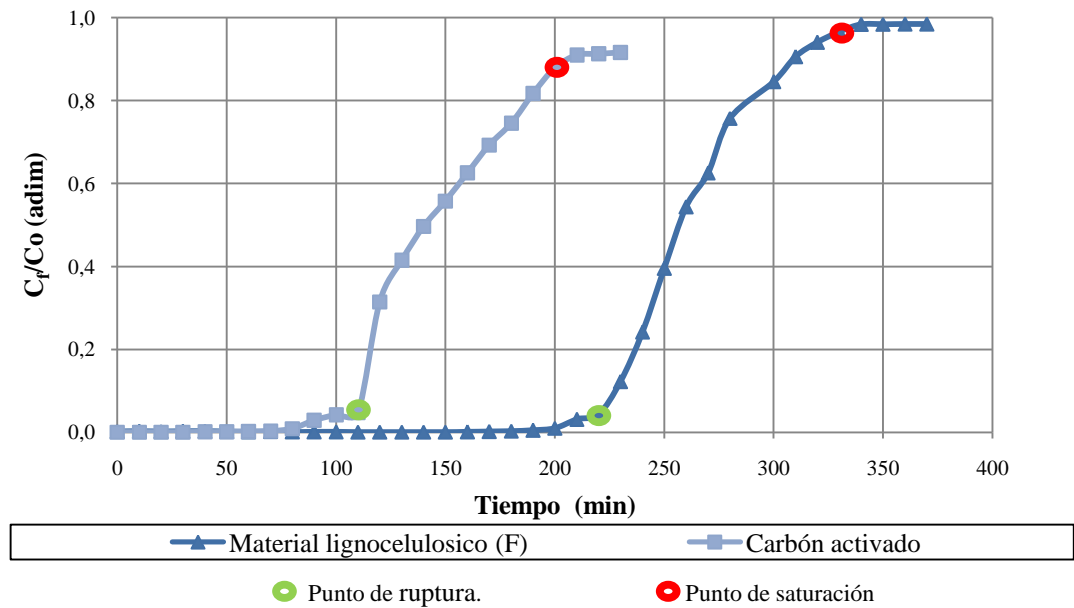


Figura IV 17 Curva de saturación a 200 ppm de solución de AzMet, usando como lecho de material lignocelulósico y carbón activado

Otros parámetros que se consideraron necesarios calcular para comparar el comportamiento y la eficiencia de ambos adsorbentes se detallan en la tabla N° 17,

donde se puede apreciar partiendo de los valores mostrados que el material lignocelulósico, tiene mayor capacidad de adsorbtiva que el carbón activado.

El material lignocelulósico F genera la mitad de la altura MTZ si se compara con la del carbón; mientras que el coeficiente global de transferencia demuestra que es el carbón activado el material que presenta mayor resistencia al proceso de adsorción. Al comparar los valores obtenidos para ambos materiales en la porción de lecho no utilizado y la relación de masa adsorbida, se tiene que la material lignocelulósico es 14 veces mejor adsorbente que el carbón activado y su lecho no utilizado es un 70% menor. Lo que demuestra que es el material lignocelulósico es más eficiente para el sistema de adsorción estudiado que el carbón activado.

**Tabla N° 17** Variables determinadas para la comparación de carbón activado con el material lignocelulósico.

Tamaño de partícula ( $\mu\text{m}$ )	Nombre	MTZ (m)	$K_{ya_p}$ (kg/s $\text{m}^2$ )	LUB (m)	$W_{ad}$ (g adsorbidos/g adsorbente)	$D_c/d_p$
1250-2000	F	0,16	29	0,05	0,14	25
1000-2000	Ca	0,34	17,4	0,16	0,01	30

#### IV.6 Evaluación de mejoras del sistema:

Entre las propuestas para mejorar el sistema se estudió la posibilidad de combinar dos materiales con diferentes granulometrías. Para este ensayo se combinaron las muestras A y B, y así estudiar el efecto que produce un nuevo material lignocelulósico con partículas de mayor y de menor tamaño, donde podría obtenerse un mejor arreglo en el empaquetamiento de la columna que pudiese mejorar el proceso de adsorción. La utilización de variadas granulometrías se basó en la generación de partículas denominadas puenteantes, conformadas por las partículas

de menor tamaño que se colocan entre los espacios que quedan entre partículas de mayor tamaño donde se considera como principal propósito la disminución de las canalizaciones entre estas últimas mencionadas anteriormente (Meza y Pérez, 2001).

A su vez, como segunda propuesta se estudió la posibilidad de colocar un distribuidor de líquido a la mitad de la columna, con el fin de mejorar el paso de flujo en la misma al momento de la realización de la prueba de adsorción. Esto se propuso con la finalidad de disminuir las mencionadas canalizaciones al interior de la columna y lograr el mejor aprovechamiento de los sitios activos del material lignocelulósico.

La tabla N° 18 muestra los parámetros obtenidos considerando las mejoras del sistema, donde se puede observar claramente que la relación de adsorción es de 0,04 para todas las propuestas para el proceso de adsorción.

**Tabla N° 18** Resumen de pruebas de adsorción considerando las mejoras del sistema (I.)

Tamaño de Partícula ( $\mu\text{m}$ )	Nombre	MTZ (m)	$K_y a_p$ ( $\text{kg/s m}^2$ )	LUB (m)	$W_{ad}$ (g adsorbidos/g adsorbente)	$D_c/d_p$
500-600	A	0,42	8	38	0,03	75
1000-1180	B	0,23	11	25	0,11	35
Aprox. 820	AB	0,39	12	35	0,04	48
600-800	D	0,32	14	25	0,04	50

Se puede decir que la presencia de material tipo A influyó en el comportamiento del material B al momento de combinarlo, restándole eficiencia al mismo, apreciándose en el valor de la zona de transferencia de masa (MTZ) de la mezcla de granulometrías (AB), se encuentra mucho más cercano al material A con una diferencia con este último de 0,03 m. Igual ocurre con la porción de lecho muerto (LUB), donde el respectivo material AB solo posee un diferencia del 3% por debajo

del material lignocelulósico A. Asimismo, sucede con los gramos adsorbidos de AzMet por gramo de adsorbente en material combinado ( $w_{ad}$ ), adquiriéndose una diferenciación por encima con respecto al material lignocelulósico A de 0,01 g adsorbidos/g adsorbente. Contrariamente ocurre con la velocidad de transferencia de masa, el cual si ocurrió una mejoría en el resultado ya que el respectivo valor se encuentra por encima del material A, con una diferencia de 1 kg/(s.m<sup>2</sup>).

Los resultados del material lignocelulósico D, se pueden comparar con los de la combinación AB, ya que su tamaño de partícula es una aproximación de esta última, demostrándose así que no existió ninguna mejoría en el proceso de adsorción y el material A afecta negativamente el proceso, debido al tamaño de la granulometría usada el cual es bastante pequeño.

La tabla N° 19, expone el resumen de las pruebas de adsorción, pero estimando el uso de un distribuidor de líquido separando por una cantidad igual en masa el material lignocelulósico F.

**Tabla N° 19** Resumen de pruebas de adsorción considerando las mejoras del sistema (II)

Tamaño de Partícula (µm)	Nombre	MTZ (m)	$K_{yap}$ (kg/s m <sup>2</sup> )	LUB (%)	$w_{ad}$ (g adsorbidos/g adsorbente)	D/dp
1250-2000	F	0,16	29	13	0,14	25
1250-2000	Fd	0,31	17,4	38	0,04	25

De acuerdo con la Tabla N° 19, el distribuidor de flujo no mejoró el proceso de adsorción, debido que la eficiencia del proceso disminuyó en un 30% al verse comparado con el material adsorbente de la misma granulometría, lo cual puede atribuirse a que el respectivo distribuidor generó una resistencia más al paso del fluido dentro de la columna. A su vez, esos resultados concuerdan con lo expresado



con la bibliografía, debido que para diámetros muy pequeños no es efectiva la transferencia de masa para el uso de un distribuidor de líquido, específicamente cuando la torre o la columna es rellena por un lecho de empaques (Treybal, 1997). Además, para torres empacadas que poseen un diseño con un diámetro inferior a 3 pies, no es recomendable el uso de redistribuidores de líquido ya que aumentaría la caída de presión y no generaría ningún cambio representable en la eficiencia del proceso (Walas, 1990).

## CONCLUSIONES

Luego de cumplir todos los objetivos relacionados con el mejorar la eficiencia en el proceso de adsorción de la planta a escala piloto, se presentan las conclusiones obtenidas de este estudio.

- ❖ El área superficial obtenida para el material estudiado es aproximadamente 1000 veces menor que la del carbón activado y de magnitud comparable a la de la lignina usada en estudios anteriores del grupo Tecall.
- ❖ Se observa que un aumento del tamaño de partícula hasta llegar a la relación diámetro de columna entre el diámetro de partícula ( $D_c/d_p$ ) de 25, ofrece una mayor adsorción mejorando el comportamiento y la eficiencia en la columna.
- ❖ Se demuestra que el material lignocelulósico F (1250-2000  $\mu\text{m}$ ), es el más eficiente para llevar a cabo el proceso de adsorción en la columna a escala piloto.
- ❖ Se encontró que para la columna de la planta a escala piloto y para el sistema de material lignocelulósico-AzMet, la relación diámetro de columna entre el diámetro de partícula ( $D_c/d_p$ ) que mejora la eficiencia del proceso es de 25.
- ❖ Se tiene que para la relación diámetro de columna entre el diámetro de partícula ( $D_c/d_p$ ) óptima, la altura de la zona de transferencia de masa a presentar un valor mínimo, siendo éste el de operación más eficiente.

- ❖ Se estableció una tendencia en forma de campana al graficar la capacidad de adsorción con respecto a la relación diámetro de columna entre el diámetro de partícula ( $D_c/d_p$ ), la cual es representativa al comportamiento de una planta a escala industrial.
- ❖ Se demuestra que el tamaño de la partícula, influye en la rapidez de transferencia de masa, para el sistema en estudio la mayor resistencia se observa en los materiales de menor tamaño.
- ❖ El estudio a diferentes granulometrías, permitió reducir el porcentaje de lecho muerto a valores inferiores de 40%, con esto se demuestra la importancia en la selección del tamaño de partícula para el proceso.
- ❖ Se confirma que aumentar el tiempo de retención del proceso, retrasa la aparición de los puntos de ruptura y saturación en el sistema de adsorción.
- ❖ Se confirmó que el material lignocelulósico posee mayor capacidad adsortiva que el carbón activado.
- ❖ Se obtuvo que las propuestas de mejoras, las cuales fueron: la combinación de granulometrías de 50% en masa y el distribuidor de líquido en el centro de la columna dividiendo el empaque en dos partes iguales en masa; repercutieron negativamente sobre el proceso de adsorción, disminuyendo su eficiencia.

## **RECOMENDACIONES**

Finalmente, se exponen algunas de las recomendaciones para un óptimo funcionamiento y a su vez, para futuras mejoras de la Planta Piloto de Adsorción de lecho fijo en Lignina.

- ✓ Evaluar la factibilidad técnica y económica para la implementación de un sistema que mida la caída de presión en la columna de adsorción C-1101, ya que esta última podría afectar en la distribución del adsorbato en la columna de lecho fijo.
- ✓ Se recomienda cambiar el material de la columna de adsorción C-1101, por un material transparente, que permita observar la dinámica adsorbato-adsorbente en el proceso, esto con el fin de visualizar en forma real como es el desplazamiento del fluido en el interior de la columna.
- ✓ Realizar pruebas mecánicas para verificar la compresibilidad del material adsorbente al momento de ocurrir el proceso de adsorción, lo cual permitirá verificar la resistencia que ejerce la compactación de material sobre la transferencia de materia.
- ✓ Realizar pruebas de variaciones de entalpías en el proceso de adsorción, que permitan determinar si la adsorción es física o química durante el proceso en estudio.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ❖ Ahvazi, B.C.; Argyropoulos, D.S. (1997); “Thermodynamic Parameters governing the stereoselective Degradation of Arylglycerol- $\beta$ -aryl Ether Bond in Milled Wood Lignin under Kraft Pulping conditions”. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, vol.12, N° 4, (pp. 282-288)
- ❖ Ajmal, M., Khan R.A., Anwar, S., Ahmad, J., Ahmad, R. (2003). Adsorption studies on rice husk: removal and recovery of Cd (II) from wastewater. *Bioresource Technology* 86, (pp147–149.)
- ❖ Amit, B. y Jain, A.K. (2005). A comparative adsorption study with different industrial wastes as adsorbents for the removal of cationic dyes from water. *Journal of Colloid and Interface Science* 281,(pp 49–55).
- ❖ Asok, A., Manas, B., Anjali, P. (2006). Fixed bed column study for the removal of crystal violet (C. I. Basic Violet 3) dye from aquatic environment by surfactant-modified alumina. *Dyes and Pigments* 69. (pp 245- 251)
- ❖ Atkins, P. W. (1991) *Fisicoquímica*. 3ª Edición. EUA. Addison-Wesley Iberoamericana.
- ❖ Bautista H., José (2008). Servicios técnicos de investigación. *Informe*. Universidad de Alicante. San Vicente de Raspeig, España. Recuperado el día 22 de octubre de 2009 en:  
[http://www.ua.es/es/investigacion/sti/servicios/analisis\\_instrumental/rayosx/analisis\\_elemental.html](http://www.ua.es/es/investigacion/sti/servicios/analisis_instrumental/rayosx/analisis_elemental.html).

- ❖ Barrow, G. (1964). Físicoquímica. (1era ed.). Ciudad de México, México: Editorial Reverte. (pp 733-756)
- ❖ Bianco, E y De Sousa, C. (2008). Montaje y arranque y evaluación de una planta de adsorción de metales pesados (Ni, V) sobre lignina a escala piloto. Trabajo especial de grado para obtener el título de Ingeniero Químico. UCV, Caracas.
- ❖ Casanova, J. (2009). Ingeniería conceptual y básica de una planta piloto de adsorción para el estudio y evaluación de adsorbente. Trabajo especial de grado para obtener el título de Magíster en Ingeniería Química. USB, Sartanejas.
- ❖ Fontaine, D y Rojas, M y. (2006). Diseño a nivel básico de una planta de adsorción de metales pesados sobre lignina a escala piloto. Trabajo especial de grado para obtener el título de Ingeniero Químico. UCV, Caracas.
- ❖ Geankoplis, C., (1998) Procesos de transporte y operaciones unitarias. México: Compañía Editorial Continental, S.A. (pp. 161-174, 776-777).
- ❖ Geo R. y James B. (1935). Effect of Pretreatments of Wood on the Lignin Determination, Industrial Engineering Chemical Anal. Vol. 7, pp 238-240.
- ❖ González, J., (2008). Caracterización de ligninas nacionales precipitadas por diferentes vías. *Trabajo de Grado. Coordinación de Licenciatura en Química*, Universidad Simón Bolívar. Sartenejas, Venezuela
- ❖ Gorrín, Y., Delgado L., Guerrero C. (2004). Caracterización de residuales de petróleo, estudios de su textura superficial, óptica y composición química. Laboratorio de Carbón y Residuales de Petróleo. Universidad Simón Bolívar.

- ❖ Harvey, David (2000) Modern Analytical Chemistry. Ciudad de Nueva York, Estados Unidos Editorial Mc Graw Hill higher education. (pp. 386)
  
- ❖ Hazard, James (2007) servicios de análisis: superficie específica. *Informe*. London Scandinavian Metallurgical. Londres, Inglaterra. Recuperado el día 22 de Octubre, 2009 en:  
[http://www.lsmanalytical.com/lsmanalytical\\_spanish/index\\_analytical\\_SpecificArea.htm](http://www.lsmanalytical.com/lsmanalytical_spanish/index_analytical_SpecificArea.htm)
  
- ❖ Ivancic A. y Rydholm S. (1959). Technical color reactions in lignin. Svensk Papperstidning: Vol. 62(16), pp 554-566.
  
- ❖ Keane A. y Ghoshal S. (2001). Acid hydrolysis lignin as a sorbent for naphthalene. Water Quality Research. Vol. 36(4), pp 719-735.
  
- ❖ Kubo S. y Kadla J. (2004). Poly(Ethylene Oxide)/Organosolv Lignin Blends: Relationship between Thermal Properties, Chemical Structure, and Blend Behavior, *Macromolecules*. Vol. 37, pp 6904-6911.
  
- ❖ Levine, I. (1996) Fisicoquímica, 4ta ed., Vol 1, México: McGraw- Hill. (pp 393-398).
  
- ❖ Martin, H (1978) Low pecllet number partícula to fluid heat and mass transfer in packed beds. *Chemical Engineering Science*. Vol:33 (pp 913-919)
  
- ❖ McCabe, W.L, Smith, J.C., Harriott, P. (1998). Operaciones unitarias en ingeniería química. 4ta ed. Madrid: McGraw- Hill (pp 797-820).

- ❖ Meza, A y Pérez, N. (2001). Formación de revoque sobre discos poroso utilizando mezclas de partículas amplias. Trabajo especial de grado para obtener el título de Ingeniero Químico. UCV, Caracas.
- ❖ Michaels, A.S., (1952). Simplified method of interpreting kinetic data in fixed-bed ion exchange. *Industrial and Engineering Chemistry*. August. Vol 44-8, (pp 1922-1930).
- ❖ Moreno, C. (2004). Eliminación de contaminantes orgánicos de las aguas mediante adsorción en materiales de carbón. En: Francisco Rodríguez Reinoso (Edit.), *Adsorbentes en la solución de algunos problemas ambientales*. (pp.53-77). Madrid: Ediciones CYTED.
- ❖ Pachova Petrova, V. (2002). Estabilización proteica de vinos blancos mediante adsorción en columnas de relleno. *Tesis doctoral*. Universitat Rovira i Virgili, Tarragona. España Recuperado el 25 de agosto de 2008 en: [http://www.tdr.cesca.es/TDR-1215105-172016/index\\_cs.html](http://www.tdr.cesca.es/TDR-1215105-172016/index_cs.html)
- ❖ Parajili, D. y otros. (2005). *Reactive & Functional Polymers*. Energy Sources, Vol. 62, (pp.129.139).
- ❖ Pérez, N.; Rincón, G.; Delgado, L.A.; González, N. (2006a). Use of biopolymers for the removal of heavy metals produced by the oil industry-A feasibility study. *Adsorption* 12 (pp 279–286)
- ❖ Pérez N; (2007). Tópicos sobre el diseño ecoeficiente de plantas pilotos de adsorción. Trabajo de ascenso para optar al cargo profesor agregado. USB, Sartanejas.



- ❖ Ralph, J.; Lundquist, K.; Brunow, G.; Lu, F.; Kim, H.; Schatz, P. F.; Marita, J. M.; Hatfield, R. D.; Ralph, S. A.; Christensen, J. H.; Boerjan, W.(2004) Lignins: Natural polymers from oxidative coupling of 4-hidroxiphenylpropanoids. *Phytochemistry Reviews*, 3: (pp 29-60).
  
- ❖ Rivera, A., Ramírez R y Durán A. (2005) Pruebas RSSCT con mini columnas de carbón activado para la remoción de materia orgánica natural (MON) presente en aguas naturales. Universidad de Coyoacán. México DF, recuperado el 10 de julio de 2009 en:  
<http://www.femisca.org/publicaciones/XIIIcongreso/XIIICNIS054.pdf>.
  
- ❖ Rivas, J.T. (2006). Caracterización de la biosorción de cromo con hueso de aceituna. *Tesis Doctoral*. Universidad de Granada. Granada España. Recuperado el 18 de Noviembre de 2008 en:  
<http://hera.ugr.es/tesisugr/16476736.pdf>
  
- ❖ Rua, P; Orjuela A (2007) Remoción de níquel en aguas efluentes industriales mediante la utilización de sustratos de aserrín de pino. *Revista Colombiana Química* .Vol 36 N°2 (pp 243-258)
  
- ❖ Runping, H., Jinghua, Z., Weihua, Z., Huijun, X., Jie, S., Hongmin, L. (2006) Biosorption of copper (II) and lead (II) from aqueous solution by chaff in a fixed-bed column. *Journal of Hazardous Materials B133* (pp 262–268).
  
- ❖ Schweitzer, P.A. (1979). *Handbook of Separation Techniques for Chemical Engineers*. Estados Unidos: McGaw-Hill. (pp. 1-351- 1-447, 3-5- 3-45)
  
- ❖ Seader, J.D y Henley, E.J. (1998). *Separation Process Principles*. Estados Unidos: Wiley & Sons Inc. (pp.778-875).

- ❖ Simões, M.A., Arroyo, P. y da Silva, E. A. (2005). Projeto de colunas de adsorção. En: Francisco Rodríguez Reinoso (Edit.), Adsorbentes en la solución de algunos problemas ambientales. (pp.23-49). Madrid: Ediciones CYTED.
- ❖ Skoog D., Holler F., Nieman T. (1992). Principios de análisis instrumental, 5ta ed. Editorial McGraw-Hill. México, (pp 438-445).
- ❖ Taty-Costodes, V.C., Fauduet, H., Porte, C., Yuh-Shan Ho. (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*, (pp 135–144.)
- ❖ Treybal, R. (1997). Operaciones de transferencia de masa, 2da ed. Editorial McGraw-Hill. México, (pp 625-707).
- ❖ Walas, S (1990) Chemical process equipment selection and design. Butterworth-Heinemann. Estados Unidos. (pp.439)
- ❖ Zulfadhly, Z., Mashitah, M.D., Bhatia, S. (2001). Heavy metals removal in fixed-bed column by the macro fungus *Pycnoporus sanguineus*. *Environmental Pollution* 112, (pp 463-470).



# APÉNDICES

**APÉNDICE 1. Curva de calibración de azul de metileno para el UV visible.**

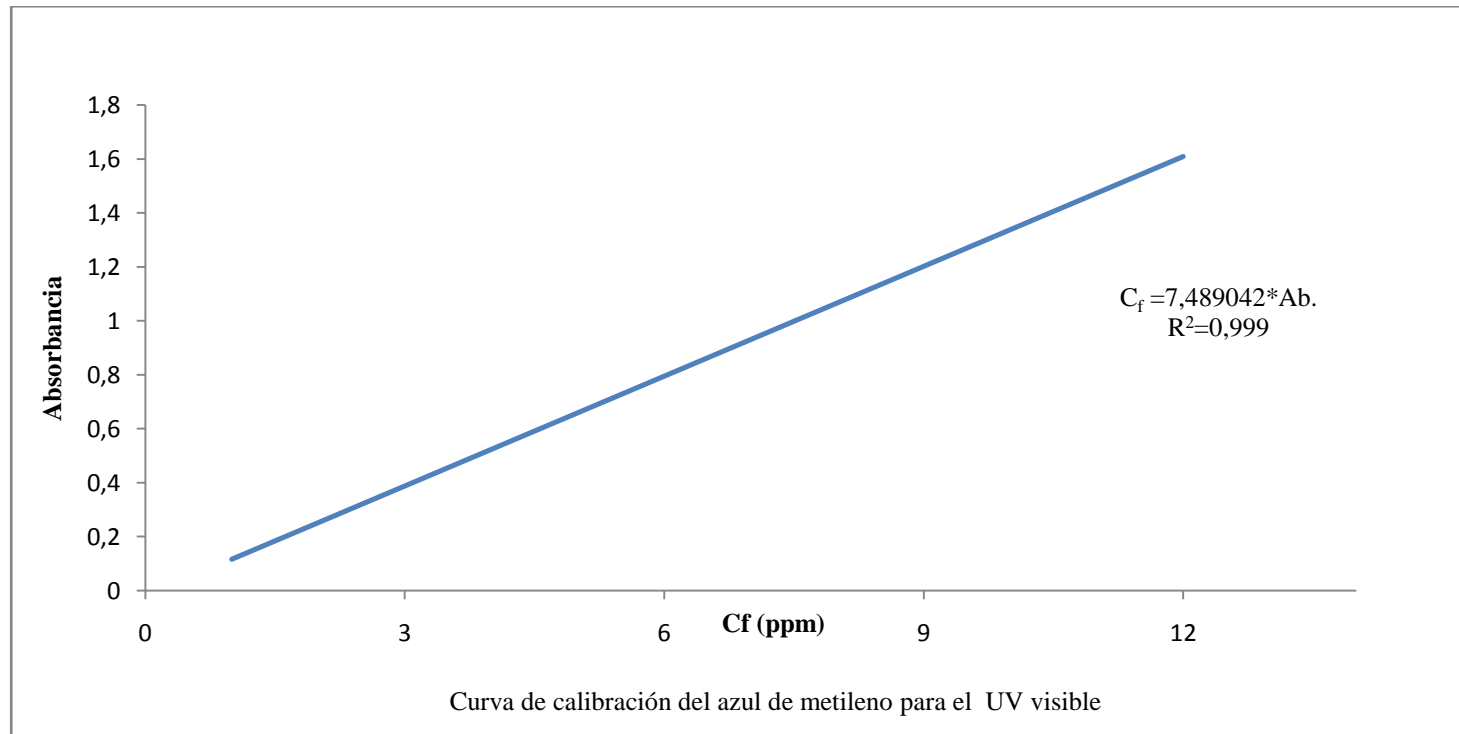


Figura A 18 Curva de calibración del azul de metileno para el UV visible

**APÉNDICE 2. Datos para la obtención de las curvas de ruptura.****Tabla N° 20** Datos del material lignocelulósico A

Muestra A	Absorbancia (adim)	Concentración (mg/l)	C <sub>p</sub> /C <sub>o</sub> (adim)
A1	0,01721	0,1	0,0006
A2	0,01685	0,1	0,0006
A3	0,02788	0,2	0,0010
A4	0,04245	0,3	0,0016
A5	0,11241	0,8	0,0042
A6	0,98273	7,4	0,04
A7	0,29097	43,6	0,22
A8	0,56471	84,6	0,42
A9	0,71432	107,0	0,53
A10	0,8532	127,8	0,64
A11	1,01432	151,9	0,76
A12	1,15118	172,4	0,86
A13	1,16738	174,9	0,87
A14	1,21127	181,4	0,91
A15	1,2408	185,8	0,93
A16	1,27477	190,9	0,95
A17	1,27479	190,9	0,95
A18	1,27482	190,9	0,95
A19	1,27483	190,9	0,95
A20	1,27488	191,0	0,95

**Tabla N° 21** Datos del material lignocelulósico B

Muestra B	Absorbancia (adim)	Concentración (mg/l)	C <sub>f</sub> /C <sub>o</sub> (adim)
B1	0,03333	0,25	0,001
B2	0,02809	0,21	0,001
B3	0,02562	0,19	0,001
B4	0,02318	0,17	0,001
B5	0,02078	0,16	0,001
B6	0,02115	0,16	0,001
B7	0,02873	0,22	0,001
B8	0,02203	0,16	0,001
B9	0,01585	0,12	0,001
B10	0,01511	0,11	0,001
B11	0,01523	0,11	0,001
B12	0,01469	0,11	0,001
B13	0,01448	0,11	0,001
B14	0,01425	0,11	0,001
B15	0,01376	0,10	0,001
B16	0,01511	0,11	0,001
B17	0,01695	0,13	0,001
B18	0,01497	0,11	0,001
B19	0,02249	0,17	0,001
B20	0,01643	0,12	0,001
B21	0,01401	0,10	0,001
B22	0,01947	0,15	0,001
B23	0,01778	0,13	0,001
B24	0,01172	0,12	0,001
B25	0,02934	0,22	0,001
B26	0,16016	1,20	0,006
B27	0,59184	4,43	0,022
B28	0,25972	9,73	0,049
B29	0,60362	22,60	0,113
B30	1,00663	37,69	0,188
B31	0,87807	65,76	0,329
B32	1,11111	83,21	0,416
B33	0,71353	106,87	0,534
B34	0,82849	124,09	0,620
B35	0,93425	139,93	0,700
B36	1,01495	152,02	0,760
B37	1,09448	163,93	0,820
B38	1,1273	168,85	0,844
B39	1,15111	172,41	0,862
B40	1,20328	180,23	0,901

Cont. Tabla N° 21

Muestra B	Absorbancia (adim)	Concentración (mg/l)	C <sub>p</sub> /C <sub>o</sub> (adim)
B41	1,25601	188,13	0,941
B42	1,26991	190,21	0,951
B43	1,29089	193,35	0,967
B44	1,31079	196,33	0,982
B45	1,32467	198,41	0,992
B46	1,32458	198,40	0,992
B47	1,32534	198,51	0,993
B48	1,32482	198,43	0,992

**Tabla N° 22** Datos del material lignocelulósico C

Muestra C	Absorbancia (adim)	Concentración (mg/l)	C <sub>p</sub> /C <sub>o</sub> (adim)
C1	1,23514	185,00	0,925
C2	1,30190	195,00	0,975
C3	1,30190	195,00	0,975
C4	1,32861	199,00	0,995
C5	1,32861	199,00	0,995

**Tabla N° 23** Datos del material lignocelulósico D

Muestra D	Absorbancia (adim)	Concentración (mg/l)	C <sub>p</sub> /C <sub>o</sub> (adim)
D1	0,0146	0,11	0,0005
D2	0,01218	0,09	0,0005
D3	0,02321	0,17	0,0009
D4	0,02498	0,19	0,0009
D5	0,02951	0,22	0,001
D6	0,02711	0,20	0,001
D7	0,03232	0,24	0,001
D8	0,043	0,32	0,002
D9	0,10558	15,81	0,08
D10	0,32585	48,81	0,24
D11	0,59579	89,24	0,45
D12	0,80785	121,00	0,61
D13	1,0244	153,44	0,77
D14	1,1034	165,27	0,83
D15	1,19856	179,52	0,90
D16	1,27453	190,90	0,95
D17	1,2982	194,45	0,97
D18	1,30594	195,60	0,98
D19	1,30564	195,56	0,98



**Tabla N° 24** Datos del material lignocelulósico E

Muestra E	Absorbancia (adim)	Concentración (mg/l)	C <sub>f</sub> /C <sub>o</sub> (adim)
E1	0,02942	0,22	0,001
E2	0,04044	0,30	0,002
E3	0,04074	0,31	0,002
E4	0,04265	0,32	0,002
E5	0,04852	0,36	0,002
E6	0,0578	0,43	0,002
E7	0,07101	0,53	0,003
E8	0,08897	0,67	0,003
E9	0,22223	1,66	0,008
E10	0,08237	12,34	0,06
E11	0,3059	45,82	0,23
E12	0,60144	90,08	0,45
E13	1,1519	172,53	0,86
E14	1,19423	178,87	0,89
E15	1,2215	182,96	0,91
E16	1,2398	185,70	0,93
E17	1,25107	187,39	0,94
E18	1,28427	192,36	0,96
E19	1,28545	192,54	0,96
E20	1,28436	192,37	0,96

**Tabla N° 25** Datos del material lignocelulósico F

Muestra F	Absorbancia (adim)	Concentración (mg/l)	C <sub>f</sub> /C <sub>o</sub> (adim)
F1	0,06557	0,49	0,002
F2	0,06923	0,52	0,003
F3	0,06493	0,49	0,002
F4	0,06624	0,50	0,002
F5	0,06732	0,50	0,003
F6	0,0558	0,42	0,002
F7	0,03773	0,28	0,001
F8	0,04648	0,35	0,002
F9	0,0267	0,20	0,001
F10	0,03238	0,24	0,001
F11	0,03455	0,26	0,001
F12	0,01836	0,14	0,001
F13	0,01831	0,14	0,001
F14	0,02162	0,16	0,001
F15	0,02307	0,17	0,001
F16	0,02429	0,18	0,001

Cont. Tabla N° 25

Muestra F	Absorbancia (adim)	Concentración (mg/l)	C <sub>f</sub> /C <sub>o</sub> (adim)
F17	0,02843	0,21	0,001
F18	0,04582	0,34	0,002
F19	0,08388	0,63	0,003
F20	0,13274	0,99	0,005
F21	0,27049	2,03	0,01
F22	0,04209	6,30	0,03
F23	0,05797	8,68	0,04
F24	0,16367	24,51	0,12
F25	0,32323	48,41	0,24
F26	0,52817	79,11	0,40
F27	0,72627	108,78	0,54
F28	0,83562	125,16	0,63
F29	1,01122	151,46	0,76
F30	1,12966	169,20	0,85
F31	1,21007	181,25	0,91
F32	1,25601	188,13	0,94
F33	1,29089	193,35	0,97
F34	1,31367	196,76	0,98
F35	1,31453	196,89	0,98
F36	1,31492	196,95	0,98
F37	1,31501	196,96	0,98

Tabla N° 26 Datos del material lignocelulósico G

Muestra G	Absorbancia (adim)	Concentración (mg/l)	C <sub>f</sub> /C <sub>o</sub> (adim)
G1	0,58923	4,41	0,02
G2	0,83457	6,25	0,03
G3	1,20444	9,02	0,05
G4	0,36368	54,47	0,27
G5	0,77771	116,49	0,58
G6	1,03922	155,66	0,78
G7	1,26505	189,48	0,95
G8	1,30592	195,60	0,98
G9	1,30472	195,42	0,98
G10	1,30353	195,24	0,98

Tabla N°27 Datos del material lignocelulósico B (4 l/h)

Muestra B (4 L/h)	Absorbancia (adim)	Concentración (mg/l)	C <sub>p</sub> /C <sub>o</sub> (adim)
B1	0,01593	0,12	0,001
B2	0,01547	0,12	0,001
B3	0,01487	0,11	0,001
B4	0,01709	0,13	0,001
B5	0,01512	0,11	0,001
B6	0,01701	0,13	0,001
B7	0,01804	0,14	0,001
B8	0,02019	0,15	0,001
B9	0,02013	0,15	0,001
B10	0,02209	0,17	0,001
B11	0,0249	0,19	0,001
B12	0,02829	0,21	0,001
B13	0,02169	0,16	0,001
B14	0,03197	0,24	0,001
B15	0,0349	0,26	0,001
B16	0,03574	0,27	0,001
B17	0,03909	0,29	0,001
B18	0,03946	0,30	0,001
B19	0,02896	0,22	0,001
B20	0,03175	0,24	0,001
B21	0,03253	0,24	0,001
B22	0,03935	0,29	0,001
B23	0,043	0,32	0,002
B24	0,05782	0,43	0,002
B25	0,05554	0,42	0,002
B26	0,0781	0,58	0,003
B27	0,09895	0,74	0,004
B28	0,16405	1,23	0,006
B29	0,26234	1,96	0,01
B30	0,27901	2,09	0,01
B31	0,29942	2,24	0,01
B32	0,37587	2,81	0,01
B33	0,03172	4,75	0,02
B34	0,05132	7,69	0,04
B35	0,09554	14,31	0,07
B36	0,14757	22,10	0,11
B37	0,22188	33,23	0,17
B38	0,33846	50,69	0,25
B39	0,48882	73,22	0,37
B40	0,58784	88,05	0,44
B41	0,69627	104,29	0,52

Cont. Tabla N° 27

Muestra B (4 Lh)	Absorbancia (adim)	Concentración (mg/l)	C <sub>f</sub> /C <sub>o</sub> (adim)
B42	0,80061	119,92	0,60
B43	0,94624	141,73	0,71
B44	1,05632	158,22	0,79
B45	1,15405	172,85	0,86
B46	1,21591	182,12	0,91
B47	1,31261	196,60	0,98
B48	1,31378	196,78	0,98
B49	1,31751	197,34	0,99

**Tabla N° 28** Datos del material lignocelulósico B (10 l/h)

Muestra B (10 l/h)	Absorbancia (adim)	Concentración (mg/l)	C <sub>f</sub> /C <sub>o</sub> (adim)
B1	0,05591	0,42	0,002
B2	0,0459	0,34	0,002
B3	0,04918	0,37	0,002
B4	0,03735	0,28	0,001
B5	0,04272	0,32	0,002
B6	0,04517	0,34	0,002
B7	0,05399	0,40	0,002
B8	0,12453	0,93	0,005
B9	0,03329	4,99	0,025
B10	0,09868	14,78	0,074
B11	0,25664	38,44	0,192
B12	0,54628	81,82	0,409
B13	0,72983	109,31	0,547
B14	0,83453	125,00	0,625
B15	1,03044	154,34	0,772
B16	1,15353	172,78	0,864
B17	1,25845	188,49	0,942
B18	1,27136	190,43	0,952
B19	1,29324	193,70	0,969
B20	1,30427	195,35	0,977
B21	1,30515	195,49	0,977
B22	1,30723	195,80	0,979
B23	1,30852	195,99	0,980
B24	1,30833	195,96	0,980

**Tabla N° 29** Datos del material lignocelulósico AB

Muestra AB	Absorbancia (adim)	Concentración (mg/l)	C <sub>p</sub> /C <sub>o</sub> (adim)
AB1	0,02002	0,15	0,001
AB2	0,01323	0,10	0,000
AB3	0,01173	0,09	0,000
AB4	0,0139	0,10	0,001
AB5	0,01631	0,12	0,001
AB6	0,02057	0,15	0,001
AB7	0,03938	0,29	0,001
AB8	0,11757	0,88	0,004
AB9	0,48172	3,61	0,018
AB10	1,61269	12,08	0,060
AB11	0,46074	34,51	0,173
AB12	0,66801	50,03	0,250
AB13	0,94023	70,41	0,352
AB14	1,25298	93,84	0,469
AB15	0,7814	117,04	0,585
AB16	0,86746	129,93	0,650
AB17	0,98637	147,74	0,739
AB18	1,0704	160,33	0,802
AB19	1,13072	169,36	0,847
AB20	1,17421	175,87	0,879
AB21	1,21776	182,40	0,912
AB22	1,2532	187,71	0,939
AB23	1,28562	192,56	0,963
AB24	1,31328	196,70	0,984
AB25	1,31462	196,90	0,985
AB26	1,31352	196,74	0,984

**Tabla N° 30** Datos del material lignocelulósico Fd

Muestra Fd	Absorbancia (adim)	Concentración (mg/l)	C <sub>p</sub> /C <sub>o</sub> (adim)
Fd1	0,00542	0,04	0,0002
Fd2	0,00578	0,04	0,0002
Fd3	0,00644	0,05	0,0002
Fd4	0,01041	0,08	0,0004
Fd5	0,03572	0,27	0,001
Fd6	0,03905	0,29	0,001
Fd7	0,16431	1,23	0,006
Fd8	0,60883	4,56	0,023
Fd9	1,60285	12,00	0,060
Fd10	0,20595	30,85	0,15

Cont. Tabla N° 30.

Muestra Fd	Absorbancia (adim)	Concentración (mg/l)	C <sub>f</sub> /C <sub>o</sub> (adim)
Fd11	0,4296	64,35	0,32
Fd12	0,68863	103,14	0,52
Fd13	0,88847	133,08	0,67
Fd14	1,02146	153,00	0,76
Fd15	1,18778	177,91	0,89
Fd16	1,21445	181,90	0,91
Fd17	1,22645	183,70	0,92
Fd18	1,22543	183,55	0,92
Fd19	1,22738	183,84	0,92

Tabla N° 31 Datos para el carbón activado

Muestra Ca	Absorbancia (adim)	Concentración (mg/l)	C <sub>f</sub> /C <sub>o</sub> (adim)
Ca1	0,01837	0,14	0,001
Ca2	0,01959	0,15	0,001
Ca3	0,02005	0,15	0,001
Ca4	0,02257	0,17	0,001
Ca5	0,02487	0,19	0,001
Ca6	0,027527	0,21	0,001
Ca7	0,05244	0,39	0,002
Ca8	0,07852	0,59	0,003
Ca9	0,25017	1,87	0,009
Ca10	0,77386	5,80	0,029
Ca11	1,12756	8,44	0,042
Ca12	0,06355	9,52	0,048
Ca13	0,42062	63,00	0,315
Ca14	0,55392	82,97	0,415
Ca15	0,663789	99,42	0,497
Ca16	0,74542	111,65	0,558
Ca17	0,83592	125,20	0,626
Ca18	0,92582	138,67	0,693
Ca19	0,99569	149,14	0,746
ca20	1,09117	163,44	0,817
Ca21	1,17416	175,87	0,879
Ca22	1,21532	182,03	0,910
Ca23	1,21923	182,62	0,913
Ca24	1,2235	183,26	0,916

### APÉNDICE 3. Cálculo de la masa adsorbida.

#### Masa adsorbida

Para realizar el cálculo de la masa adsorbida se procedió de la siguiente manera:

1. Elaborar un gráfico ( $C_o - C_f$ ) en función del tiempo.

Donde

$C_o$ : concentración inicial (ppm)

$C_f$ : concentración del efluente. (ppm)

2. Se calcula el área bajo la curva, para ello se aplica el método numérico de integración trapecio ver procedimiento en el apéndice N° 6, para la integral definida por en el caso de la evaluación del material "F":

$$Mad \text{ (mg)} = Q \times \int_{t_o}^{t_f} (C_o - C_f) dt$$

Donde

Mad = masa adsorbida. (mg)

Q= caudal de operación (6 l/h)

$t_f$  = tiempo final del proceso (6 h)

$t_o$  = tiempo inicial del proceso (0 h)

Al sustituir y evaluar empleando el método numérico se tiene que:

$$Mad \text{ (mg)} = 6 \times \int_0^6 (C_f - C_o) dt$$

$$Mad = 5211 \text{ mg}$$

## APÉNDICE 4. Cálculo de la zona de transferencia de masa (MTZ)

### Modelo de Michaels (MTZ)

Este modelo permite determinar la altura de la zona de intercambio de masa o MTZ. La metodología de cálculo se basa en los trabajos realizados por Michaels en 1952.

#### ❖ Datos requeridos

- ✓ Volumen en el punto de ruptura: 0,023 m<sup>3</sup>
- ✓ Volumen en el punto de saturación: 0,033 m<sup>3</sup>
- ✓ Velocidad superficial del fluido: 0,080 m/min
- ✓ Área transversal: 0,0013 m<sup>2</sup>
- ✓ Concentración inicial : 200 mg/l
- ✓ Concentración del efluente: 24,5 mg/l
- ✓ Altura del lecho: 0,4 m

Para obtener la altura del MTZ es necesario realizar los siguientes cálculos

#### ❖ Tiempo entre Ruptura-Saturación

$$\theta_z = \frac{V_z}{US} \quad (\text{Ec.2.1})$$

Donde:

- $\theta_z$  Tiempo entre ruptura y saturación (min)
- $V_z$  Volumen tratado entre la ruptura y la saturación (m<sup>3</sup>)
- $S$  Área transversal (m<sup>2</sup>)
- $U$  Velocidad superficial del fluido (m/min)

Sustituyendo se tiene:

$$\theta_z = \frac{10\text{m}^3}{0,080\text{m}/\text{min}(0,0013\text{m}^2)} = 100\text{min}$$



❖ Tiempo de Saturación

$$\theta_T = \frac{V_T}{US} \quad (\text{Ec.2.2})$$

Donde:

$\theta_T$  Tiempo de saturación (min)  
 $V_T$  Volumen tratado hasta la saturación (m<sup>3</sup>)

Al realizar la sustitución

$$\theta_T = \frac{0,033\text{m}^3}{0,080\text{m} / \text{min}(0,0013\text{m}^2)} = 330 \text{ min}$$

❖ Cantidad removida Ruptura- Saturación (mg)

$$Q_Z = \int_{V_B}^{V_T} (C_o - C_f) dV \quad (\text{Ec.2.5})$$

Donde:

$Q_Z$  Cantidad removida entre ruptura y saturación (mg)  
 $V_B$  Volumen tratado hasta la ruptura (l)

Al sustituir en la ecuación

$$Q_Z = \int_{0,4752}^{0,7603} (-1,633V^2 + 109,2V - 1629) dV = 1291 \text{ mg}$$

❖ Cantidad máxima removida (mg)

$$Q_{Z_{\max}} = C_o V_Z \quad (\text{Ec.2.6})$$

Donde:

$Q_{Z_{\max}}$  Cantidad máxima removida (mg)

Al sustituir

$$Q_{Z_{\max}} = 200\text{mg} / \text{L}(33\text{L}) = 6600\text{mg}$$

❖ Fracción de capacidad residual de MTZ

$$f = \frac{Q_Z}{Q_{Z_{\max}}} = \frac{\int_{V_B}^{V_T} (C_o - C_f) dV}{C_o V_Z} \quad (\text{Ec.2.7})$$

Donde:

f Fracción residual de la zona de transferencia de masa

Sustituyendo se obtiene

$$f = \frac{Q_Z}{Q_{Z_{\max}}} = \frac{1291\text{mg}}{6600\text{mg}} = 0,20$$

❖ Tiempo de formación MTZ (min)

$$\theta_f = (1 - f)\theta_Z \quad (\text{Ec.2.8})$$

Donde:

$\theta_f$  Tiempo de formación de la zona de transferencia (min)

Al sustituir

$$\theta_f = (1 - 0,20)100 \text{ min} = 80 \text{ min}$$

❖ Tasa de descenso de MTZ ( $U_z$ ) (m/min)

$$U_z = \frac{L}{\theta_T - \theta_f} \quad (\text{Ec.2.3})$$

Donde:

$U_z$  Tasa de descenso de la zona de transferencia de masa (m/min)

Se obtiene

$$U_z = \frac{0,40\text{m}}{330\text{min} - 80\text{min}} = 0,0016\text{m/min}$$

❖ Altura de MTZ (hz)

$$h_z = U_z \theta_z = L \left( \frac{\theta_z}{\theta_T - \theta_f} \right) \quad (\text{Ec.2.9})$$

Donde:

$h_z$       Altura de la zona de transferencia de masa (m)

Obteniendo finalmente

$$h_z = 0,0016 \text{m} / \text{min}(100 \text{min}) = 0,16 \text{m}$$

Obteniendo en valor de  $h_z$  es posible calcular de forma puntual el coeficiente global de transferencia de masa  $k_y a_p$  de la siguiente manera:

❖ Número global de unidades de transferencia de masa  $N_{\text{TOL}}$  como:

$$N_{\text{TOL}} = \int_{Y_B}^{Y_T} \frac{dY}{Y - Y^*} = \frac{h_z}{H_{\text{TOL}}} \quad (\text{Ec.2.12})$$

Donde:

$Y$       concentración de soluto en el fluido (masa de soluto/ masa de fluido)

$Y^*$     concentración de soluto en el fluido en la interface (masa de soluto/ masa de fluido)

$Y_B$     concentración de soluto en el fluido en el momento de la ruptura (masa de soluto/ masa de fluido).

$Y_T$     concentración de soluto en el fluido en el momento de la saturación (masa de soluto/ masa de fluido)

$H_{\text{TOL}}$  altura de la unidad global de transferencia de masa (m)

La siguiente integral se evaluó usando el método numérico de integración de trapecio ver procedimiento apéndice 6,

$$N_{\text{TOL}} = \int_{0,006}^{0,184} \frac{dY}{(Y - Y^*)} = 2,16$$

- ❖ Altura global de unidades de transferencia de masa  $H_{TOL}$  como:

$$H_{TOL} = \frac{h_z}{N_{TOL}} = \frac{0,16m}{2,16} = 0,074m$$

- ❖ Coeficiente global de unidades de transferencia de masa  $k_y a_p$  como:

$$k_y a_p = \frac{G}{H_{TOL}} = \frac{1,28kg/m^2s}{0,074m} = 17,2kg/m^3s$$

## APÉNDICE 5. Cálculo de la longitud de lecho no utilizada (LUB)

### Modelo de Lecho Muerto (LUB).

Para esta sección del apéndice, se muestra el cálculo de la longitud del lecho no utilizado para el caso del material lignocelulósico F.

Datos requeridos para el cálculo de la longitud del lecho no utilizado:

- ✓ Tiempo inicial del proceso de adsorción: 0 min
- ✓ Tiempo final del proceso de adsorción o tiempo de saturación: 440 min
- ✓ Tiempo correspondiente al punto de ruptura: 260 min
- ✓ Altura del lecho: 0,4 m

Una vez adquirido los datos necesarios, se emplea el procedimiento del modelo cálculo que permite obtener la altura de lecho no empleado durante el proceso de adsorción.

Primeramente, se calcula el tiempo equivalente a la capacidad estequiométrica a través de la Ecuación 2.15 mediante una integral cuyos límites de integración se encuentran desde tiempo inicial del proceso de adsorción ( $\theta_o$ ) hasta el tiempo final del proceso de adsorción o tiempo de saturación ( $\theta_T$ ). La integral a resolver es la que a continuación se presenta:

$$t_e = \int_{\theta_o}^{\theta_T} (1 - C_f / C_o) dt \quad (\text{Ec.2.15})$$

Donde:

- $t_e$  tiempo equivalente a la capacidad total o estequiométrica (min)
- $\theta_o$  tiempo inicial del proceso de adsorción, (min)
- $\theta_T$  tiempo final del proceso de adsorción o tiempo de saturación (min)

Para este procedimiento de cálculo, específicamente la ecuación integral Ec.2.15 se empleó un método numérico de integración denominado método de Simpson cuyo desarrollo se muestra.

$$\int_{0 \text{ min}}^{440 \text{ min}} \left(1 - \frac{C_f}{C_0}\right) \cdot dt = 325,02 \text{ min}$$

Una vez hallado el valor correspondiente al tiempo equivalente a la capacidad estequiométrica, ahora se calcula el tiempo equivalente a la capacidad utilizable. Esta vez, se calcula el área bajo la curva mediante una integral mostrada como la ecuación 2.16; pero en este caso considerando como límite superior el tiempo correspondiente al punto de ruptura.

$$t_u = \int_{\theta_0}^{\theta_B} (1 - C_f / C_0) dt \quad (\text{Ec.2.16})$$

Donde:

$t_u$  tiempo equivalente a la capacidad utilizable (min)

$\theta_B$  tiempo correspondiente al punto de ruptura (min)

Una vez más, se toma como herramienta el método de integración numérica Simpson para calcular el respectivo tiempo equivalente a la capacidad estequiométrica ver apéndice N° 6.

$$\int_{0 \text{ min}}^{260 \text{ min}} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt = 253 \text{ min}$$

Una vez calculado tanto el tiempo en el punto de ruptura como en el punto de equilibrio, la relación entre estas dos cantidades representa la fracción de capacidad de lecho utilizado. Para esto, se aplicó la ecuación 2.17 y así obtener la longitud del lecho utilizado hasta el punto de ruptura.

$$h_B = \frac{t_u}{t_e} L \quad (\text{Ec.2.17})$$

Donde:

$h_B$  longitud del lecho utilizado hasta el punto de ruptura (m)

$L$  altura del lecho (m)

$t_u/t_e$  fracción de la capacidad utilizada (adim.)

Sustituyendo en la ecuación anterior se tiene:

$$h_B = \frac{253 \text{ min}}{325,02 \text{ min}} \cdot 0,4 \text{ m}$$

$$h_B = 0,311 \text{ m}$$

La longitud del lecho no usado  $h_M$ , es entonces la fracción no usada multiplicada por la longitud total:

$$h_M = \left(1 - \frac{t_u}{t_e}\right) L \quad (\text{Ec.2.18})$$

Donde:

$h_M$  longitud del lecho no utilizado o lecho muerto (m)

Ahora bien, utilizando los respectivos valores en la ecuación 2.18 se obtiene el resultado de la longitud del lecho no utilizado durante el proceso de adsorción.

$$h_M = \left(1 - \frac{253 \text{ min}}{325,02 \text{ min}}\right) \cdot 0,4\text{m} \quad h_M = 0,05$$

## APÉNDICE 6. Métodos de integración numérica.

### Trapecios

Para el cálculo de una integral aproximada  $f(x)$  en el intervalo  $[a, b]$  aplicando la fórmula de los trapecios con  $n$  subintervalos. Se procede de la siguiente forma:

Datos de entrada:  $a, b, n, h$

Donde:

$a$ : extremo izquierdo de los subintervalos

$b$ : extremo derecho de los subintervalos

$n$ : números de subintervalos

$$h = \frac{(b - a)}{n}$$

Resolviendo la integral  $N_{\text{TOL}} = \int_{Y_B}^{Y_T} \frac{dY}{Y - Y^*}$

Procedimiento:

1. Dividir el intervalo en  $n$  subintervalos

$$\begin{array}{llll} Y_B = & a & =0,025 & n & =25 \\ Y_T = & b & =0,198 & h & =0,007 \end{array}$$

2. Evaluar la función en los extremos de los subintervalos

$$Y = \frac{200 \text{ mg/l}}{995 \text{ Kg/l}} = 0,20 \text{ mg/Kg} \quad Y_1^* = 0,025 + 0,007 = 0,032$$

$$Y_2^* = 0,032 + 0,007 = 0,039 \quad Y_1 = \frac{1}{Y - Y_1^*} = \frac{1}{0,20 - 0,032} = 5,9$$

Así se obtiene todos los valores mostrados en la siguiente tabla



Tabla N° 32 Datos de integración numérica Trapecios

Y*(gsolt/kg solución)	Y	1/Y-Y*
0,025	0,20	5,7
0,032	0,20	5,9
0,038	0,20	6,2
0,045	0,20	6,4
0,052	0,20	6,7
0,059	0,20	7,1
0,066	0,20	7,4
0,073	0,20	7,8
0,080	0,20	8,3
0,087	0,20	8,8
0,094	0,20	9,3
0,101	0,20	10,0
0,108	0,20	10,7
0,115	0,20	11,6
0,122	0,20	12,6
0,129	0,20	13,8
0,135	0,20	15,3
0,142	0,20	17,1
0,156	0,20	22,3
0,163	0,20	26,4
0,170	0,20	32,3
0,177	0,20	41,7
0,184	0,20	58,6
0,198	0,20	310,9

## 3. Aplicar la formula de los Trapecios

$$I_T[h] = h/2(y_0 + 2y_1 + 2y_2 + \dots + 2y_{n-1} + y_n)$$

$$N_{tol} = \left( \frac{0,007}{2} \times \left( 5,7 + 310,9 + 2 \times \left( \sum_{i=1}^{n-1} \frac{1}{Y-Y_i^*} \right) \right) \right) = 3,63$$

## Simpson

Al poseer una función  $f(x)$  la cual es continua en un intervalo de estudio, pero no puede ser integrable algebraicamente debido a la complejidad de la respectiva función sin lograr obtener una solución exacta. Sin embargo, se puede lograr un resultado aproximado al valor exacto y allí es donde emplean los métodos numéricos. Un modelo aproximado de integración muy usado es el método de Simpson, donde su desarrollo se genera en la siguiente sección.

Datos de entrada:  $a$ ,  $b$ ,  $n$   $dx$  y  $h$

Donde:

$a$ : extremo izquierdo de los subintervalos

$b$ : extremo derecho de los subintervalos

$n$ : números de subintervalos

$$h = \frac{dx}{2}$$

$$dx = \frac{(b - a)}{n}$$

Resolviendo la siguiente integral:

$$t_e = \int_{0_0}^{0_T} (1 - C_f / C_0) dt$$

Procedimiento:

1. División de los términos en subtérminos

$$\begin{array}{llll} a & =0 & n & =44 \\ b & =440 & dx & = 20 \end{array}$$

$$h= 10$$

2. Evaluar la función en los extremos de los subintervalos

$$f(x) = 1 - \frac{C_f}{C_0}$$

$$f_{(t=0)} = 1 - \frac{0,2496 \text{ mg/l}}{200 \text{ mg/l}} \quad f = 0,9988$$

$$f_{(t=0)} = 1 - \frac{0,2496 \text{ mg/l}}{200 \text{ mg/l}} \quad f = 0,9988$$

De esta forma se obtienen los valores mostrados en la subsiguiente tabla:

**Tabla N° 33** Datos de integración numérica Simpson

Tiempo (min)	Concentración inicial (mg/l)	Concentración (mg/l)	$f_{(x)}$
0	200	0,250	0,9988
10	200	0,210	0,9989
20	200	0,191	0,9990
30	200	0,173	0,9991
40	200	0,155	0,9992
50	200	0,159	0,9992
60	200	0,215	0,9989
70	200	0,165	0,9992
80	200	0,119	0,9994
90	200	0,113	0,9994
100	200	0,114	0,9994
110	200	0,110	0,9994
120	200	0,108	0,9995
130	200	0,106	0,9995
140	200	0,103	0,9995
150	200	0,113	0,9994
160	200	0,126	0,9994
170	200	0,112	0,9994
180	200	0,168	0,9992

Cont. Tabla N° 33

Tiempo (min)	Concentración inicial (mg/l)	Concentración (mg/l)	$f_{(x)}$
190	200	0,123	0,9994
200	200	0,105	0,9995
210	200	0,145	0,9993
220	200	0,133	0,9993
230	200	0,087	0,9990
240	200	0,219	0,9989
250	200	1,20	0,9940
260	200	4,43	0,9778
270	200	9,72	0,9514
280	200	22,6	0,8870
290	200	37,70	0,8115
300	200	65,75	0,6712
310	200	83,21	0,5839
320	200	106,90	0,4656
330	200	124,09	0,3795
340	200	139,93	0,3003
350	200	152,02	0,2399
360	200	163,93	0,1803
370	200	168,84	0,1558
380	200	172,41	0,1379
390	200	180,22	0,0989
400	200	188,12	0,0594
410	200	190,20	0,0490
420	200	193,35	0,0332
430	200	196,33	0,0183
440	200	198,41	0,0079

1. Aplicar la ecuación del modelo de Simpson:

$$\int_a^b f(x)dx = \frac{h}{3} \cdot \left( y_0 + y_{2n} + 4 \sum_{i=1}^n y_{2i-1} + 2 \sum_{i=1}^{n-1} y_{2i} \right)$$

$$\int_0^{440} f(x)dx = \left( \frac{10}{3} \cdot \left( 0,9988 + 0,0079 + 4 \cdot \sum_{i=1}^n \left( 1 - \frac{C}{Co} \right)_{2i-1} + 2 \cdot \sum_{i=1}^{n-1} \left( 1 - \frac{C}{Co} \right)_{2i} \right) \right)$$

$$\int_0^{440} f(x)dx = 325, \text{ min}$$

## APÉNDICE 7. Curva de calibración de la bomba P-1101

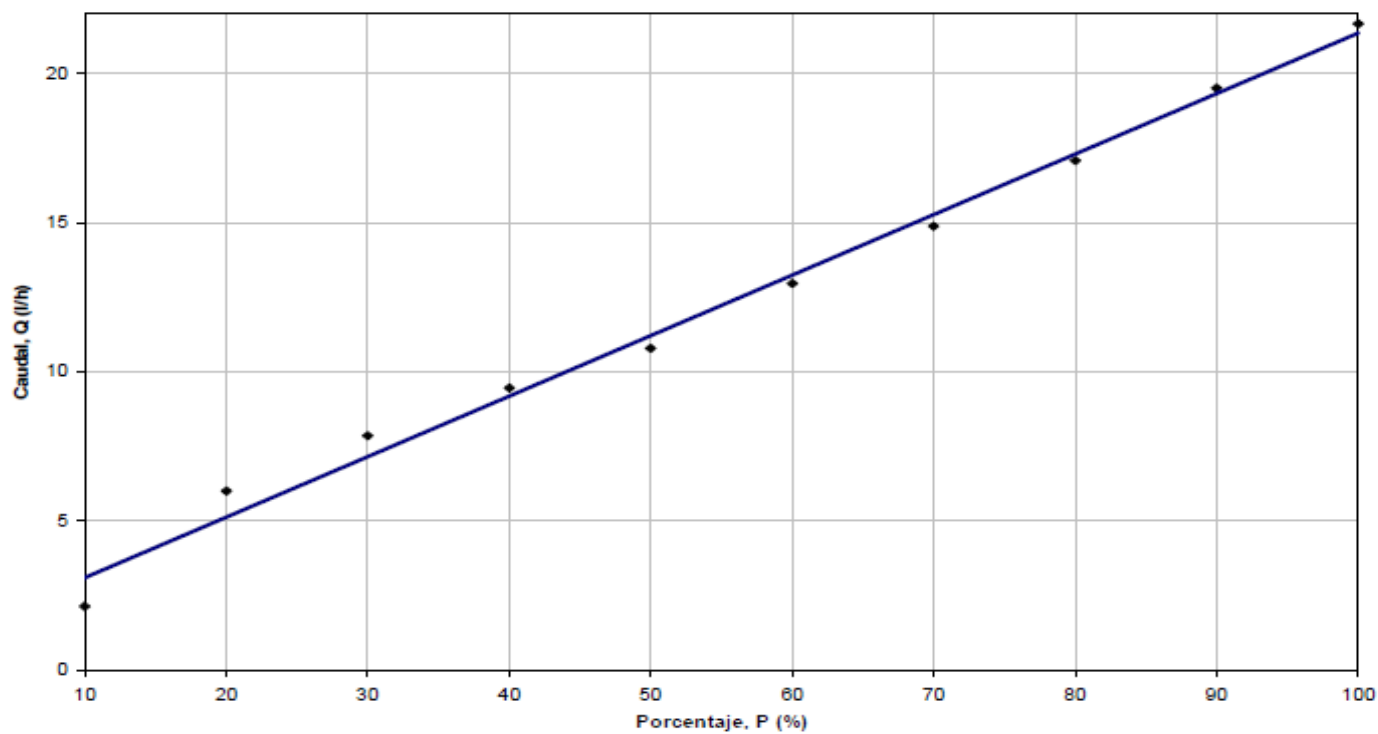


Figura A 19 Curva de calibración de la bomba P-1101 (Bianco, De Sousa 2008)

APÉNDICE 8. Diagrama de la planta piloto

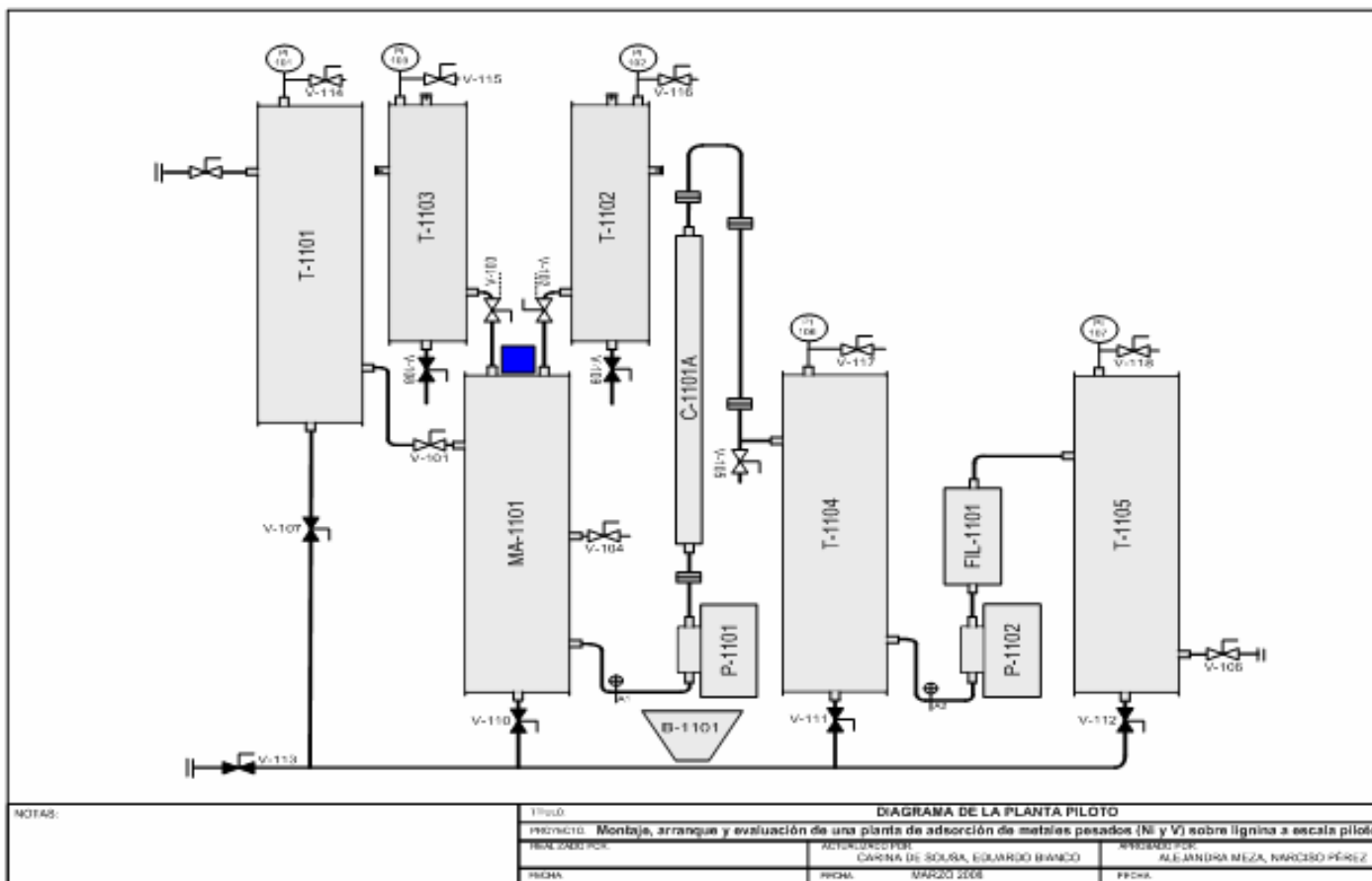


Figura A 20 Diagrama de la planta piloto (Bianco, De Sousa )

