

# **TRABAJO ESPECIAL DE GRADO**

## **FACTIBILIDAD DEL EMPLEO DE MATERIALES LIGNOCELULOSICOS COMO ADSORBENTES EN LECHOS FLUIDIZADOS.**

Presentado ante la ilustre  
Universidad Central de Venezuela  
Por los Brs: Bueno M., Dalia A.  
Matta F., Javier D.  
Para optar al Título de  
Ingeniero Químico

Caracas, 2010

# **TRABAJO ESPECIAL DE GRADO**

## **FACTIBILIDAD DEL EMPLEO DE MATERIALES LIGNOCELULOSICOS COMO ADSORBENTES EN LECHOS FLUIDIZADOS.**

TUTORES ACADÉMICOS: Prof. Narciso Pérez.

Prof. Alejandra Meza.

Presentado ante la ilustre  
Universidad Central de Venezuela  
Por los Brs: Bueno M., Dalia A.  
Matta F., Javier D.  
Para optar al Título de  
Ingeniero Químico

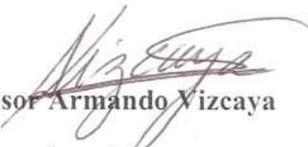
Caracas, 2010

Caracas, Mayo de 2010

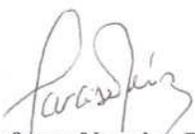
Los abajo firmantes, miembros del jurado designado por el consejo de escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por los bachilleres Bueno M., Dalia A. y Matta F., Javier D., titulado:

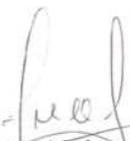
**“FACTIBILIDAD DEL EMPLEO DE MATERIALES  
LIGNOCELULÓSICOS COMO ADSORBENTES EN LECHOS  
FLUIDIZADOS”**

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.

  
Profesor Armando Vizcaya  
Jurado

  
Profesor Andrés Rosales  
Jurado

  
Profesor Narciso Pérez  
Tutor académico

  
Profesora Alejandra Meza  
Tutora académica



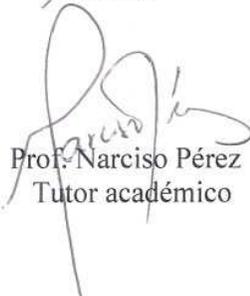
Universidad Central de Venezuela  
Facultad de Ingeniería  
Escuela de Ingeniería Química

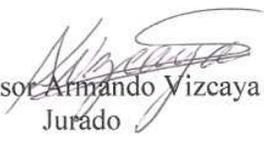
## MENCIÓN HONORÍFICA

Nosotros los abajo firmantes, integrantes del Jurado Evaluador del Trabajo Especial de Grado titulado **“FACTIBILIDAD DE EMPLEAR MATERIALES LIGNOCELULOSICOS COMO ADSORBENTES EN LECHOS FLUIDIZADOS”** realizado por los Bachilleres Dalia Bueno y Javier Matta, bajo la tutoría de: Prof. Narciso Pérez (USB) y de la Prof. Alejandra Meza, hemos decidido conferirle **Mención Honorífica**, porque es un trabajo pionero que constituye un gran aporte en el desarrollo de una metodología a seguir para el desarrollo de adsorbentes en lechos fluidizados, además por la excelente presentación y por la elevada calidad de su contenido donde se logró integrar conceptos de diferentes áreas de la ingeniería química.

Dado en Caracas a los 13 días del mes de mayo de 2010

  
Profesor Andrés Rosales  
Jurado

  
Prof. Narciso Pérez  
Tutor académico

  
Profesor Armando Vizcaya  
Jurado

  
Profesora Alejandra Meza  
Tutora Académica

## **DEDICATORIA**

*A mi Madre, quien con su constante protección, sabios consejos, enseñanzas, su infinita y fiel compañía, palabras dulces, y otras cuando me lo merecía, muy firmes, ha hecho de mí la persona que soy ahora, haz hecho madre que hoy con este título, con todos los que he recibido y los que recibiré te dedique cada uno de mis logros, que son tuyos. Te Amo mami!*

*Donde quiera que estés padre, porque siempre te he tenido presente, con gran amor y hermosos recuerdos. Bendición!*

*Ellos que son mis grandes compañeros, que me han apoyado en todas y cada una de mis firmes decisiones, que cada uno con su día a día se han convertido en mi héroe y heroínas y que con su amor y buenos deseos me han impulsado a caminar siempre hacia adelante con mis propias convicciones. Ellos, Anny, Ana, Sara, y Angel, mis moles, mis Hermanos.*

*Mis sobrinos, hoy mis otros grandes amores, porque siempre los llevo presente y me han impulsado sabiendo que en cada paso de mi vivir me contemplarán en un futuro.*

***Dalia A. Bueno Millán***

*A mis padres, quienes son los principales responsables de este logro, por su guía y apoyo durante mis estudios, por haberme inculcado valores y por sus consejos valiosos. Para mis hermanos por su grata e incondicional compañía.*

*Para mis amigos y futuros colegas, de quienes aprendí mucho y con quienes tuve la oportunidad de compartir durante estos años.*

***Javier D. Matta Fernández***

## AGRADECIMIENTOS

*A nuestros padres: Igdalia Millan, Pedro Bueno, Pura Fernández y Nelson Matta; por ser los principales autores de nuestras vidas y los siempre sembradores de nuestros arraigados valores, mil gracias por sus palabras y acciones con firmeza y siempre a tiempo, este título también es de ustedes. A nuestros hermanos por hacernos saber su preocupación por nosotros, apoyarnos y por ser ejemplo de superación a seguir.*

*A los tigres del Laboratorio de Carbón y Residuales de Petróleo, Diego y Gilberto, les agradecemos por soportarnos un poco más de un año, por jamás escucharles decir 'no', por su disposición a nuestras inquietudes, por su gran aporte al trabajo y por siempre permitirnos disfrutar de un verdaderamente agradable y excelente ambiente de trabajo.*

*Prof. Alejandra Meza, gracias por confiar en nosotros y darnos la oportunidad de llevar a cabo el presente trabajo. Prof. Narciso Pérez, gracias principalmente por su buen ánimo para enseñar y su constante asesoría. A ambos gracias por su disposición.*

*A nuestros amigos, por dejarnos saber que siempre están y aunque no nos veamos a menudo sabemos que estuvieron en las mismas, trabajando por alcanzar sus metas propuestas, nos vemos en la vida. Éxitos a todos!*

*A nuestros profesores y amigos: Andrés Rosales, Armando Vizcaya y Humberto Kum, por guiarnos en nuestro aprendizaje y compartir estos últimos años de estudio constante. Y gracias a los también apreciados Marzuka Samir y Johliny Casanova.*

*A Dios, por escuchar siempre nuestro llamado y por las bendiciones que recibimos día a día por la vida y la salud.*

*Dalia y Javier*

**Bueno M., Dalia A.**

**Matta F., Javier D.**

**FACTIBILIDAD DEL EMPLEO DE MATERIALES  
LIGNOCELULÓSICOS COMO ADSORBENTES EN LECHOS  
FLUIDIZADOS.**

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

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

**Química. Año 2010, 130 p.**

**Palabras claves:** Adsorción, Lignina, Fluidización, Azul de Metileno.

**Resumen:** En este trabajo se investigó el proceso de adsorción del colorante básico Azul de Metileno (AzMet) a partir de soluciones acuosas en sistemas de lecho fluidizado usando Lignina (LGN), un polímero abundante en el mundo vegetal. En primer lugar, se llevó a cabo el acondicionamiento del adsorbente para la fluidización, empleando materiales aglomerantes tales como acetato de polivinilo, ácido húmico y resinas maléicas. El adsorbente obtenido fue utilizado en un sistema por cargas para determinar el equilibrio y la cinética de adsorción, luego el mismo se empleó en una columna de lecho fluidizado para la eliminación de AzMet presente en una solución acuosa.

Los modelos de la isoterma de Langmuir, Freundlich, Temkin y Dubinin-Radushkevich, cuyos parámetros fueron determinados, se implementaron para interpretar los datos experimentales. El modelo de Langmuir resultó ser el más apropiado para reproducir los resultados experimentales. Adicionalmente, luego de un tiempo de contacto de 60 *min*, se logró la adsorción máxima en el equilibrio de 1 *mg* a 5,8 *mg* de AzMet por cada gramo de adsorbente preparado cuyo lecho empleado para la fluidización, conformado por *pellets* con soporte de resina, ocupó una altura en su estado estático de 3,3 *cm*, expandiéndose hasta 7,6 *cm* mediante una velocidad de operación de 4,0 *cm/s*, aproximadamente. Se encontró que la cantidad de colorante adsorbida varía con la concentración de AzMet y con el tiempo de contacto. Los datos de cinética de adsorción fueron analizados mediante los modelos de pseudo primer orden, Elovich y pseudo, encontrándose que este último fue el modelo cinético más apropiado para describir la cinética de adsorción. En la prueba realizada con 321 *mg* de adsorbente en el sistema cerrado de fluidización, se obtuvo una remoción del 72% del colorante presente en 1 litro de solución acuosa diluida. Los resultados

obtenidos demuestran que un sistema de lecho de *pellets* de LGN fluidizados puede ser utilizado para la remoción de colorante AzMet a partir de soluciones acuosas.

## CONTENIDO

<b>ÍNDICE DE FIGURAS.....</b>	<b>vi</b>
<b>ÍNDICE DE TABLAS.....</b>	<b>viii</b>
<b>NOMENCLATURA.....</b>	<b>ix</b>
<b>CAPÍTULO I: CONSIDERACIONES GENERALES DEL ESTUDIO .....</b>	<b>1</b>
I.1 Introducción.....	1
I.2 Planteamiento del problema.....	3
I.3 Objetivos.....	5
<i>1.3.1 General.....</i>	<i>5</i>
<i>1.3.2 Específicos.....</i>	<i>5</i>
<b>CAPÍTULO II: MARCO TEÓRICO.....</b>	<b>6</b>
II.1 Proceso de Adsorción.....	6
<i>II.1.1 Variables que Afectan la Adsorción de una Solución. ....</i>	<i>7</i>
II.2 Tipos de Adsorción.....	8
<i>II.2.1 Fisiadsorción.....</i>	<i>9</i>
<i>II.2.2 Quimiadsorción.....</i>	<i>9</i>
II.3 Bioadsorción.....	10
<i>II.3.1 Bioadsorbentes .....</i>	<i>11</i>
II.3.1.1 Materiales Lignocelulósicos.....	12
II.3.1.2 Peletización.....	13
II.4 Equilibrios de Adsorción.....	16
<i>II.4.1 Isotermas de Adsorción.....</i>	<i>16</i>
II.4.1.1 Mecanismo de transferencia de masa en la adsorción química.....	22
<i>II.4.2 Cinética y Transferencia de Masa en la Adsorción .....</i>	<i>25</i>
<i>II.4.3 Curva de Ruptura .....</i>	<i>29</i>
II.5 Operaciones de adsorción.....	32
<i>II.5.1 Adsorbedores de Tanque Agitado. ....</i>	<i>32</i>
<i>II.5.2 Adsorción en Lecho Fijo .....</i>	<i>32</i>
<i>II.5.3 Adsorbedores de Lecho Fluidizado.....</i>	<i>33</i>

II.5.3.1 Características Principales de los Lechos Fluidizados .....	34
II.5.3.2 Mecanismo de fluidización .....	34
II.5.3.3 Tipos de Fluidización. ....	36
II.5.3.4 Parámetros de la fluidización .....	37
II.5.3.5 Ventajas y Desventajas de la Fluidización .....	37
II.5.3.6 Sistema de adsorción en lecho fluidizado .....	38
<b>CAPÍTULO III: METODOLOGÍA GENERAL .....</b>	<b>41</b>
III.1 Revisión bibliográfica .....	42
III.2 Acondicionamiento y obtención del adsorbente .....	42
III.3 Equilibrios de adsorción.....	49
III.4 Cinética de adsorción .....	50
III.5 Montaje experimental del sistema de fluidización.....	51
III.6 Fluidización y Curva De Ruptura .....	53
III.7 Prueba de adsorción por carga en lecho fluidizado.....	54
<b>CAPÍTULO IV: RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>56</b>
IV.1. Acondicionamiento y obtención del adsorbente .....	56
IV.2. Equilibrios de adsorción .....	61
IV.3. Cinética de adsorción.....	73
IV.4. Obtención de la Curva de Ruptura.....	79
IV.5 Prueba De Adsorción Por Carga En Lecho Fluidizado .....	84
<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>87</b>
<b>RECOMENDACIONES.....</b>	<b>89</b>
<b>REFERENCIAS .....</b>	<b>91</b>
<b>APÉNDICES.....</b>	<b>98</b>
Apéndice 1. Curva de calibración de azul de metileno para el UV visible.....	99
Apéndice 2. Tablas de datos y resultados experimentales .....	100
Apéndice 3. Caracterización de la Partícula .....	103
Apéndice 4. Cálculo de la masa de colorante adsorbida.....	104
Apéndice 5. Cálculo de parámetros de Isoterma de Langmuir .....	105
Apéndice 6. Cálculo de parámetros de Isoterma de Freundlich.....	106

Apéndice 7. Cálculo de parámetros de Isoterma de Temkin .....	106
Apéndice 8. Cálculo de parámetros de Isoterma de Dubinin-Radushkevich.....	107
Apéndice 9. Cálculo de parámetros cinéticos de pseudo primer orden .....	107
Apéndice 10. Cálculo de parámetros cinéticos de pseudo segundo orden.....	108
Apéndice 11. Cálculo de parámetros cinéticos de Elovich.....	109
Apéndice 12. Hoja de seguridad de la Lignina Indulin AT .....	111
Apéndice 13. Información Complementaria .....	112

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Diagrama de un proceso de adsorción (Bonn <i>et al.</i> , 1997).....	7
Figura 2.2. Esquema general de los componentes químicos de los materiales lignocelulósicos (Fengel y Wegener, 1984).....	12
Figura 2.3. Clasificación de los procesos de peletización. (Ghebre-Sellassie, 1989; Ghebre-Sellassie y.....	15
Knoch, 1995).....	15
Figura 2.4. Isotermas de adsorción. ....	17
Figura 2.5 Transferencia de masa en procesos de adsorción (Crittenden <i>et al.</i> , 1987).....	24
Figura 2.6. Curva de ruptura para adsorción (McCabe, 1993).....	30
Figura 2.7. Curvas de ruptura para: (a) una estrecha; (b) una amplia zona de transferencia de materia (McCabe, 1993). ....	31
Figura 2.8. Reactor de lecho fluidizado. ....	33
Figura 2.9. Caída de presión en sólidos fluidizados (McCabe, 1993). ....	35
Figura 2.10. Arreglos de un distribuidor de flujo.....	40
Figura 3.1. Flujograma de la metodología empleada.....	41
Figura 3.2. Perlas de ebullición.....	46
Figura 3.3. Preparación de pruebas para equilibrios de adsorción (Izquierda: Vidrio; Derecha: Resina). ....	49
Figura 3.4. Preparación de soluciones para la prueba cinética. ....	50
Figura 3.5. Esquema experimental para la fluidización.....	51
Figura 3.6. Columna empleada para el montaje experimental.....	52
Figura 4.1. Presentación de preparador de pastilla de LGN y el adsorbente en polvo. ....	56
Figura 4.2. Tamaño relativo de la pastilla.....	57
Figura 4.3. Presentación LGN en forma de <i>pellets</i> y prensa multiforma.....	57
Figura 4.4. Isotermas de Adsorción de LGN-AzMet. (A): Vidrio. (B): Resina. ....	62
Figura 4.5. Isotermas de Langmuir linealizadas para la adsorción de AzMet. (A): Vidrio. (B): Resina. ....	64

Figura 4.6. Ajuste a Isoterma de Freundlich para la adsorción de AzMet. (A): Vidrio (B): Resina. ....	66
Figura 4.7. Ajuste a modelo de Temkin para la adsorción de AzMet (A): Vidrio (B): Resina. ....	68
Figura 4.8. Ajuste a modelo de D-R para la adsorción de AzMet. (A): Vidrio (B): Resina. ....	70
Figura 4.9. Comparación entre Isotermas estudiadas para el sistema. ....	72
Figura 4.10. Cinética de adsorción. ....	73
Figura 4.11. Gráfico para evaluar el modelo de pseudo primer orden. ....	74
Figura 4.12. Gráfico para evaluar el modelo de pseudo segundo orden. ....	75
Figura 4.13. Gráfico para evaluar el modelo de Elovich ....	76
Figura 4.14. Gráfico para evaluar el modelo de difusión intraparticular ....	77
Figura 4.15. Comparación entre los modelos cinéticos ....	78
Figura 4.16. Imágenes de la fluidización ....	80
Figura 4.18. Curva de ruptura acotada para adsorción. ....	81
Figura 4.19. Prueba por carga de adsorción en lecho fluidizado. ....	85
Figura 4.20. Solución decolorada luego de la prueba por carga. ....	85
Figura A.1 Curva de calibración del azul de metileno para el UV visible. ....	99
Figura A.2. Hoja de seguridad de la LGN utilizada. ....	111

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1. Características de la adsorción física. ....	9
Tabla 2.2. Características de los procesos de adsorción química .....	10
Tabla 3.1. Pruebas realizadas con LGN por Aglomeración.....	45
Tabla 3.2. Pruebas realizadas con LGN por Aglomeración-Compresión.....	47
Tabla 3.3. Resumen de ensayos de peletización de LGN. ....	48
Tabla 4.1. Ensayos de acondicionamiento con uso de aglomerantes.....	58
Tabla 4.2. Principales características de las partículas de adsorbente. ....	60
Tabla 4.3. Parámetros de la Isoterma de Langmuir para la adsorción de AzMet. ....	65
Tabla 4.4. Parámetros de la Isoterma de Freundlich para la adsorción de AzMet.....	67
Tabla 4.5. Parámetros de las Isotermas de Temkin para la adsorción de AzMet. ....	69
Tabla 4.6. Parámetros de las Isotermas de D-R para la adsorción de AzMet. ....	71
Tabla 4.7. Capacidad de adsorción en el punto de ruptura. ....	83
Tabla A.1. Tabla de datos para adsorción con pellets de vidrio .....	100
Tabla A.2. Tabla de Resultados de adsorción con pellets de vidrio .....	100
Tabla A.3. Tabla de datos para adsorción con pellets de resina .....	100
Tabla A.4. Tabla de resultados de adsorción con pellets de resina.....	101
Tabla A.5. Tabla de resultados de cinética de adsorción con pellets de resina.....	101
Tabla A.6. Tabla de resultados de cinética de adsorción con pellets de resina.....	102
Tabla A.7. Excipientes de uso más frecuentes en la elaboración de pellets. ....	112
Tabla A.7. (Continuación). Excipientes de uso más frecuentes en la elaboración de pellets. ....	113
Tabla A.8. Factores de forma de algunos materiales .....	115
Tabla A.9. Fracción de vacío $\epsilon_{MF}$ , en condiciones de fluidización mínima. ....	117
Tabla A.10. Correlaciones de transferencia de masa para lechos fluidizados.. ....	128
Tabla A.11. Correlaciones de transferencia de masa para lechos fluidizados líquidos. ....	129

## NOMENCLATURA

### **A**

$a_e$ : Aceleración de la partícula a partir de una fuerza externa,  $m/s$ .

$A$ : Área transversal uniforme,  $m^2$ .

$a_v$ : Superficie específica de una partícula,  $m^{-1}$ .

### **B**

$B_T = RT/b_i$ : Constante asociada al calor de adsorción,  $mg/l$ .

### **C**

$C_e$ : Concentración de equilibrio del adsorbato en la solución,  $mg/l$ .

$C_0$ : Concentración inicial del adsorbato en la solución,  $mg/l$ .

$C_s$ : Concentración del adsorbato en la superficie del adsorbente,  $mg/mm^3$ .

$C_i$ : Concentración en cualquier momento del adsorbato en la solución,  $mg/mm^3$ .

### **D**

$D_p$ : Diámetro equivalente de la esfera que tiene el mismo volumen de la partícula,  $m$ .

$D_p$ : Diámetro de partícula,  $\mu m$ .

$D_{pi}$ : Diámetro de partícula con determinado tamaño,  $\mu m$ .

$\bar{D}_p$ : Diámetro promedio de la partícula,  $m$ .

$D_{lecho}$ : Diámetro de la columna,  $m$ .

### **E**

$E_A$ : Energía media de adsorción,  $J/mol$ .

### **G**

$G$ : Velocidad superficial del fluido,  $kg/m^2 \cdot s$ .

$g$ : Aceleración de la gravedad,  $m/s^2$ .

## **J**

$j_D$ : factor j de Chilton-Colburn para la transferencia de masa, *adimensional*.

## **K**

$K$ : Constante del sistema sólido fluido, *adimensional*.

$k$ : Constante cinética,  $s^{-1}$ .

$k_i$ : Parámetro de velocidad de difusión intrapartícula,  $mg/g \cdot s^{1/2}$ .

$k_1$ : Coeficiente cinético de pseudo primer orden,  $s^{-1}$ .

$k_2$ : Coeficiente cinético de pseudo segundo orden,  $g/mg \cdot s$ .

$K_{DR}$ : Constante de Dubinin-Radushkevich,  $l/mg$ .

$K_f$ : Constante de Freundlich,  $l/mg$ .

$k_f$ : Coeficiente de transferencia de masa,  $m/s$ .

$K_L$ : Constante de Langmuir,  $l/mg$ .

$k_M$ : Coeficiente de transferencia de masa,  $mg/s$ .

$k_s$ : Coeficiente de rapidez,  $m^3/m^2 \cdot s$ .

$K_L$ : Constante de Langmuir,  $l/mg$ .

$K_T$ : Constante de la isoterma de Temkin,  $l/mg$ .

## **L**

$L$ : Altura del lecho fluidizado,  $m$ .

$L_f$ : Altura de lecho fluidizado,  $m$ .

$L_0$ : Altura que tendrá el lecho si la porosidad fuese igual a cero,  $m$ .

$L_{mf}$ : Altura del lecho de expansión mínima,  $m$ .

## **M**

$m$ : Masa de adsorbente,  $g$ .

## **N**

$N_t$ : Velocidad de transferencia de masa,  $mg/s$ .

$n$ : Constante empírica, *adimensional*.

## **Q**

$q_e$ : Cantidad de soluto adsorbida por cantidad de adsorbente,  $mg/g$ .

$q_m$ : Capacidad máxima de adsorción,  $mg/g$ .

$q_t$ : Cantidad de soluto adsorbida en cualquier tiempo,  $mg/g$ .

## **R**

$R$ : Constante de los gases,  $l\cdot atm/mol\cdot K$ .

$R^2$ : Coeficiente lineal de determinación, *adimensional*.

$Re_{mf}$ : Número de Reynolds a la velocidad mínima de fluidización, *adimensional*.

$R_L$ : Factor adimensional de separación en el equilibrio, *adimensional*

$r$ : Radio de la trayectoria de la partícula,  $m$ .

## **S**

$S$ : Superficie total del sólido,  $m^2$

$S_t$ : Superficie total del sólido,  $m^2$

$S_i$ : Superficie total del sólido,  $m^2$

$Sc$ : Número de Schmidt, *adimensional*.

$S_p$ : Área Superficial de una esfera de adsorbente,  $m^2$ .

## **T**

$t$ : Tiempo,  $s$ .

$T$ : Temperatura,  $K$ .

## **U**

$U$ : Velocidad intersticial promedio en el lecho,  $m/s$ .

$U'$ : Velocidad superficial del fluido o de torre vacía,  $m/s$ .

$U'_{mf}$ : Velocidad de fluidización mínima,  $m/s$ .

$U_m$ : Velocidad Crítica,  $m/s$ .

$U_i$ : Velocidad de Sedimentación,  $m/s$ .

## **V**

$V$ : Volumen de la solución,  $l$ .

$v$ : Flujo volumétrico del reactante,  $m^3/s$

$V_p$ : Volumen de una esfera,  $m^3$ .

## **X**

$x$ : Conversión del reactante, *adimensional*.

$x_i$ : Fracción masa de partícula, *adimensional*.

## **$\alpha$**

$\alpha$ : Parámetro de la ecuación de Elovich,  $mg/g \cdot s$ .

## **$\beta$**

$\beta$ : Parámetro de la ecuación de Elovich,  $g/mg$ .

## **$\varepsilon$**

$\varepsilon$ : Fracción de vacío de la partícula o porosidad, *adimensional*.

$\varepsilon_{mf}$ : Porosidad mínima de fluidización, *adimensional*.

## **$\phi$**

$\phi_s$ : Factor de forma o de esfericidad, *adimensional*.

## **$\varphi$**

$\varphi_1$ : Constante cinética de reacción de adsorción,  $s^{-1}$ .

$\varphi_2$ : Constante cinética de reacción de desorción,  $s^{-1}$ .

## **$\eta$**

$\eta_R$ : Factor de eficiencia del patrón de flujo en un reactor, *adimensional*.

**$\mu$**

$\mu$ : Viscosidad del fluido,  $Pa \cdot s$ .

**$\pi$**

$\pi$ : Número adimensional, 3,14159.

**$\rho$**

$\rho$ : Densidad del fluido,  $Kg/m^3$ .

$\rho_p$ : Densidad de la partícula,  $Kg/m^3$ .

**$\tau$**

$\tau$ : Tiempo de residencia medio,  $s$ .

**$\omega$**

$\omega$ : Velocidad angular,  $radianes/seg$ .

**$\Delta$**

$\Delta P$ : Caída de presión a través del lecho,  $Pa$ .

$\Delta C$ : Diferencia de concentraciones del adsorbato a través del reactor,  $mol/m^3$ .

## CAPÍTULO I

### CONSIDERACIONES GENERALES DEL ESTUDIO

#### ***1.1 Introducción***

El tratamiento de los efluentes industriales es una preocupación creciente de la sociedad en general, ya que ha crecido la extensión de zonas geográficas con un estado de deterioro casi incompatibles con la vida (Ertola, 1995). Las grandes empresas petroleras son las principales generadoras de energía para el planeta y constituyen importantes fuentes de ingresos para los países donde radican. Estas empresas desarrollan diversos macroprocesos que por su naturaleza producen impacto al ambiente, pero cada vez más crece el empeño por minimizar este impacto. Así, se percibe una fuerte tendencia a mejorar las políticas ambientales, realizar estudios en materia ambiental y optimizar las líneas de producción en general utilizando tecnologías limpias y de última generación (Galvan, 2007).

Trabajos desarrolladas por Pérez *et al.* (2007) demuestran la competitividad de los materiales lignocelulósicos frente al carbón activado como material adsorbente. A estos efectos, el Grupo de Tecnologías de Alternativas Limpias (TECall) en el Laboratorio de Carbón y Residuales de Petróleo de la Universidad Simón Bolívar (U.S.B.), llevó a cabo la construcción, puesta en marcha y evaluación de una planta piloto que permite la remoción de metales pesados de corrientes ácidas las cuales provienen de la desmetalización vía microondas del coque de petróleo, utilizando material lignocelulósico como adsorbente en lecho fijo. Sin embargo, existen importantes factores que afectan el proceso de adsorción en lecho fijo, como son los problemas de distribución no uniforme del flujo; pérdidas del adsorbente debido a

que la capacidad de adsorción disminuye con el tiempo hasta un punto en que éste pierde eficiencia, incluyendo también la rotura del mismo; cantidad de adsorbente no utilizado, que implica una disminución en la relación entre la cantidad adsorbida durante el tratamiento y la capacidad total del adsorbente, la cual se desea tenga un valor máximo y, finalmente, el aumento en la caída de presión y de los correspondientes costos de bombeo, lo cual resulta de los cambios y variaciones realizadas con el fin de mejorar la capacidad adsortiva.

Con esta premisa y siguiendo alguna de las recomendaciones expresadas en el trabajo de Casanova (2007), se estudió la factibilidad de emplear una columna de adsorción de lecho lignocelulósico fluidizado, aprovechando las ventajas que ofrecen estos sistemas, utilizando un colorante de bajo impacto ambiental (azul de metileno) como adsorbato y las partículas sólidas del adsorbentes con movimiento al azar por el seno del líquido. Esto con el fin de evaluar, mediante el desarrollo de diversas pruebas, la capacidad adsortiva de este material y determinar sus cualidades en un sistema fluidizado.

Este trabajo cuenta principalmente con siete etapas, la primera se basó fundamentalmente en la búsqueda y revisión de la información bibliográfica referente al proceso de adsorción, materiales lignocelulósicos, así como también los conceptos generales relacionados con la fluidización, con el fin de sentar las bases teóricas necesarias para el desarrollo del proyecto.

La segunda fase consistió en evaluar modificaciones físicas al material lignocelulósico seleccionado, para que pueda ser empleado en un sistema de lecho fluidizado.

En la tercera, cuarta y quinta etapa se procedió a evaluar el proceso de adsorción que se da en el sistema en su conjunto, respectivamente, mediante la

construcción de Isotermas de Adsorción para evaluar el equilibrio representado por ecuaciones simples; por medio del estudio de la Cinética de Adsorción mediante la identificación de los tipos de mecanismos de adsorción para el sistema adsorbato-adsorbente ya mencionado; por último, mediante la representación de la Curva de Ruptura con el fin de estudiar el comportamiento de la variación en el tiempo de la concentración del adsorbato a la salida de la columna.

En la sexta etapa se evaluó la suspensión de las partículas en una columna de lecho lignocelulósico fluidizado, tal que se logró la flotabilidad y el arrastre de los sólidos en la corriente del fluido.

Finalmente, se analizaron los resultados obtenidos en las pruebas de adsorción y el montaje realizado para la fluidización. Tales resultados estuvieron enfocados a la factibilidad de que se llevara a cabo, en un lecho fluidizado, la adsorción de Azul de Metileno sobre la superficie de un material lignocelulósico.

### ***1.2 Planteamiento del problema.***

En la actualidad el mundo está en la búsqueda de nuevas alternativas, consideradas verdes, que permitan procesar de una manera más eficiente y limpia los productos de la explotación de hidrocarburos. Se sabe que Venezuela es uno de los mayores productores a escala mundial de un subproducto conocido como coque, siendo éste un remanente que se produce durante los procesos de mejoramiento de los crudos pesados y extrapesados. En este subproducto se encuentran presentes altas concentraciones de azufre y metales pesados; es por ello que se quieren estudiar nuevos procesos de extracción de los mismos.

El grupo de Tecnologías Alternativas Limpias (TECall) de la Universidad Simón Bolívar con la colaboración del Ministerio de Ciencia y Tecnología, ha venido estudiando y desarrollando en los últimos años procesos limpios, cumpliendo con

cada una de las etapas de desarrollo de investigación. Su misión y visión es establecer una planta a escala comercial para tal fin. Uno de estos procesos es la desulfuración y demetalización del coque, en donde el último paso del proceso tiene como objetivo la remoción de los metales pesados que están presentes en una corriente de licores ácidos identificada como L.I.M. (Licor de Irradiación Microonda) provenientes de la etapa de digestión ácida vía microonda.

Pruebas como las realizadas por Pérez (2007), Bianco y De Sousa (2008) y Casanova (2007), han indicado que la lignina comercial empleada es un adsorbente eficiente de metales pesados y de colorante Azul de Metileno en un sistema de lecho fijo.

En consecuencia, se quiere estudiar la operatividad de una columna de adsorción de lecho lignocelulósico fluidizado con un adsorbente de origen natural, aprovechando las ventajas que ofrece este fenómeno, utilizando Azul de Metileno, un colorante de bajo impacto ambiental para que, mediante el desarrollo de diversas pruebas, evaluar la capacidad adsorptiva del lecho lignocelulósico y determinar sus cualidades en relación a la fluidización. Estas pruebas consisten en evaluar equilibrios y cinéticas del sistema de adsorción en la combinación de material lignocelulósico-colorante. Esto permitirá predecir dificultades y confirmar condiciones de operación del proceso en contraste con el sistema de lecho fijo actualmente implementado. Con esta premisa y siguiendo alguna de las recomendaciones expresadas en el trabajo de Casanova (2007), se propone determinar la factibilidad de emplear una columna de adsorción de lecho lignocelulósico fluidizado.

### ***1.3 Objetivos***

#### 1.3.1 General.

- Estudiar la factibilidad de emplear una columna de adsorción química en lecho fluidizado empleando material lignocelulósico como adsorbente.

#### 1.3.2 Específicos.

- Acondicionar el adsorbente a partir del material lignocelulósico disponible para que pueda ser empleado en lecho fluidizado.

- Caracterizar el adsorbente preparado de acuerdo a los requerimientos del sistema de lecho fluidizado.

- Determinar la capacidad adsortiva del material preparado mediante la construcción de la isoterma de adsorción, y determinar cuál de los modelos para el equilibrio de adsorción describe mejor el proceso.

- Identificar el modelo cinético que mejor se adapta al proceso de adsorción de azul de metileno en el material lignocelulósico seleccionado.

- Comparar la capacidad adsortiva del lecho lignocelulósico fluidizado en función de los resultados obtenidos, determinándose sus ventajas y desventajas.

## CAPÍTULO II

### MARCO TEÓRICO

A continuación, se presentan las bases teóricas en las cuales se fundamenta la investigación acerca del sistema a tratar, tales como aspectos básicos del proceso de adsorción y los equipos de operación, bioadsorbentes y materiales lignocelulósicos; transferencia de masa y cinética del proceso.

#### *II.1 Proceso de Adsorción*

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, como se muestra en la Figura 2.1, el cual tiene una especial afinidad para el soluto. El fluido se pone en contacto con las pequeñas partículas de adsorbente hasta que el mismo está prácticamente saturado y no es posible alcanzar ya la separación deseada. En todos los procesos la eficacia depende del equilibrio sólido-fluido y de las velocidades de transferencia de materia (McCabe, 1993; Richardson y Harker, 2002).

En contraste, Treybal (1997) considera que las operaciones de adsorción explotan la capacidad especial de ciertos sólidos para hacer que sustancias específicas de una solución se concentren en la superficie de los mismos y que la difusión se efectúa del líquido a la fase sólida, clasificando a la adsorción como una operación *indirecta* ya que implica la adición de una sustancia extraña, así como otras operaciones de transferencia de masa.

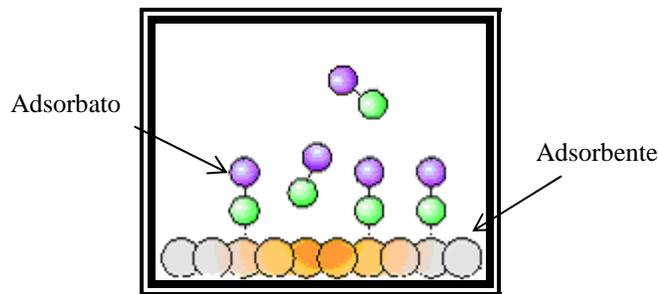


Figura 2.1. Diagrama de un proceso de adsorción (Bonn *et al.*, 1997).

### II.1.1 Variables que Afectan la Adsorción de una Solución.

El grado de adsorción de una solución depende de varios factores, en general de:

*Naturaleza del adsorbente.* La mayor parte de los adsorbentes son materiales altamente porosos y la adsorción tiene lugar fundamentalmente en el interior de las partículas sobre las paredes de los poros en puntos específicos. Puesto que los poros generalmente son muy pequeños, el área de la superficie interna es varios órdenes de magnitud superior al área externa y puede alcanzar valores tan elevados como 2000 m<sup>2</sup>/g, proporcionando una enorme superficie para la adsorción (McCabe, 1993; Treybal, 1997; Aulton, 2004). La separación se produce debido a que las partículas de soluto de bajo peso molecular y polaridad dan lugar a que sus moléculas se adhieran muy fuertemente a la superficie del sólido adsorbente (McCabe, 1993), los cuales deben poseer ciertas propiedades relativas a la Ingeniería, según la aplicación que se les vaya a dar. Sólo ciertos sólidos exhiben la suficiente especificidad y capacidad de adsorción para ser útiles como adsorbentes industriales. (Treybal, 1997). Parece esencial una gran superficie por unidad de peso para todos los adsorbentes.

*Temperatura.* La adsorción suele ser exotérmica; por consiguiente al aumentar la temperatura disminuye la adsorción (Aulton, 2004; Treybal, 1997). En general, la

adsorción de contaminantes químicos se incrementa con una reducción tanto del pH como de la temperatura, y viceversa.

*Concentración del soluto.* Influye directamente sobre la tasa de retención; cuanto mayor sea la cantidad de sustancia a adsorber, mayor será la cantidad de adsorbente necesario para el tratamiento (Aulton, 2004). Esto se debe a que mayor cantidad de sitios de adsorción han sido ocupados en un menor tiempo (Taty-Costodes *et al.*, 2005).

*pH.* El pH de la disolución en que tiene lugar el proceso en cuestión influye en el grado de la adsorción debido a que los iones hidronios e hidroxilo tienen una gran capacidad adsorptiva. Además el pH influye en la adsorción ya que gobierna el grado de ionización de los compuestos ácidos o básicos, el cual es factor determinante para este proceso (Weber, 2003). Trabajos previos de adsorción de metales sugieren 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).

*Velocidad de flujo:* al incrementarse la tasa de flujo, la saturación del sólido ocurre más rápido, debido a que se incrementa la cantidad de adsorbato en contacto con el adsorbente (Taty-Costodes *et al.*, 2005).

## ***II.2 Tipos de Adsorción***

Dependiendo del tipo de interacción involucrada, Treybal (1997) distingue entre dos tipos de fenómenos de adsorción: físicos y químicos, los cuales se describen a continuación.

### II.2.1 Fisiadsorción

La *adsorción física*, *fisiadsorción* o adsorción de “Van Der Waals”, fenómeno fácilmente reversible, es el resultado de las fuerzas intermoleculares de atracción entre las moléculas del sólido y la sustancia adsorbida. La Tabla 2.1 muestra alguna de las características de los procesos de adsorción física (McCabe, 1993; Treybal, 1997).

**Tabla 2.1. Características de la adsorción física (McCabe, 1993; Treybal, 1997; Izquierdo, 2004).**

Fisiadsorción	La sustancia adsorbida no penetra dentro de la red cristalina ni se disuelve en ella, sino que permanece totalmente sobre la superficie (Figura 2.1). Sin embargo, si el sólido es muy poroso y contiene muchos pequeños capilares, la sustancia adsorbida penetrará en estos intersticios.
	El proceso real de adsorción física es prácticamente instantáneo y supone que existe equilibrio entre la superficie y el fluido en cada punto dentro de la partícula.
	Es completamente reversible, y el equilibrio se establece muy rápido, a menos que haya problemas de difusión en poros muy estrechos.

### II.2.2 Quimiadsorción

La *Quimiadsorción* o *adsorción química*, es el resultado de la interacción química entre el sólido y la sustancia adsorbida. La Tabla 2.2 muestra algunas de las características de los procesos de adsorción química.

**Tabla 2.2. Características de los procesos de adsorción química (McCabe, 1993; Treybal, 1997).**

Quimiadsorción	La fuerza de la unión química puede variar considerablemente y puede suceder que no se formen compuestos químicos en el sentido usual; empero, la fuerza de adhesión es generalmente mucho mayor que la observada en la adsorción física.
	Requiere del suministro de una cierta cantidad de energía para iniciar el proceso (energía de activación). Proceso no espontáneo.
	El proceso frecuentemente es irreversible; en la desorción, de ordinario se descubre que la sustancia original ha sufrido un cambio químico.
	El calor liberado durante la quimiadsorción es comúnmente grande, es parecido al calor de una reacción química.
	Su velocidad es pequeña, excepto a temperaturas elevadas, y el equilibrio se establece lentamente.

La misma sustancia que en condiciones de baja temperatura sufriría esencialmente sólo la adsorción física sobre un sólido, algunas veces exhibe quimiadsorción a temperaturas más elevadas; además, los dos fenómenos pueden ocurrir al mismo tiempo.

### ***II.3 Bioadsorción***

La bioadsorción es una tecnología en la cual materiales biológicos que abundan en la naturaleza, como el quitosano, las algas marinas, y la biomasa bacteriana, subproductos de procesos industriales, biológicos o de la agricultura, han sido usados como medio de intercambio iónico, en el tratamiento de aguas residuales provenientes de efluentes industriales e incluso para la recuperación de metales (Pagnanelli *et al.*, 2003).

El principal atractivo de la bioadsorción es que se trata de un proceso bastante barato y con buenos resultados de recuperación metálica. Se obtienen resultados a menudo comparables con los alcanzados con resinas de intercambio iónico. Por todas estas razones, la bioadsorción surge como alternativa innovadora a los métodos tradicionales y está despertando en los últimos años un gran interés en la comunidad científica, a la vista de los resultados obtenidos (Romera *et al.*, 2007).

### II.3.1 Bioadsorbentes

Castillo (2004) en su trabajo distingue diferentes tipos de bioadsorbentes:

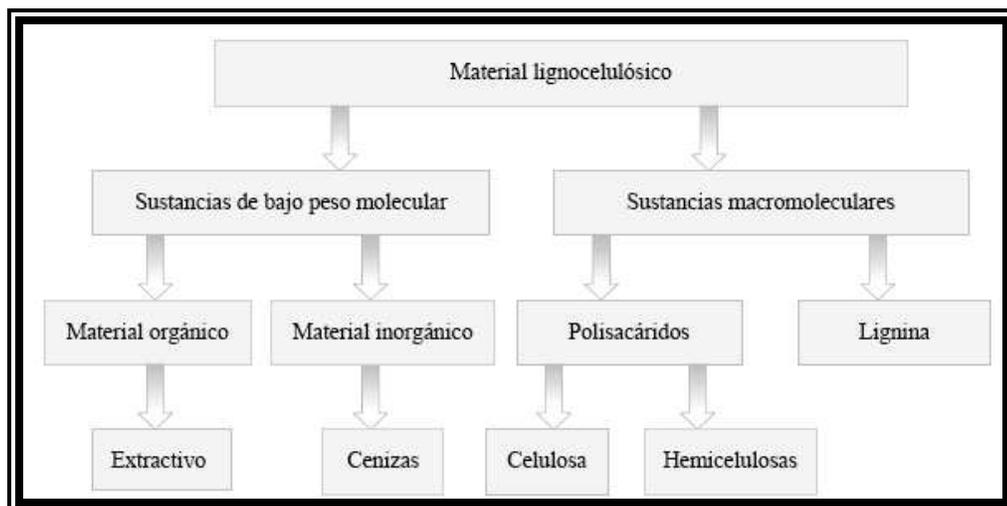
- Bioadsorbentes de origen biológico: Están formados por una biomasa de origen microbiano formada principalmente por algas, bacterias, hongos y levaduras. Éstos se obtienen a partir de los residuos de las industrias de fermentación, medicina, farmacia y productos derivados de algas.
- Bioadsorbentes de origen vegetal: Están formados por residuos de origen agrícola y forestal, entre ellos destacan cortezas de árboles, restos de vegetales, cereales y frutos. También se encuentran dentro de este grupo los residuos orgánicos o de origen animal procedentes de procesos industriales, como el quitosano o el xantato.
- Otros materiales de origen natural: Como zeolitas, arcillas, turba, y otros de origen industrial como hidróxidos de hierro y aluminio o lodos de depuradora.

Las ventajas de los bioadsorbentes en comparación con los adsorbentes tradicionales son numerosas. Entre ellas se encuentra el bajo precio, ya que muchos son residuos industriales sin ningún valor. Por el contrario, el carbón activado es un material costoso que a menudo debe ser tratado previamente para conseguir altos valores de adsorción, lo cual dificulta su aplicación a gran escala. Otra ventaja de los

bioadsorbentes es su disponibilidad, ya que muchos de ellos se encuentran de forma abundante en la naturaleza (Casanova, 2007).

### II.3.1.1 Materiales Lignocelulósicos

Los materiales lignocelulósicos, son un tipo de bioadsorbentes, son un conjunto de materiales de origen forestal, agrícola o industrial. Están constituidos por lignina, celulosa y hemicelulosa, que varían cuantitativamente de acuerdo con el material de la planta (Figura 2.2), (Fernandes *et al*, 2009).



**Figura 2.2.** Esquema general de los componentes químicos de los materiales lignocelulósicos (Fengel y Wegener, 1984).

La celulosa es el componente mayoritario de los materiales lignocelulósicos. Como base estructural de las células vegetales, es la sustancia natural más importante, tanto por su abundancia como por su aprovechamiento tecnológico. Actualmente, es la base de muchos productos de interés industrial (papel, fibras, aditivos, entre otros). La fórmula general de la celulosa  $(C_6H_{10}O_5)_n$  es un homopolímero lineal constituido por unidades de  $\beta$ -glucosa unidas entre sí por enlaces 1-4.

Después de la celulosa, la lignina es el polímero más abundante en el mundo vegetal y su función es asegurar protección contra la humedad y los agentes atmosféricos, además de actuar como elemento aglomerante de las fibras. Químicamente, la lignina es un polímero tridimensional amorfo constituido a partir de unidades fenilpropano (cumaril, coniferil y sinapil) que se unen entre sí por enlaces tipo alquil-aril-éter o carbono-carbono.

Desde el punto de vista de la morfología de la pared celular, la lignina es una sustancia amorfa de estructura muy variable localizada en la lámina mediana y en la pared secundaria. La asociación entre la lignina y los polisacáridos es la que determina la rigidez y la resistencia estructural del material. Este polímero ha sido estudiado por diversos investigadores, descubriendo que el mismo es un potencial adsorbente de metales pesados y que esta adsorción ocurre químicamente sobre la superficie del mismo (Pérez, 2007; Casanova, 2007).

Las hemicelulosas, a diferencia de la celulosa, están compuestas de diferentes azúcares formando cadenas más cortas y con ramificaciones (xilosa, arabinosa, glucosa, manosa, ramnosa, entre otras).

### *II.3.1.2 Peletización.*

Como ya se había mencionado, muchos materiales lignocelulósicos están formados por residuos de origen agrícola y forestal, cuyas formas frecuentan en virutas, compost, paja, harina, polvo, entre otras que por lo general, requieren de una preparación previa con el fin de ser ajustables al requerimiento de los distintos procesos y condiciones de manipulación. El término de peletización se usa desde hace décadas como sinónimo de granulación en diversos campos, en el farmacéutico se utiliza para referirse, exclusivamente, al proceso de aglomeración que permite transformar mezclas de polvo o de pequeños gránulos en unidades esféricas o *quasi-*

*esféricas*, denominadas '*pellets*' (Kristensen y Schaefer, 1993; Ghebre-Sellassie y Knoch, 1995).

En la actualidad, se dispone de una amplia variedad de procedimientos para llevar a cabo la elaboración de *pellets*, y cada uno depende de la naturaleza del material de partida, estos se han resumido en la Figura 2.3. Sin duda el más popular es el de *compactación*; su principal ventaja frente a otros métodos se refiere a que posibilita la elaboración de *pellets* con tamaño y forma adecuados (Erkobonni, 1997).

Cuando el material de partida no permite obtener *pellets* de características adecuadas, se acude a la adición de excipientes como diluyentes, lubricantes, disgregantes, entre otros. También es frecuente la utilización de *agentes aglutinantes* cuya función es incrementar la plasticidad del material y/o reducir la friabilidad de los *pellets*. En la Tabla A.7 de la sección de apéndices, se presenta la relación de los excipientes de uso más corrientes para la producción de *pellets*.

La peletización y el recubrimiento permiten uniformizar el tamaño y la forma de los *pellets*, este procedimiento consiste en colocar una capa fina y uniforme de un algún material sobre la superficie de la partícula.

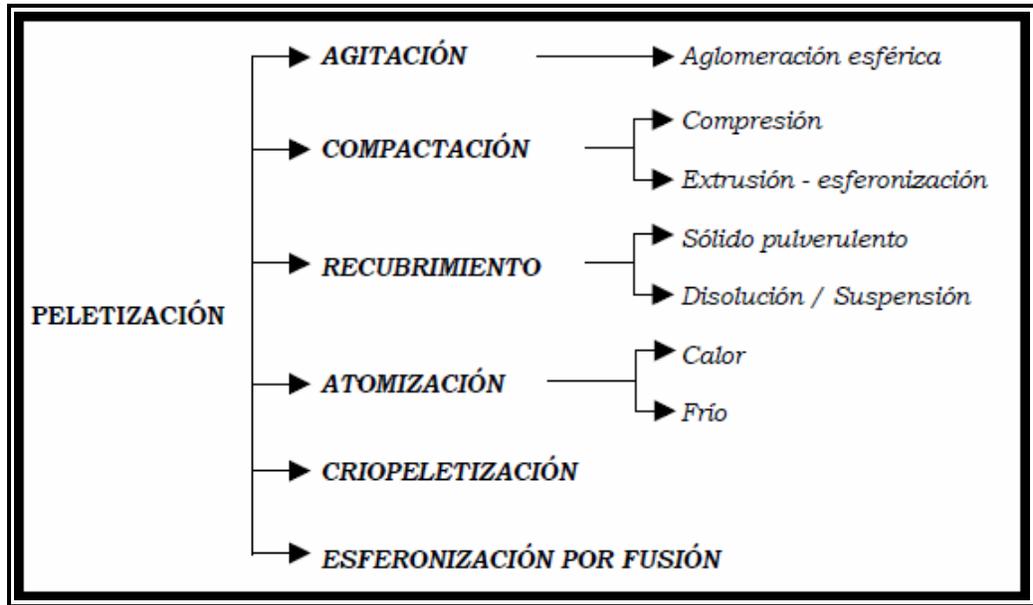


Figura 2.3. Clasificación de los procesos de peletización. (Ghebre-Sellassie, 1989; Ghebre-Sellassie y Knoch, 1995).

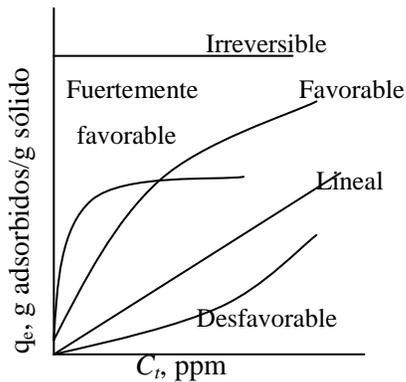
## ***II.4 Equilibrios de Adsorción***

En un proceso de adsorción hay tres componentes, cuando solamente se transfiere uno de los componentes y dos fases; por tanto,  $F=3$ , donde  $F$  es el número de grados de libertad. Normalmente, se fijan la temperatura y la presión, así como la concentración del componente  $A$  en el líquido o gas. La concentración de  $A$  sobre el adsorbente, en equilibrio con la fase fluida, está entonces determinada por la relación de equilibrio. Las representaciones gráficas del equilibrio, con frecuencia en forma adimensional, se construyen para temperaturas constantes especificadas y reciben el nombre de *isotermas de adsorción*.

### **II.4.1 Isotermas de Adsorción**

En operaciones de adsorción comunes, la capacidad máxima del adsorbente no puede ser utilizada debido a los efectos de la transferencia de masa involucrados en los procesos de contacto sólido-líquido. Para estimar la capacidad real de adsorción es necesario, en primer lugar, tener información acerca del equilibrio de la adsorción.

Para obtener los datos de equilibrio es necesario realizar pruebas experimentales para varias relaciones soluto-adsorbente. Si los datos son tomados en un intervalo de concentraciones a temperatura constante, se obtiene la *isoterma de adsorción* que se puede representar por un gráfico que permite expresar  $q_e$  (la cantidad de soluto adsorbido por unidad de peso del adsorbente) como una función de  $C_r$  (concentración de soluto remanente en la solución). (Pérez *et al.*, 2007).



**Figura 2.4. Isothermas de adsorción.**

Por lo general, suelen destacarse algunos tipos de isothermas, que se muestran en la Figura 2.4 (McCabe, 1993):

- La isoterma *lineal* pasa por el origen de coordenadas y la cantidad adsorbida es proporcional a la concentración en el fluido.
- Las isothermas que son convexas hacia arriba se denominan *favorables*, debido a que puede obtenerse una carga relativamente elevada del sólido para una baja concentración en el fluido.
- Una isoterma que es cóncava hacia arriba recibe el nombre de *desfavorable* debido a que se obtienen cargas del sólido relativamente bajas y a que conducen a largas zonas de transferencia de materia en el lecho.

Las isothermas pueden derivarse de forma empírica y se pueden representar por ecuaciones simples que relacionen el volumen adsorbido en función de la concentración de adsorbato. Estos modelos son los que se utilizan para diseñar y dimensionar los sistemas de adsorción. Los modelos más extendidos y utilizados son el de Langmuir y el de Freundlich. La regresión lineal de los datos obtenidos y la linealización de las isothermas permiten determinar el mecanismo de la adsorción. (Pérez *et al*, 2007).

Un tratamiento muy sencillo de la quimisorción fue dado por Irving Langmuir en 1918. El cuadro es el de una superficie que tiene cierto número de sitios de adsorción  $S$  de los cuales  $S_I$  pueden estar ocupados por el adsorbato y  $S_0 = S - S_I$  están sin ocupar. El equilibrio de la adsorción se trata como un estado dinámico en el que la velocidad de adsorción es igual a la velocidad de desorción. La primera velocidad se considera como no activada y justamente proporcional a la frecuencia de colisión superficial del adsorbato sobre los sitios vacíos que, por la ecuación (1) es proporcional a la concentración (Adamson, 1979).

$$\text{velocidad de adsorción} = \varphi_1 C_e (S - S_I) \quad (1)$$

Donde:

$\varphi_1$  : Constante cinética de reacción de adsorción,  $s^{-1}$ .

$C_e$ : Concentración del soluto en la solución,  $mg/l$ .

La velocidad de desorción es proporcional al número de sitios ocupados  $S_I$

$$\text{velocidad de desorción} = \varphi_2 S_I \quad (2)$$

Donde:

$\varphi_2$  : Constante cinética de reacción de desorción,  $s^{-1}$ .

Las dos velocidades se igualan y se obtiene:

$$\frac{S_I}{S} = \theta = \frac{\frac{\varphi_2}{\varphi_1} C_e}{1 + \frac{\varphi_2}{\varphi_1} C_e} \quad (3)$$

En donde  $\theta$  es la fracción de los sitios ocupados. Siendo  $q_e$  la cantidad de soluto adsorbida en el equilibrio ( $mg/g$ ), y  $q_m$  la capacidad máxima de adsorción ( $mg/g$ ), cuando todos los sitios están ocupados  $\theta = 1$ , de donde  $q_e/q_m = \theta$ , y podemos escribir

$$q_e = \theta = \frac{q_m \frac{\varphi_2}{\varphi_1} C_e}{1 + \frac{\varphi_2}{\varphi_1} C_e} \quad (4)$$

El modelo se expresa a través de la siguiente ecuación, englobando las constantes cinéticas de adsorción y desorción:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (5)$$

Donde  $K_L = \varphi_2/\varphi_1$  es la Constante de Langmuir ( $l/mg$ ). Esta ecuación se conoce como la isoterma de adsorción de Langmuir.

La *isoterma de Langmuir* es el modelo más simple, considera que la superficie del adsorbente presenta sitios energéticos homogéneos y que las moléculas son adsorbidas en esos sitios definidos, donde sólo se puede acomodar una entidad de adsorbato, por lo que la adsorción es en forma de monocapa (Sánchez *et al.*, 2008). La forma lineal de la ecuación de Langmuir puede ser escrita de la siguiente manera:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (6)$$

Las características esenciales de la isoterma de Langmuir pueden ser expresadas en términos de un factor adimensional de separación en el equilibrio, que puede calcularse mediante la siguiente ecuación (Tazroui y Amrani, 2009):

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_e} \quad (7)$$

Este parámetro está relacionado con la forma de la isoterma de la siguiente manera:  $R_L > 1$  representa una adsorción desfavorable;  $R_L = 1$  corresponde a una relación lineal;  $0 < R_L < 1$  es una adsorción favorable, y cuando  $R_L = 0$  es irreversible.

Por su parte, la *isoterma de Freundlich* es un modelo empírico, que representa el proceso de adsorción no lineal de formación de capas en superficies heterogéneas, considerando que los sitios de adsorción son primero ocupados por enlaces fuertes y que la fuerza del enlace decrece al incrementar la ocupación de los sitios de adsorción. El modelo se expresa a través de la siguiente ecuación: (Sánchez *et al.*, 2008)

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (8)$$

Donde:

$K_f$ : Constante de Freundlich,  $l/mg$ .

$n$ : Factor de heterogeneidad (Constante empírica), *adim.*

La forma lineal de la ecuación de Freundlich puede ser escrita de la siguiente manera:

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (9)$$

La *ecuación de Temkin* sugiere un decrecimiento lineal de la energía de adsorción a medida que se incrementa el nivel de saturación de los sitios activos. Este modelo toma en cuenta la presencia de interacciones adsorbato/adsorbato de forma indirecta y sugiere que como consecuencia de estas interacciones el calor de

adsorción de todas las moléculas en la capa decrecerá linealmente con la cobertura gradual. La ecuación se emplea de la siguiente manera (Başar, 2006):

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(K_T C_e) \quad (10)$$

Que de manera lineal se escribe:

$$q_e = B_T \ln(K_T) + B_T \ln(C_e) \quad (11)$$

Donde:

$B_T = RT/b_T$ : Constante asociada al calor de adsorción,  $mg/l$ .

$K_T$ : Constante de la isoterma de Temkin,  $l/mg$ .

Si un sistema de adsorción se ajusta al modelo de Temkin, el gráfico de  $q_e$  con respecto al logaritmo de  $C_e$  debe resultar en una línea recta.

La *isoterma de Dubinin-Radushkevich* (D-R) es un modelo aplicado en un rango bajo de concentraciones y puede ser utilizado para describir la adsorción en superficies tanto homogéneas como heterogéneas, fue desarrollado para tomar en cuenta el efecto de la estructura porosa en el adsorbente (Liu *et al.*, 2008).

$$q_e = q_m \exp\left(-K_{DR} R^2 T^2 \ln^2\left(1 + \frac{1}{C_e}\right)\right) \quad (12)$$

Donde  $q_{DR}$  es la constante de D-R que representa la capacidad teórica de saturación en monocapa,  $K_{DR}$  es la constante de energía de adsorción, que se relaciona con la energía media de adsorción ( $E_A$ ) a través de:

$$E_A = \frac{1}{\sqrt{2K_{DR}}} \quad (13)$$

Este parámetro es capaz de dar información relevante con respecto a qué tipo de adsorción ocurre en el proceso, quimiadsorción o fisiadsorción. Tomando el logaritmo natural en ambos lados de la ecuación (12):

$$\ln q_e = \ln q_m - K_{DR} R^2 T^2 \ln^2 \left( 1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (14)$$

De esta forma, si al graficar  $\ln q_e$  con respecto a  $\ln^2(1+1/C_e)$  se obtiene una recta, se puede considerar que el modelo D-R reproduce satisfactoriamente el sistema.

Los estudios de adsorción en condiciones estáticas se complementan con estudios de la cinética de adsorción para determinar la resistencia a la transferencia de masa externa y el coeficiente efectivo de difusión, así como estudios de adsorción en columna. De estos últimos se determinan los requerimientos de tamaño del sistema, tiempo de contacto, velocidad de desgaste de adsorbente (Pérez *et al.*, 2007).

#### *II.4.1.1 Mecanismo de transferencia de masa en la adsorción química*

El proceso de adsorción para la separación de componentes de mezclas está basado en la transferencia de materia desde una fase homogénea a otra. Contrariamente a las separaciones puramente mecánicas, este método utiliza diferencias en la presión de vapor o la solubilidad, en vez del tamaño o la densidad de las partículas (McCabe, 1993).

Las operaciones de transferencia de masa se caracterizan por transferir una sustancia a través de otras a escala molecular y es el resultado de la diferencia de concentraciones, o gradiente, en donde la sustancia que se difunde abandona un lugar

en que está muy concentrada y pasa a un lugar de baja concentración. La rapidez de la transferencia depende tanto de las propiedades físicas de las fases como del régimen de flujo dentro del equipo. Además, la rapidez con la cual un componente se transfiere de una fase a otra depende de un coeficiente llamado de transferencia de masa, o de rapidez, y del grado de desviación del sistema del equilibrio. La transferencia termina cuando se alcanza el equilibrio (Treybal, 1997).

En la adsorción química, a diferencia de otros procesos líquido-sólido como la cristalización, la transferencia de masa no se limita únicamente a la fase líquida, sino que también han de considerarse los efectos de esta transferencia dentro del sólido (Treybal, 1997).

A pesar de que los estudios cinéticos ayudan en la identificación del proceso de adsorción, la determinación del mecanismo de adsorción es importante para fines de diseño. Considerando un proceso de adsorción sólido-líquido, la transferencia del adsorbato está caracterizada ya sea por la difusión en la capa límite (transferencia de masa externa), la difusión intra-particular (transferencia de masa a través de los poros), o por ambas. Es generalmente aceptado que la dinámica de la adsorción consiste en tres etapas consecutivas (El-Khaiary, 2006):

1. Transporte de las moléculas de adsorbato desde la solución hacia la superficie externa del adsorbente a través de la difusión en la capa límite.
2. Difusión del adsorbato desde la superficie externa hacia el interior de los poros del adsorbente.
3. Reacción química del adsorbato en los sitios activos en la superficie de los poros.



Figura 2.5 Transferencia de masa en procesos de adsorción (Crittenden *et al.*, 1987).

La última etapa, la adsorción, es usualmente muy rápida en relación a las dos primeras. Debido a esto, la velocidad global de la adsorción es controlada por la primera o segunda etapa, aquella que sea más lenta, o por la combinación de las dos. Muchos estudios han mostrado que la difusión en la capa límite es la etapa controlante de la velocidad en sistemas caracterizados por concentraciones diluidas de adsorbato, agitación considerable, y bajo tamaño de partícula del adsorbente. Por su parte, la difusión intraparticular controla la velocidad en sistemas de adsorción caracterizados por alta concentración de adsorbato, alta velocidad de agitación y gran tamaño de partícula de adsorbente. Adicionalmente, se ha encontrado que en muchos sistemas la transferencia de masa externa es dominante durante el inicio de la adsorción, mientras que la difusión intraparticular se convierte gradualmente en la etapa controlante a medida que la superficie externa del adsorbente se carga con el soluto (El-Khaiary, 2006).

## II.4.2 Cinética y Transferencia de Masa en la Adsorción

La cinética de la adsorción muestra la evolución de la capacidad de adsorción a través del tiempo y es necesaria para identificar los tipos de mecanismos de adsorción para un determinado sistema. Los siguientes modelos son frecuentemente empleados para describir el comportamiento cinético de la adsorción usando biosorbentes: Pseudo-primer orden, pseudo-segundo orden, modelo de Elovich (Shahryari *et al.*, 2010).

### *Modelo de Pseudo-primer orden*

Fue propuesto por Lagergren en 1998. Es la primera ecuación que se utilizó para describir la adsorción en sistemas líquido-sólido basada en la capacidad del sólido. Para distinguirla de la cinética de primer orden basada en la concentración de la solución se le llamó ecuación de pseudo-primer orden. Este modelo asume que la velocidad de ocupación de los sitios activos del adsorbente es proporcional al número de sitios disponibles del biosorbente (Mason, 2007).

La expresión de velocidad de pseudo-primer orden es descrita por la siguiente ecuación:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (15)$$

Donde:

$q_t$ : Cantidad adsorbida en cualquier tiempo,  $mg/g$ .

$q_e$ : Cantidad adsorbida en el equilibrio,  $mg/g$ .

$k_1$ : Coeficiente cinético de pseudo primer orden,  $s^{-1}$ .

Integrando esta ecuación con las condiciones de frontera  $q_t = 0$  en  $t = 0$  y  $q_t = q_t$  en  $t = t$ :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (16)$$

El valor de la constante puede ser determinado graficando  $\ln(q_e - q_t)$  frente al tiempo.

#### *Modelo de Pseudo-segundo orden*

Recientemente se propuso un modelo de segundo orden para la adsorción de metales sobre desechos vegetales basado en la integración de la siguiente ecuación:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (17)$$

Donde  $k_2$  es la constante cinética de pseudo segundo orden ( $g/mg \cdot s$ ). Al integrarse entre las mismas condiciones de frontera que el caso anterior, se obtiene la siguiente ecuación:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (18)$$

El valor de la constante cinética puede ser determinado graficando la relación  $t/q_t$  con respecto al tiempo.

#### *Modelo de Elovich*

La ecuación de Elovich ha sido ampliamente utilizada para describir la cinética de quimisorción de gases en superficies sólidas. Este describe un número de mecanismos de reacción incluyendo difusión superficial, difusión a través del fluido, así como también activación y desactivación de superficies catalíticas (Aboul-Kassim *et al.*, 2001).

La ecuación de Elovich es:

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t) \quad (19)$$

Donde  $\alpha$  y  $\beta$  son los parámetros de la ecuación de Elovich. El parámetro  $\alpha$  se considera como la velocidad inicial de adsorción ( $mg/g \cdot s$ ) porque cuando  $q_t \rightarrow 0$ ,  $dq_t/dt \rightarrow \alpha$ . El parámetro  $\beta$  se conoce como la constante de desorción ( $g/mg$ ). De igual manera, integrando la ecuación de Elovich se obtiene la siguiente relación lineal:

$$\frac{1}{q_t} = \frac{\ln(\alpha\beta)}{\beta} + \frac{\ln t}{\beta} \quad (20)$$

Entonces, al graficar  $q_t$  en función de  $\ln t$  se obtiene el valor de las constantes  $\alpha$  y  $\beta$  a partir de la pendiente e intersección del ajuste lineal.

Para estudiar el mecanismo de *transferencia de masa* y las etapas que controlan la velocidad global de adsorción, se usan ecuaciones basadas en modelos fundamentales de estos procesos. Basándose en el modelo de difusión película-poro para describir el proceso (Al-Duri, 1996), la transferencia de masa externa puede ser igualada a:

$$N_t = k_M S_p (C_t - C_s) \quad (21)$$

Donde:

$N_t$ : Velocidad de transferencia de masa,  $mg/s$ .

$k_M$ : Coeficiente de transferencia de masa,  $mm/s$ .

$S_p$ : Área superficial de la partícula de adsorbente,  $mm^2$ .

$C_t$ : Concentración en cualquier momento del adsorbato en la solución,  $mg/mm^3$ .

$C_s$ : Concentración del adsorbato en la superficie del adsorbente,  $mg/mm^3$ .

A partir del balance de masa:

$$q_t m = (C_0 - C_t) V \quad (22)$$

Donde:

$m$ : Masa de adsorbente,  $g$ .

$C_0$  Concentración inicial del adsorbato en la solución,  $mg/l$ .

$V$ : Volumen de la solución,  $l$ .

Se puede describir la difusión si se combina la ecuación de la siguiente forma:

$$N_t = -V \frac{dC_t}{dt} = m \frac{dq_t}{dt} \quad (23)$$

Usando las condiciones iniciales ( $C_t = C_0$  y  $C_s = 0$  a  $t = 0$ ) se tiene:

$$(N_t)_{t \rightarrow 0} = k_M S_p C_0 \quad (24)$$

Combinando las ecuaciones (17), (23) y (24), se puede evaluar el coeficiente externo de transferencia de masa mediante la ecuación (Tsai *et al.*, 2003):

$$k_M = \frac{m k_2 q_e^2}{C_0 S_p} \quad (25)$$

Otro modelo utilizado para describir la transferencia de masa en la adsorción, es el de *difusión intraparticular*. Este modelo considera que el adsorbato se difunde desde el seno del líquido hacia el sólido a través de un proceso de transferencia que involucra la difusión intrapartícula, y ésta sería la etapa limitante del proceso. De acuerdo a este modelo, la cantidad de adsorbato retirado de la solución varía

proporcionalmente a la raíz cuadrada del tiempo, y se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$q_t = k_i \sqrt{t} + C \quad (26)$$

Donde  $k_i$  es el parámetro de velocidad de difusión intrapartícula ( $\text{mg/g}\cdot\text{s}^{1/2}$ ). De acuerdo a esta ecuación, una gráfica de  $q_t$  en función de  $t^{1/2}$  debería ser una recta de pendiente  $k_i$ , e intersección  $C$  cuando el mecanismo sigue el proceso de difusión intrapartícula.

Los estudios de adsorción en condiciones estáticas se complementan con estudios de la cinética de adsorción para determinar la resistencia a la transferencia de masa externa y el coeficiente efectivo de difusión, así como estudios de adsorción en columna. De estos últimos se determinan los requerimientos de tamaño del sistema, tiempo de contacto y velocidad de desgaste de adsorbente (Pérez *et al.*, 2007).

### II.4.3 Curva de Ruptura

Tanto en lechos fijos como en fluidizados, se puede estudiar el comportamiento de la variación de la concentración del adsorbato a la salida de la columna con respecto al tiempo, cuya representación gráfica se desarrollará como sigue y es conocida como *curva de ruptura*.

La curva que se muestra en la Figura 2.6 recibe el nombre de curva de ruptura donde  $C/C_0$  es la relación de concentraciones correspondiente al fluido y a la alimentación.

Después de pocos minutos de iniciar el proceso de adsorción el sólido adsorbente comienza a saturarse. Para los tiempos  $t_1$  y  $t_2$  la concentración a la salida es prácticamente cero. El gradiente de concentración adquiere la forma de S, tal

como se observa en la curva. La mayor parte del cambio de concentración tiene sus límites frecuentemente entre  $C/C_0 = 0,95$  a  $0,05$ .

La concentración en la fase fluida en equilibrio con el sólido tiene que ser siempre menor que la concentración real en el fluido, y la diferencia de concentraciones, o fuerza impulsora, es considerable cuando el perfil de concentración es brusco y la transferencia de materia es rápida (McCabe, 1993).

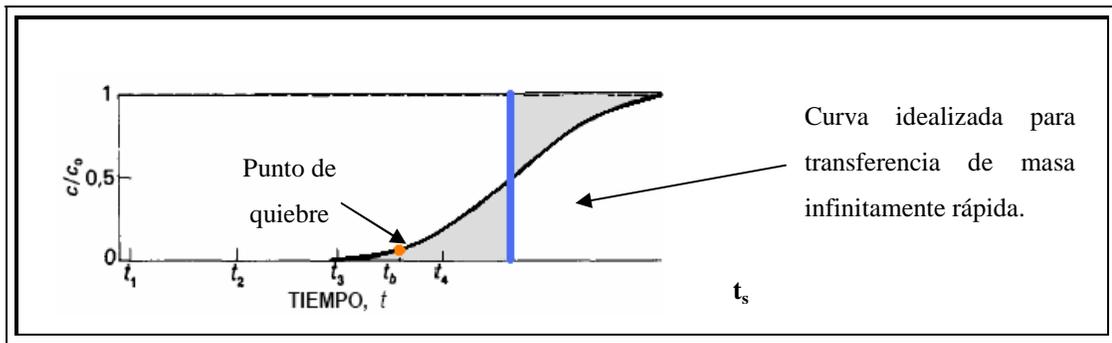


Figura 2.6. Curva de ruptura para adsorción (McCabe, 1993).

Después de cierto tiempo,  $t_3$ , la concentración del soluto en el efluente ha aumentado bruscamente hasta un valor apreciable. En  $t_b$  se dice que el sistema ha alcanzado el “punto de ruptura”. Ahora la concentración de soluto en el efluente aumenta con rapidez (Treybal, 1997). Con frecuencia el punto de ruptura se toma como una concentración relativa de 0,05 ó 0,10 y, puesto que solamente la última porción de fluido tratado posee la concentración más elevada, la fracción media de soluto separado desde el comienzo hasta el punto de ruptura es con frecuencia 0,99 ó superior.

Si la adsorción se continuase más allá del punto de ruptura, la concentración en el efluente aumentaría rápidamente hasta aproximadamente 0,5 y después se acercaría más lentamente hasta 1,0, tal como se observa en la Figura 2.7.

En el caso de la adsorción en lecho fijo, si la zona de transferencia de materia es estrecha con relación a la longitud del lecho, la curva de ruptura será más brusca,

como en la Figura 2.7a, y se utilizará la mayor parte de la capacidad del sólido hasta el punto de ruptura. Cuando la zona de transferencia de materia coincide con la altura del lecho, la curva de ruptura estará muy extendida, como en la Figura 2.7b, y se utilizará menos de la mitad de la capacidad del lecho. Es deseable una estrecha zona de transferencia de materia para una utilización eficaz del adsorbente y para reducir los costes de energía en la regeneración.

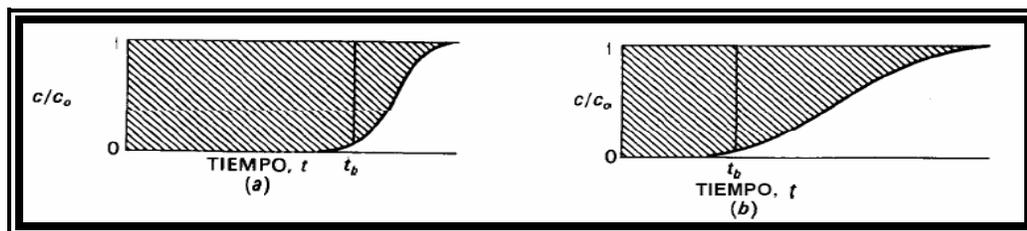


Figura 2.7. Curvas de ruptura para: (a) una estrecha; (b) una amplia zona de transferencia de materia (McCabe, 1993).

En el caso ideal de existir resistencia a la transferencia de materia y dispersión axial, la zona de transferencia de materia sería infinitamente estrecha, el proceso de adsorción sería infinitamente rápido y la curva de ruptura sería una línea vertical en la Figura 2.6 desde 0 hasta 1,0 a cualquier tiempo  $t_s$ , el cual puede localizarse a fin de que las áreas sombreadas sean iguales cuando todo el sólido está saturado (McCabe, 1993 y Treybal, 1997).

Para una operación eficiente es deseable una curva de ruptura pronunciada, siendo lo ideal un salto en escalón de la concentración. Los parámetros que afectan el comportamiento de la curva son el flujo de líquido, la altura y fracción vacía del lecho, y las características de la partícula del adsorbente, que determinan la difusividad del adsorbato en los poros de la misma. Por lo común, el tiempo de ruptura decrece al aumentar el tamaño de partícula del adsorbente, al incrementarse el flujo del fluido a través del sólido y al aumentar el contenido inicial de soluto en la alimentación (Davis, 1990; Treybal, 1997).

### ***II.5 Operaciones de adsorción***

Las técnicas utilizadas en las diversas aplicaciones de la adsorción incluyen tanto los métodos por etapas como los de contacto continuo; estos se aplican en operaciones por lotes, continuas, o semicontinuas en lecho fijo y fluidizado.

#### **II.5.1 Adsorbedores de Tanque Agitado.**

Un método alternativo para el tratamiento de aguas residuales consiste en añadir carbón en polvo a un tanque con la disolución, utilizando agitadores mecánicos e inyectores de aire para mantener las partículas en suspensión. Con partículas finas la adsorción es mucho más rápida que con carbón granular, pero en cambio se requiere un equipo de gran tamaño para separar, por sedimentación o filtración, el carbón agotado. El tratamiento con carbón en polvo puede realizarse por cargas, o también de forma continua añadiendo una determinada cantidad de carbón a la corriente residual y retirando continuamente el carbón agotado (McCabe, 1993).

#### **II.5.2 Adsorción en Lecho Fijo**

Debido a la inconveniencia y al costo relativamente alto de transportar continuamente partículas sólidas, lo cual es necesario en las operaciones en estado estacionario, frecuentemente es más económico pasar la mezcla de fluidos que se va a tratar a través de un lecho estacionario de adsorbente. Al aumentar la cantidad de fluido que pasa a través de este lecho, el sólido adsorbe cantidades mayores de soluto y predomina un estado no estacionario (Treybal, 1997) donde las partículas de adsorbente, generalmente, se colocan en un lecho de 0,3 a 1,2 m de espesor soportado sobre un tamiz o placa perforada. La alimentación del fluido circula en sentido descendente a través de uno de los lechos mientras que el otro se encuentra en regeneración. El flujo descendente es preferible debido a que el flujo ascendente a

velocidades elevadas puede dar lugar a la fluidización de las partículas, lo que provoca colisiones y pérdida de finos.

### II.5.3 Adsorbedores de Lecho Fluidizado

La corriente del reactivo fluido se introduce en la base de un reactor cilíndrico vertical que contiene partículas sólidas (Figura 2.8), a una velocidad tal que los sólidos flotan en la corriente del fluido, sin salir del sistema. En estas condiciones, el lecho de partículas tiende a igualar la composición de la mezcla de reacción y la temperatura a lo largo del mismo (es decir, se crea cierto grado de retromezclado); la caída de presión del fluido es muy parecida a la del estado fluidizado tranquilo. Esta es la condición que se utiliza para la adsorción. Para un sistema de lecho fluidizado líquido, los polvos finos no son recomendables. Es necesario que los sólidos fluyan libremente y que tengan un tamaño de 0,1 a 36 mm.

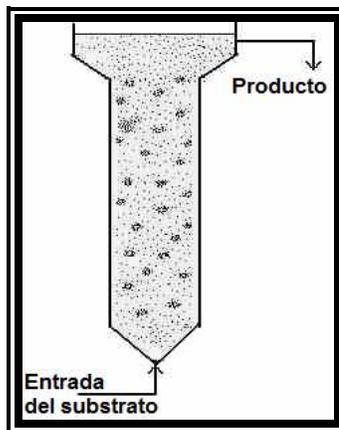


Figura 2.8. Reactor de lecho fluidizado.

Un aumento mayor en la velocidad del fluido continúa expandiendo el lecho y finalmente, los sólidos son arrastrados por el mismo (Treybal, 1997).

### *II.5.3.1 Características Principales de los Lechos Fluidizados*

Las principales características en la dinámica de un lecho fluidizado son las siguientes:

- Las partículas se encuentran en suspensión.
- El lecho fluidizado puede ser considerado como un líquido a nivel macroscópico.
- La caída de presión en el lecho fluidizado es constante e independiente del caudal (McCabe, 1993).
- Toda variación del caudal se traduce como una variación de la fracción vacía del lecho lo que origina un cambio en la altura del lecho y explica la constancia de la caída de presión (González, 1987).

### *II.5.3.2 Mecanismo de fluidización*

Para visualizar mejor el proceso de fluidización McCabe (1993) consideró un tubo vertical, corto y lleno parcialmente con una sustancia granular como arena fina. Cuando entra fluido con velocidad baja por la parte inferior del tubo, el flujo ascendente a través de la arena no da lugar a movimiento de las partículas. Se aumenta ahora lenta y progresivamente la velocidad del fluido; a medida que esto ocurre aumenta la caída de presión del mismo que circula a través del lecho, como indica el segmento rectilíneo OA de la Figura 2.9. Llega un momento en que la caída de presión es igual a la fuerza de gravedad sobre las partículas y los granos comienzan a moverse, éste es el punto A de la gráfica. Al principio, el lecho se expansiona lentamente. Cuando se alcanza el punto B, el lecho está en condición menos compacta posible, manteniéndose los granos todavía en contacto. Al aumentar más la velocidad, los granos se separan y comienza la verdadera fluidización. La caída de presión disminuye a veces un poco desde el punto B al F. A partir del punto

F el movimiento es cada vez más intenso, formándose torbellinos y desplazándose al azar.

La velocidad lineal del fluido entre las partículas, es mucho mayor que la velocidad en el espacio situado por encima del lecho. Por consiguiente, casi todas las partículas caen al lecho una vez que el fluido abandona éste. Incluso en la fluidización intensa, solamente los granos más pequeños son arrastrados por el fluido y transportados por el mismo. McCabe (1993) dedujo entonces que si la velocidad del fluido se incrementa aún más; la porosidad del lecho aumentaría, luego el lecho se expandiría y disminuiría su densidad. En esta etapa, el arrastre llega a ser apreciable y finalmente completo. En el punto P, todas las partículas han sido arrastradas por el fluido, la porosidad se aproxima a la unidad y el lecho deja de existir como tal. El fenómeno se transforma entonces en el flujo simultáneo de dos fases desde el punto F al P y, posteriormente, la caída de presión aumenta con la velocidad del fluido, pero mucho más lentamente que cuando las partículas sólidas estaban en reposo (McCabe, 1993).

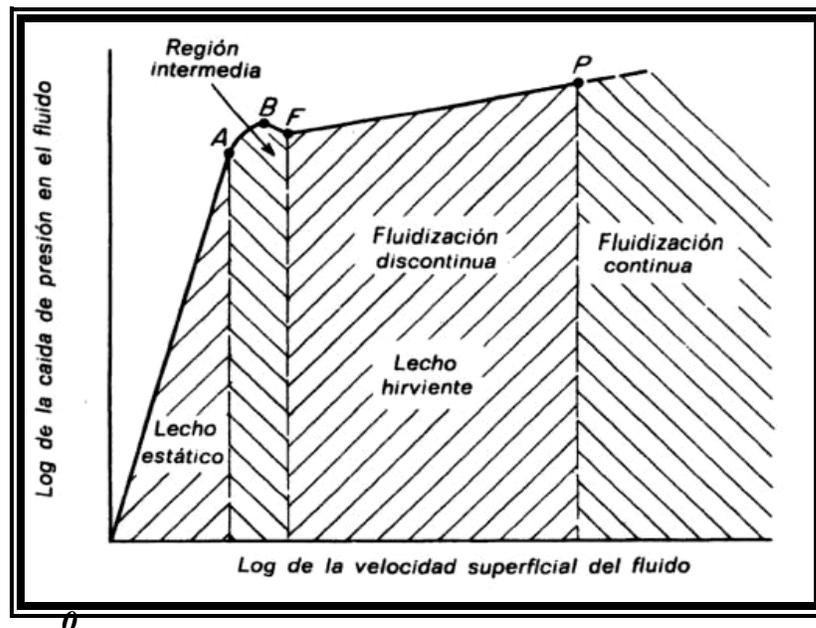


Figura 2.9. Caída de presión en sólidos fluidizados (McCabe, 1993).

### II.5.3.3 Tipos de Fluidización.

McCabe (1993) indica que la fluidización sin arrastre de sólidos se denomina fluidización discontinua, y cuando el arrastre es completo, se dice que la fluidización es continua.

*Fluidización discontinua:* El comportamiento exacto de una masa de sólidos fluidizados, depende del tamaño de partícula del sólido y de la naturaleza del fluido. Cuando el fluido es un líquido, la fluidización comienza con una suave vibración de las partículas sólidas. En un lecho completamente fluidizado, las partículas se mueven al azar por el seno del líquido. Existen intensas corrientes de transición dentro del lecho, trasladándose las partículas temporalmente en la misma dirección, aunque generalmente se mueven individualmente, las partículas se encuentran más separadas y su movimiento es más vigoroso a medida que aumenta la velocidad de fluidización; ésta es la *fluidización particulada*.

Cuando el fluido es un gas, el lecho se comporta de forma diferente y está influenciado grandemente por el tamaño de partícula, una fluidización de este tipo se conoce como *fluidización agregativa o de burbujeo*.

*Fluidización continua:* Cuando la velocidad de fluido a través del lecho de sólidos se hace suficientemente elevada, todas las partículas son arrastradas por el fluido, para dar lugar a lo que se llama fluidización continua. Su principal aplicación radica en el transporte de un sólido de un lugar a otro en una instalación. Cuando el fluido es un líquido, los sólidos están suspendidos para formar un lodo que se puede bombear.

#### *II.5.3.4 Parámetros de la fluidización*

Los sistemas de fluidización vienen asociados a diferentes factores que caracterizan este fenómeno, los cuales se mencionan a continuación y que se estudian detalladamente en la sección A.16 del Apéndice:

- *Factor de Forma*: Es un parámetro que se utiliza para determinar la forma de la partícula.
- *Porosidad*: Parámetro que mide el porcentaje de poros en el lecho.
- *Altura del lecho en determinadas condiciones*.
- *Caída de Presión*: Pérdida de la presión entre dos puntos, situados a ambos extremos de la columna de fluidización.
- *Velocidad mínima de Fluidización*: Es la velocidad característica de la denominada fluidización incipiente el cual es el estado de transición entre el lecho fijo y el fluidizado.
- *Expansión del lecho fluidizado*.
- *Intervalo de Velocidades de Fluidización*.

Por otra parte, existen correlaciones que relacionan la fluidodinámica de la fluidización con la rapidez de transferencia de masa, que también caracterizan estos sistemas. Algunas de estas correlaciones son mostradas en la Tabla A.10 y A.11 de la sección de Apéndices.

#### *II.5.3.5 Ventajas y Desventajas de la Fluidización*

Las principales *ventajas* de la fluidización consisten en que el sólido está vigorosamente agitado por el fluido que circula a través del lecho, y la mezcla de los sólidos asegura que no existen prácticamente gradientes de temperatura en el lecho aún con reacciones fuertemente exotérmicas o endotérmicas. El movimiento violento

de los sólidos también da lugar a elevadas velocidades de transmisión de calor hacia la pared o los tubos de refrigeración o calentamiento que puedan estar sumergidos dentro del lecho. Debido a la fluidez de los sólidos resulta sencillo pasarlos de un recipiente a otro (Perry y Green, 2008).

La principal *desventaja* de la fluidización consiste en que la generación de partículas extremadamente finas debido al mezclado turbulento, la interacción con el fluido en el distribuidor (Gupta y Sathiyamoorthy, 1999). Otras de las desventajas que pueden resolverse fácilmente mediante un diseño adecuado, son la erosión de las partes internas del recipiente y la trituración de los sólidos. La mayor parte de los lechos fluidizados tienen ciclones externos o internos para la recuperación de finos, pero con frecuencia se necesitan también filtros o sistemas de lavado (Perry y Green, 2008).

#### *II.5.3.6 Sistema de adsorción en lecho fluidizado*

El uso de la técnica de fluidización requiere en la mayoría de los casos del empleo de un sistema de lecho fluidizado, en vez de un equipo aislado. En general, un sistema de lecho fluidizado está constituido por los siguientes componentes principales (Perry y Green, 2008 y Corrêa *et al.*, 2007):

- Columna de lecho fluidizado:
  - o Fracción ocupada por el lecho
  - o Fracción libre o de descarga
  - o Distribuidor.
- Bomba

La forma más común para la columna es un cilindro vertical. Igual que para un tanque diseñado para hacer hervir un líquido, se debe proveer a la columna con un espacio suficiente para la expansión vertical del lecho de sólidos. (Perry y Green, 2008).

La altura del lecho es determinada por una serie de factores, ya sea individual o colectivamente:

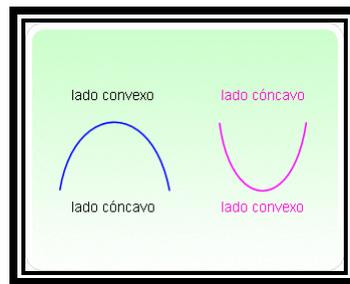
- Tiempo de contacto.
- Relación L/D.
- Cantidad de material a emplear en el lecho.

No existe una limitación real en cuanto a la forma del recipiente de reacción, aunque éste es generalmente un cilindro vertical. Las especificaciones de diseño varían según las condiciones de operación, el espacio disponible, y la aplicación (Perry y Green, 2008).

El distribuidor del fluido tiene un considerable efecto en la operación del lecho fluidizado causando una distribución del fluido uniforme a través de toda la sección transversal del lecho y eliminando el cribado de los sólidos hacia la entrada de la columna, además reduce al mínimo el desgaste del material del lecho. Proporciona una suficiente caída de presión en la red. Esta caída de presión debe ser de al menos una tercera parte la caída de presión en el lecho fluidizado para el flujo ascendente del fluido. Si la caída de presión a través del lecho no es suficiente, puede resultar en una mala distribución de fluido, con el lecho fluidizado en un área y no fluidizado en otra.

Para generar una suficiente caída de presión para una buena distribución del fluido, se requiere de una alta velocidad a través de los agujeros del distribuidor.

La experiencia ha demostrado que un distribuidor de fluido cóncavo hacia abajo (figura 2.10) es un mejor arreglo que un distribuidor cóncavo hacia arriba, ya que tiende a aumentar el flujo del fluido en la parte exterior del lecho. Esto contrarresta la tendencia normal del fluido a fluir en el centro del lecho después de su salida del distribuidor. Además, el tipo de distribuidor cóncavo hacia abajo en general tiende a ayudar al patrón de flujo de sólidos en el lecho, el cual se encuentra arriba en el centro y abajo cerca de las paredes. El distribuidor de fluido cóncavo hacia arriba tiende a tener una región de movimiento lento en el fondo cerca de la pared. Si existen sólidos grandes estos pueden acumularse en esta región.



**Figura 2.10. Arreglos de un distribuidor de flujo.**

El dispositivo utilizado para garantizar una buena distribución del fluido dentro del reactor y a través del lecho también tiene la función fundamental de soportar el lecho de adsorbente y evitar el paso o el retorno de sólidos hacia la entrada de fluido de la columna por debajo del mismo.

Según Gupta y Sathiyamoorthy (1999), la especificación de un reactor de lecho fluidizado está basado principalmente en la fluidodinámica y la cinética química de las especies reactantes. Estos dos factores deben ser mutuamente ajustados de manera que el reactor de lecho fluidizado pueda ofrecer el mejor comportamiento posible.

## CAPÍTULO III

## METODOLOGÍA GENERAL

A continuación, se presenta el diagrama de flujo en el cual se muestran los pasos a seguir y la metodología a llevar a cabo para alcanzar los objetivos planteados.

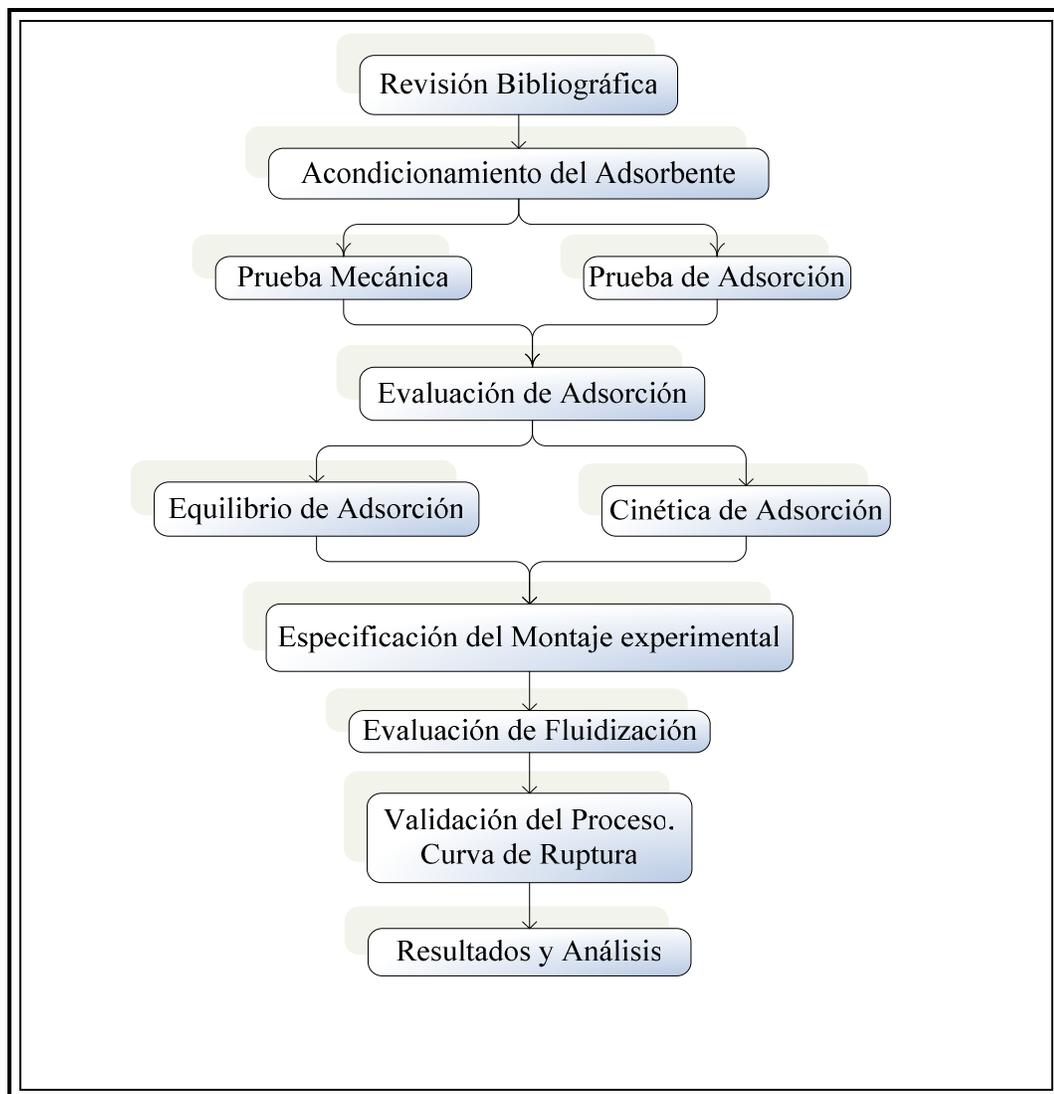


Figura 3.1. Flujograma de la metodología empleada.

### ***III.1 Revisión bibliográfica***

Esta etapa se fundamentó en la búsqueda de información. Se investigó y revisó el material de referencia el cual sirvió de sustento teórico para el presente trabajo para facilitar la comprensión de aspectos básicos del proceso de adsorción, materiales adsorbentes entre ellos los materiales lignocelulósicos, así como las características y especificaciones de un sistema de lecho fluidizado.

Como resultado de esta etapa se establecieron las pruebas requeridas para lograr el objetivo del trabajo, se elaboró la metodología para llevarlo a cabo, y se seleccionaron los parámetros claves para analizar los resultados.

### ***III.2 Acondicionamiento y obtención del adsorbente***

En primer lugar, se procedió seleccionando el material lignocelulósico idóneo para trabajar en sistemas de fluidización. Se tenían dos presentaciones distintas de estos materiales: aserrín, cuyas propiedades adsorbentes lo hacían atractivo para este estudio y Lignina comercial Indulin AT, utilizada recientemente en varios trabajos (Pérez, 2007; Casanova, 2007; Bianco y De Sousa, 2008).

Dadas las características propias que deben poseer las partículas sólidas para mantenerse suspendidas en el seno del fluido de tratamiento, resumidas en el capítulo anterior, se descartó el uso de la fibra de aserrín debido a su poca densidad la cual era de aproximadamente  $0,7 \text{ g/cm}^3$  menor con respecto a la solución de AzMet, cuya densidad se aproxima a la del agua en condiciones ambientales normales.

Para este trabajo se seleccionó la lignina presentada como polvo comercial, Indulin AT, aprovechando el importante papel que jugó como adsorbente en trabajos ya mencionados y su versatilidad para adaptarse al sistema requerido. La hoja de seguridad de LGN se muestra en el Apéndice A.14.

Es importante recordar que, en general, los polvos finos no son recomendables para un sistema de lecho fluidizado líquido. En este sentido, el acondicionamiento del adsorbente consistió en realizar modificaciones físicas al material lignocelulósico seleccionado elaborando pequeñas porciones de lignina *aglomerada* o *comprimida* (*compactada*) y que posean las características propias de partículas que puedan ser empleadas, de forma eficaz, en un sistema de lecho fluidizado tal y como se menciona en la sección II.5.3.1.

Para el acondicionamiento del adsorbente se llevaron a cabo principalmente dos técnicas diferentes: Compactación y Aglomeración.

#### *Compactación por Compresión*

La compactación, como se explicó en el capítulo anterior, es la técnica más empleada para peletizar, debido a que es relativamente sencilla, no involucra necesariamente sustancias adicionales, y permite darle la forma que se prefiera al *pellet*. Como primera prueba, se procedió a *compactar* 1 gr. de LGN con el fin de tener una masa representativa para las pruebas fluidodinámicas aprovechando sus propiedades aglomerantes, cuyo proceso consistió en la elaboración de *pellet* mediante una prensa manual para preparar pastillas, facilitada por colaboradores del Laboratorio de Carbón y Residuales de Petróleo.

En esta técnica se involucró una pequeña porción de agua como sustancia coadyuvante del proceso. La compactación se acompañó también de un calentamiento leve del adsorbente antes de iniciar el prensado hasta 80°C con el fin de evitar la carbonización del adsorbente en los casos en que corresponda dicho calentamiento, en este sentido, se realizaron las pruebas descritas a continuación:

- Compactación del adsorbente seco, donde se pesó un (1) gramo de lignina para introducirlo a la prensa y compactarla.

- Compactación del adsorbente en seco con posterior calentamiento el cual no superó los 80 °C de temperatura con el fin de evitar la degradación del adsorbente.
- Compactación del adsorbente en caliente. De la misma manera que el apartado anterior, se formó la pastilla en caliente.
- Compactación húmeda y posterior secado a una temperatura de 80 °C por, aproximadamente, 60 minutos de exposición con el fin de garantizar la mayor remoción de humedad del comprimido.
- Compactación del adsorbente húmedo y posterior secado a condiciones ambientales.

### *Aglomeración*

Así mismo, y con el objetivo de descartar métodos para formar el *pellet*, se trabajó con la técnica de *aglomeración* en la cual se emplearon diferentes sustancias adicionales a la lignina, llamadas aglomerantes, que se resumen en la Tabla 3.1:

Tabla 3.1. Pruebas realizadas con LGN por Aglomeración.

Sustancias Aglomerantes	Descripción	Procedimiento
Acetato de polivinilo	Es conocido como “cola o adhesivo vinílico” es un polímero formado por la polimerización del acetato de vinilo.	Se realizó una mezcla con la resina y la LGN.
Resina de cloruro de polivinilo	Presentado en su forma comercial como cemento de PVC. Es un polímero incoloro termoplástico.	Se recubrió con LGN partículas semisecas del polímero. También se realizó una mezcla de este material con el adsorbente formando una pasta homogénea.
Residuo de vacío	Es una mezcla de hidrocarburos de alta viscosidad provenientes de la destilación al vacío de crudo. Es una sustancia bituminosa, grasa, oscura y de olor fuerte.	Se recubrió con LGN <i>pellets</i> formados con el material.
Ácido húmico	Es un líquido compuesto de moléculas complejas orgánicas originadas por la descomposición de materia orgánica.	Se calentó el ácido A 70° C para concentrarlo y luego se mezcló con LGN para formar una pasta con la que se hicieron los <i>pellets</i> .
Resinas maléicas y alquílicas	Presentes en el barniz comercial, junto con solventes alifáticos.	Se elaboraron <i>pellets</i> con las resinas como núcleo, y recubiertos con LGN.

También se probó aglomerar la lignina sobre un sustrato que permitiera soporte, forma y rigidez al *pellets* por lo que se utilizaron perlas de ebullición de pequeño diámetro como las que se aprecian en la Figura 3.2, las cuales se revistieron con resina y luego fueron cubiertas con el material adsorbente.



**Figura 3.2. Perlas de ebullición.**

Para comprobar el buen desempeño de estas sustancias como aglomerantes para la LGN, se realizaron *pellets* con varias relaciones aglomerante/adsorbente no cuantificadas, ya que se procedió de manera cualitativa en el sentido de obtener una percepción visual del comportamiento del material en la agitación, cuyos productos se sometieron a las siguientes pruebas:

1. Prueba de resistencia mecánica y solubilidad: Consistió en colocar varios *pellets* en una fiola con agua destilada bajo agitación de 150 rpm (revoluciones por minuto) durante al menos 10 minutos con el fin de simular la agitación que ocurre en la fluidización.
2. Prueba cualitativa de adsorción: Consistió en colocar varios *pellets* en agitación durante al menos 30 minutos en una solución con una baja concentración de azul de metileno, y determinar si después de ese tiempo había ocurrido adsorción por parte del material mediante la observación visual de la coloración de la muestra.
3. Prueba con blanco de adsorción: Se comprobó la influencia del aglomerante en el proceso. Para eso se realizaron *pellets* con los aglomerantes seleccionados y se colocaron en agitación dentro de una solución de azul de

metileno de baja concentración al menos por 30 minutos para comprobar la capacidad adsorptiva de dicho material.

*Combinación de compactación y aglomeración*

Incluso se emplearon las dos técnicas de peletización en conjunto. Para ello se consideró el uso de:

**Tabla 3.2. Pruebas realizadas con LGN por Aglomeración-Compresión.**

<b>Sustancia Aglomerante</b>	<b>Descripción</b>	<b>Procedimiento</b>
Silicón	Es un polímero con propiedades aglomerantes, inodoro e incoloro hecho principalmente de silicio.	Su presentación en barra se raspó para formar pequeños trozos del mismo con el fin de calentarlo un poco y luego comprimirlo con lignina.

El silicón así mismo fue sometido a las pruebas mencionadas anteriormente con el fin de estudiar su desempeño como *pellets* para el adsorbente en lecho fluidizado.

Uno de los materiales no mencionado hasta ahora, pero posiblemente útil en sistemas no acuosos por sus propiedades aglomerantes, es el óxido de aluminio, denominado Alúmina ( $Al_2O_3$ ) y comercializado como polvo blanco, cuya naturaleza por reaccionar con el agua fue un factor determinante para su descarte en las pruebas realizadas.

Una vez acondicionado el material adsorbente se realizó su *caracterización* con el objetivo de determinar la cantidad de *pellets* requerida para la adsorción. Los

parámetros determinados fueron los siguientes: Tamaño de partícula (diámetro), densidad, y cantidad de adsorbente por cada *pellets*.

A continuación, se muestra una tabla resumen de los materiales que se utilizaron en esta sección así como también las condiciones adoptadas en la compresión del adsorbente.

**Tabla 3.3. Resumen de ensayos de peletización de LGN.**

<b>Compresión.</b>	<b>Aglomeración.</b>	<b>Aglomeración- Compresión.</b>	<b>Compresión y aglomeración con soporte.</b>
Compactación del adsorbente seco.	Acetato de polivinilo.	Silicón.	Resinas maléicas y alquídicas + LGN.
Compactación del adsorbente en seco con posterior calentamiento.	Resina de cloruro de polivinilo.		
Compactación del adsorbente caliente.	Residuo de vacío.		
Compactación húmeda y posterior secado en estufa del comprimido.	Ácido húmico.		Perlas de Ebullición + Resinas maléicas y alquídicas + LGN.
Compactación húmeda y posterior secado a condición ambiental.			

### III.3 Equilibrios de adsorción

Para conocer la capacidad de adsorción de los *pellets* elaborados, y la naturaleza de la misma, se realizaron pruebas de adsorción de azul de metileno a varias concentraciones iniciales. Estas pruebas se realizaron para los 2 tipos de *pellets* formados por medio la técnica de Aglomeración-Compresión con soporte dadas en la tabla 3.3, bajo agitación constante de 300 rpm durante 60 minutos a condiciones ambientales (26°C) la remoción del colorante se da a estas condiciones y porque es más económico llevar a cabo el proceso, sin necesidad de enfriar, calentar, y/o presurizar,

Se prepararon soluciones de AzMet con concentraciones de 2, 5, 10, 15, y 20 ppm (m/v) aproximadamente, para tener un rango amplio de medición de la adsorción. Las concentraciones reales fueron medidas, al igual que las concentraciones luego del proceso, mediante un equipo de espectrofotometría de UV-visible, cuya curva de calibración se muestra en el Apéndice 1. Se midieron 50 ml de solución para cada prueba, y en cada una de ellas se empleó 60 *pellets* de material, debido a que se consideró como una relación adsorbato/adsorbente apropiada para observar cambios sensibles en la concentración. Esto corresponde aproximadamente a 68,4 mg de LGN para los *pellets* formados con perlas de vidrio como soporte, y 81,6 mg de LGN para aquellos únicamente con resina como base.



Figura 3.3. Preparación de pruebas para equilibrios de adsorción (Izquierda: Vidrio; Derecha: Resina).

Los resultados de estas pruebas se utilizaron para determinar cuál de los modelos de equilibrio de adsorción se ajusta mejor al sistema estudiado, así como también para determinar la capacidad adsorptiva del material, y cómo se ve afectada después del proceso de acondicionamiento.

#### ***III.4 Cinética de adsorción***

Se llevaron a cabo pruebas de diferente duración para determinar la velocidad con la que ocurre la adsorción al emplear los *pellets* elaborados. Para esto se trabajó únicamente con la LGN soportada sobre las resinas contenidas en el barniz.

Se preparó una solución madre de 50 *ppm* desde la cual a su vez se prepararon siete soluciones de concentración 7 *ppm*, como se muestra en la Figura 3.4. Las fiolas se colocaron en una plancha de multiagitación a 300 *rpm*, y desde el instante en que se agregaron 50 *pellets* de resina cubierta de LGN, se cronometró cada prueba. En las pruebas con LGN durante la etapa de obtención del aglomerante, se observó que la adsorción ocurre muy rápido, especialmente cuando el sistema está agitado, por lo que se tomaron muestras rápidamente luego de iniciarse el contacto. Se tomaron muestra para cada fiola respectivamente, luego de 15 segundos, 30 segundos, 1, 3, 10, 20, y 30 minutos después del inicio de la adsorción.

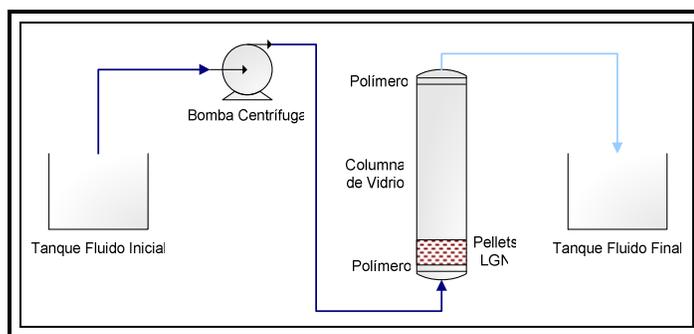


**Figura 3.4. Preparación de soluciones para la prueba cinética.**

Los resultados de estas pruebas permitieron conocer la velocidad con la que el colorante fue removido de la solución por parte de la lignina. Además, se utilizaron para determinar cuáles son los mecanismos que pueden estar controlando la velocidad del proceso, mediante regresión lineal hacia modelos propuestos para procesos de adsorción.

### ***III.5 Montaje experimental del sistema de fluidización***

Se realizaron diferentes ensayos, para encontrar el montaje idóneo para realizar la experimentación; este montaje permitió tener una visualización de la parte experimental y cuyos equipos principales están constituidos por la columna de reacción y el equipo de bombeo. La Figura 3.5 muestra el esquema experimental.



**Figura 3.5. Esquema experimental para la fluidización.**

Las variables que se mantuvieron fijas durante el proceso de adsorción fueron las siguientes: la *masa de adsorbente* a utilizar dentro de la columna se estableció en 400 mg inicialmente, cifra que posteriormente se incrementó hasta 478 mg motivado a la elaboración de una cantidad adicional de *pellets*; el tamaño y *diámetro* de la columna fue seleccionado de acuerdo a la disponibilidad del laboratorio y a la cantidad total de materia que formaría el lecho, asegurándose que tuviese suficiente espacio por encima de la altura del lecho estático para fluidizar sin obstrucciones.

Otro criterio tomado en cuenta para seleccionar la columna fue el material. La fluidización es un fenómeno muy visual, por lo que resulta ventajoso que ocurran en sistemas que permitan un fácil monitoreo. Esto se logra mediante el uso de materiales traslúcidos o cristalinos, por lo que se seleccionó una columna cilíndrica y vertical de vidrio para el montaje.

Para completar el montaje de la columna, se procedió a colocar una rejilla polimérica en la base para tener un soporte del lecho, así como otra rejilla plástica en el tope para evitar que los *pellets* más pequeños puedan ser arrastrados por el líquido ascendente. Las rejillas fueron adheridas a la superficie lisa de la columna a través de Silicón como soldadura. La columna de adsorción real se muestra en la Figura 3.6.



**Figura 3.6. Columna empleada para el montaje experimental.**

Luego de seleccionada la columna, se procedió a realizar todas las conexiones necesarias para el flujo de líquido a través de todo el sistema. En primer lugar, se estableció que sería una bomba de capacidad 3,9 galones por minuto la que impulse la solución acuosa. En la manguera de descarga de la bomba se incluyó una válvula para regular el flujo de entrada a la columna. La bomba toma el fluido a partir de un recipiente de vidrio que posee una boquilla en el fondo a la que se puede ajustar la manguera de succión de la bomba.

Con el objetivo de conocer el rango aproximado de flujos a emplear para los *pellets* de vidrio y resina, se introdujo dentro de la columna una cantidad de perlas de ebullición equivalente a la cantidad de *pellets* que se requieren para alcanzar los 400mg de LGN propuestos. Se hizo circular agua a través del sistema. Mediante el uso de la válvula se reguló el caudal y éste se midió en el intervalo desde la mínima fluidización, que se encontró de manera visual, hasta la velocidad de arrastre.

El mismo procedimiento se llevó a cabo para los *pellets* formados con resina, excepto que en este caso se trabajó con las partículas ya elaboradas, con adsorbente en su superficie, y usando agua destilada.

### ***III.6 Fluidización y Curva De Ruptura***

Esta prueba consistió en estudiar el comportamiento de la concentración del efluente de la columna con respecto al tiempo, durante un proceso de adsorción en lecho fluidizado. Para llevarla a cabo se realizó el montaje y acoplamiento de todas las piezas del sistema y se prepararon 10 litros de la solución de AzMet, de concentración 2ppm (1,86ppm según el UV Visible), destinadas a la adsorción.

Luego de realizado el montaje, se llenó parcialmente la columna con 352 partículas de resina peletizadas de LGN, las cuales en total contienen aproximadamente 478 mg de LGN indulin AT. Se hizo pasar por la parte inferior de la columna una corriente de agua destilada con la cual se aumentó lenta y progresivamente la velocidad del fluido hasta determinar la velocidad mínima de fluidización.

Luego, la corriente de solución de 1,86 ppm AzMet se introdujo por la base de la columna a la razón de aproximadamente 21 ml por segundo tal que los sólidos flotaran en la corriente del colorante, sin salir del sistema. En esta condición del lecho se determinó la curva de ruptura del sistema desde el primer momento de iniciado el

proceso de adsorción, tomando muestras del efluente a cada 2, 5, 10 y posteriormente 20 segundos. Se decidió detener el proceso después de que suficientes muestras del efluente tenían una apariencia visual idéntica a una muestra tomada del afluente.

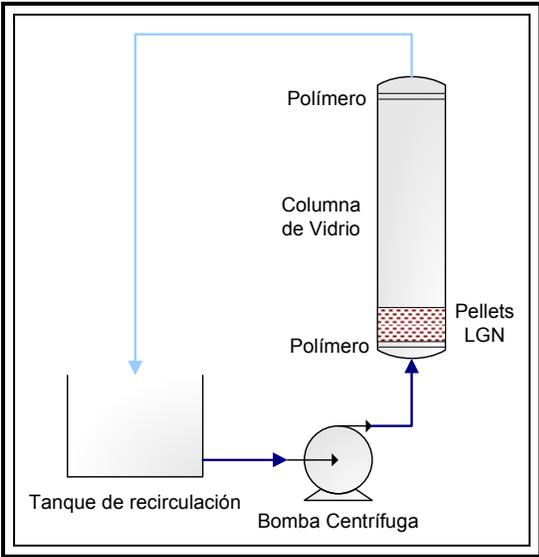
Para determinar la eficiencia de la adsorción y la curva de ruptura se midió la concentración inicial y final del colorante, utilizando la Ley de Lambert-Beer en cuyo enunciado está basado el equipo de colorimetría UV visible el cual fue la herramienta utilizada para tal fin.

### ***III.7 Prueba de adsorción por carga en lecho fluidizado***

Esta última prueba consistió en un proceso de adsorción por cargas empleando la columna de lecho fluidizado con pellets de resina, con el mismo sistema de fluidización del ensayo previo, a diferencia de que en esta prueba, la solución con colorante recirculó por el sistema.

El objetivo de esta prueba fue determinar la capacidad de adsorción del material en un sistema cerrado, que se esperaba fuese superior a la capacidad en el sistema semicontinuo empleado para elaborar la curva de ruptura.

Se preparó un (1) litro de solución de azul de metileno con una concentración de 2 ppm. Esta se puso en circulación a través del sistema cerrado durante 45 minutos con el lecho fluidizado de LGN conformado por 236 pellets (aproximadamente 320,96 mg) con base de resinas. Las concentraciones del soluto se midieron al inicio y al final del proceso mediante el espectrofotómetro de UV-visible. En la figura 3.7 se muestra el diagrama con los equipos principales del proceso



**Figura 3.7. Esquema experimental para la fluidización en sistema cerrado.**

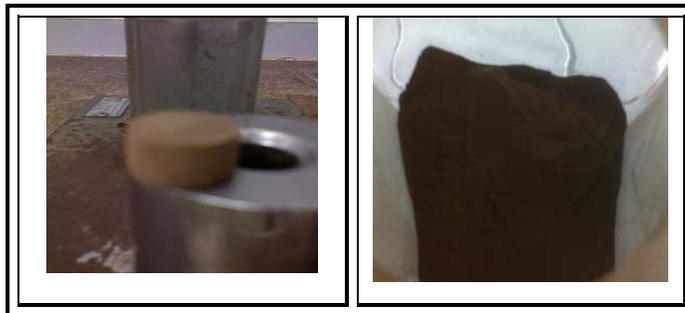
## CAPÍTULO IV

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección, se analizarán los resultados obtenidos en el mismo orden en el que se realizaron las pruebas. Los resultados están orientados hacia el estudio del fenómeno de adsorción bajo las condiciones de fluidización, en términos de capacidad adsorptiva, equilibrio y cinética, que involucra el coeficiente de transferencia de masa del proceso.

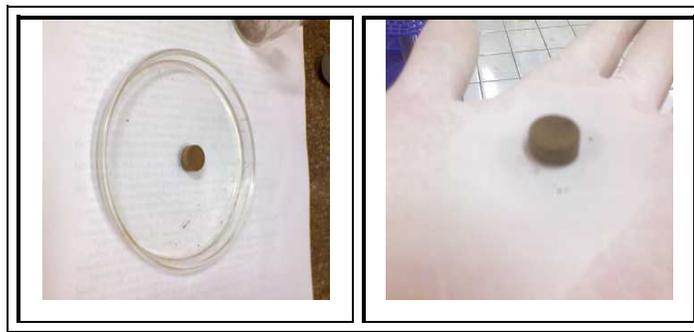
#### *IV.1. Acondicionamiento y obtención del adsorbente*

El *pellet* producido como resultado de la compactación, cuyas pruebas se puntualizan en la sección anterior, se muestra en la Figura 4.1.



**Figura 4.1. Presentación de preparador de pastilla de LGN y el adsorbente en polvo.**

El tamaño relativo de esta pastilla se observa en la Figura 4.2.



**Figura 4.2. Tamaño relativo de la pastilla.**

Se utilizó también una prensa multiforma con el fin de encontrar un comprimido más pequeño que el anterior y que permita su movilidad como lecho fluidizado. Figura 4.3.



**Figura 4.3. Presentación LGN en forma de *pellets* y prensa multiforma.**

A pesar de las diferentes formas de compresión, en ningún caso se logró obtener un comprimido con la suficiente dureza y agregación de la LGN indulin AT como único componente y resistencia al agua por al menos 60 segundos. Esto se debió a la insuficiente presión aplicada en la compresión dando lugar a partículas con una elevada porosidad, lo cual permitió su pronta disgregación. De acuerdo con estudios realizados por Aulton (2004), para diseño de formas farmacéuticas, un aumento en la fuerza de compresión reduciría la porosidad de la partícula comprimida.

En vista de que los *pellets* elaborados mediante estos procedimientos no cumplieron los requisitos para la fluidización, los cuales fueron descritos en la sección II.3.1.2, se hizo necesario el empleo de aglomerantes que permitieran la formación de los *pellets* para usarse en la columna, los cuales interactuaron físicamente con el adsorbente original y no modificaron la estructura del material lignocelulósico. En la Tabla 4.1 se resumen los resultados obtenidos para cada uno de los materiales utilizados. Los ensayos están descritos con el orden cronológico en el cual fueron desarrollados.

**Tabla 4.1. Ensayos de acondicionamiento con uso de aglomerantes.**

<b>Sustancia Aglomerante</b>	<b>Observaciones</b>
Acetato de polivinilo.	La partícula se desintegró debido a la solubilidad de este aglomerante en el agua.
Resina de cloruro de polivinilo.	El manejo de la resina es complejo, seca muy rápido y el <i>pellet</i> obtenido resultó muy liviano.
Residuo de vacío.	El <i>pellet</i> elaborado superó satisfactoriamente las pruebas de resistencia mecánica, y la prueba cualitativa de adsorción.
Ácido húmico.	El ácido es ligeramente soluble en agua por lo que el <i>pellet</i> elaborado no tuvo resistencia en medio acuoso.
Resinas maléicas y alquídicas.	Los <i>pellets</i> elaborados mostraron resistencia a la atrición, bajo desprendimiento de material adsorbente y cualitativamente demostraron tener capacidad adsortiva.
Soporte de vidrio cubierto de resinas maléicas y alquídicas.	

La mezcla adsorbente-adhesivo vinílico se disolvió una vez que estuvo en contacto con la solución, debido a la naturaleza acuosa del sistema. Sin embargo, se usó este aglomerante dada su disponibilidad en el Laboratorio de Carbón y Residuales de Petróleo ya que el tiempo de las pruebas, que fueron en principio de forma cualitativa, era de aproximadamente 50 segundos (muy corto) y se estimaba que el material pudiera aguantar este tiempo para luego ser evaluado de forma cuantitativa.

Por parte del residuo de vacío se formó el *pellet* a pesar de su difícil manejo y maleabilidad, resultando factible mecánicamente para el sistema, sin embargo, siendo éste un residuo de la destilación, es posible que acarree un problema de contaminación en la solución tratada.

Al ser añadidos los *pellets* formados con ácido húmico en la solución acuosa, resultó en la disolución de los mismos dejando el agua más sucia aún. En este contexto al transcurrir el tiempo de un nuevo ciclo de secado se observó que en los *pellets* había crecido una colonia de esporas, pero aún sin importancia primordial, se añadieron a la solución con el fin de evaluar su comportamiento de forma cualitativa y sin agitación en la preparación, resultando la tardía, pero segura dilución de los mismos y por ende la dispersión de la lignina, esto no cumple con las características definidas para la formación del *pellet* requerido, aún más si el sistema de estudio en este trabajo es en un lecho fluidizado de las partículas.

Dada la versatilidad del polímero de resinas maleicas y alquídicas a moldearse se lograron partículas esféricas del mismo sobre el cual muy bien se adhirió el adsorbente, así como también se utilizaron perlas de ebullición que sirvieron de soporte en la formación del *pellet*. Una vez ejecutadas las pruebas mecánicas de resistencia a la agitación y desempeño en un sistema acuoso de cada *pellet* formado, se seleccionó la mezcla de resinas maleicas y alquídicas como material aglomerante y como material de soporte del adsorbente dado a su buena resistencia a la atrición,

insolubilidad y una densidad que permite la operabilidad del sistema con respecto al fluido de tratamiento y equipos a utilizar. Este último, junto a otros factores característicos de las partículas se pueden apreciar en la Tabla 4.2, denotando a la LGN soportada sobre la mezcla de Resinas como material ‘B’, y las soportadas con perlas de Ebullición recubiertas de resinas, material ‘A’. En el Apéndice 3 se muestra cómo se determinaron estas características.

**Tabla 4.2. Principales características de las partículas de adsorbente.**

<b>Característica del Pellet</b>		
<b>Soporte del adsorbente</b>	Perlas de Ebullición + Resina(A)	Resina (B)
<b>Densidad del partícula, mg/ml</b>	2069	1143
<b>Diámetro de partícula, mm</b>	3,58	3,76
<b>Masa de adsorbente adherido, mg</b>	1,14	1,36

Es importante señalar que para los *pellets* elaborados con un soporte de vidrio, se observó que cerca de 1 de cada 10 partículas habían perdido la capa de pegamento y por ende la capa superficial de LGN; es posible que esto haya ocurrido debido al corto tiempo de secado al que se sometió la resina antes de cubrir la superficie lisa del soporte, lo que dio lugar a la débil adhesión del aglomerante. Debido a esto, se invirtió un tiempo adicional en el secado final de estas partículas antes de las pruebas para su desempeño en la adsorción, a lo cual se atribuye el inconveniente.

La evaluación de la adsorción del colorante por parte de los *pellets* con soporte de vidrio se vio afectada negativamente, por el hecho de que cierta cantidad de finos del adsorbente que se desprende del soporte queda suspendida en la solución. Esto, a la hora de determinar la concentración final por medio del espectro del UV, provoca una absorción excesiva del haz de luz, afectando la precisión en la lectura del equipo. Como consecuencia, el *pellet* con soporte de vidrio se trabajó con una

velocidad de agitación menor que para los soportados sobre resina, evitando así la atrición de la partícula.

Una vez que se formaban los conglomerados con soporte de resina, los mismos se iban guardando en un envase lleno parcialmente de LGN ya que en principio se sacudían y se guardaban juntas hasta que se observó la aglomeración y la deformación de estas al contacto entre sí.

El procedimiento de elaboración de los *pellets* resultó laborioso, y sin la asistencia de instrumentos y/o máquinas que lo aceleren, esto requiere de una gran cantidad de tiempo para obtener un número significativo de partículas. Debido a esto, y en vista de que no se contaba con referencia alguna de trabajos similares para extraer datos, se decidió trabajar a escala laboratorio, limitando así la cantidad de material empleado. Esto permitió un ahorro de recursos significativos ya que *a priori* no se conocía qué tan eficiente sería el material acondicionado como adsorbente.

#### ***IV.2. Equilibrios de adsorción***

En esta sección, se presentan las isotermas obtenidas para ambos materiales (A y B) y una comparación con respecto a cuatro (04) modelos de equilibrio de adsorción conocidos.

Con el fin de obtener un blanco de adsorción para comparar la capacidad adsorptiva del *pellet* con la de la LGN en su forma comercial (polvo fino), se realizaron pruebas de adsorción con el adsorbente sin aglomerar en las mismas condiciones (masa de LGN, concentración, volumen de solución). No obstante, se observó que una parte de la LGN se solubilizó y coloreó la solución de amarillo después de aproximadamente 50 minutos, distorsionando la determinación del azul de metileno mediante el equipo de UV-visible, que trabaja a una longitud de onda constante según el soluto a detectar. Sin embargo, en la sección IV.4 se compara la

capacidad adsortiva de los *pellets* con otros trabajos realizados, a partir de los datos resultantes por la elaboración de la curva de ruptura.

La isoterma de adsorción obtenida respectivamente con las partículas con soporte de vidrio y de resina, la cual se muestra en la Figura 4.4 presentó un salto brusco en la zona inicial.

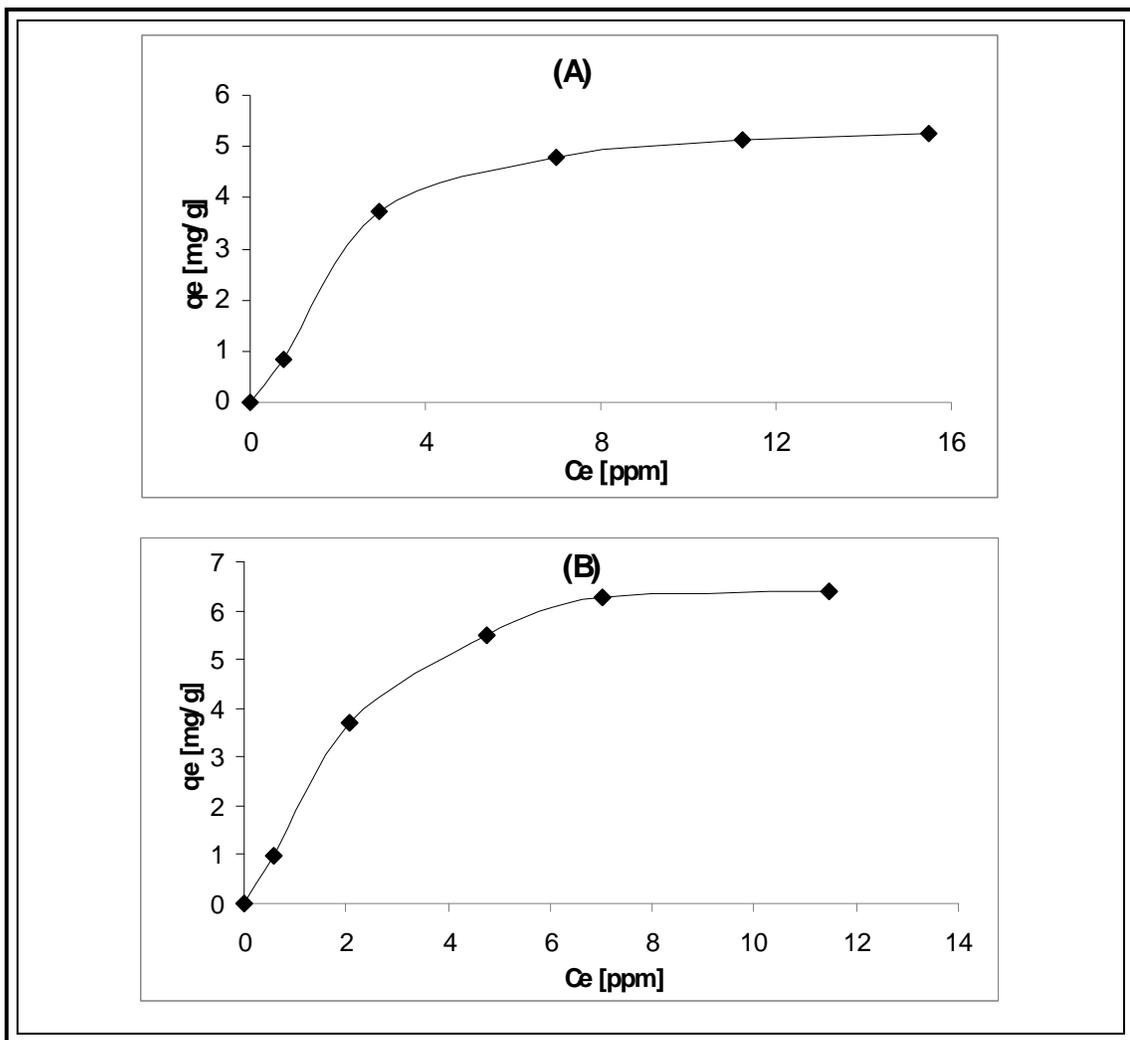


Figura 4.4. Isotermas de Adsorción de LGN-AzMet. (A): Vidrio. (B): Resina.

Los datos empleados para generar estas isotermas se encuentran en el Apéndice 2. En la Figura 4.4 se puede apreciar que se tienen isotermas de tipo

favorable, es decir, que a bajas concentraciones se obtiene una alta remoción de colorante. Como se expuso en el Capítulo II, esto es ventajoso para el proceso. A continuación, se evaluará la correspondencia de los datos experimentales con los modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin, y Dubinin-Radushkevich. En los Apéndices 5 a 8 se muestran los cálculos de los parámetros de cada modelo.

Para los casos donde la interacción entre las partículas de soluto adsorbidas es despreciable, se aplica la isoterma de Langmuir, cuyo modelo es válido para adsorción en monocapas sobre una superficie homogénea. Al graficar la relación  $C_e/q_e$  contra  $C_e$  se obtiene una línea recta con la pendiente  $1/q_m$  y una intersección de  $1/K_L q_m$ . La Figura 4.5 obtenida muestra el modelo de Langmuir linealizado aplicado a los datos experimentales resultantes para cada material. Alzaydien (2009) propuso que la adsorción se ajusta al modelo de Langmuir cuando el valor del coeficiente de correlación es superior a 0,89.

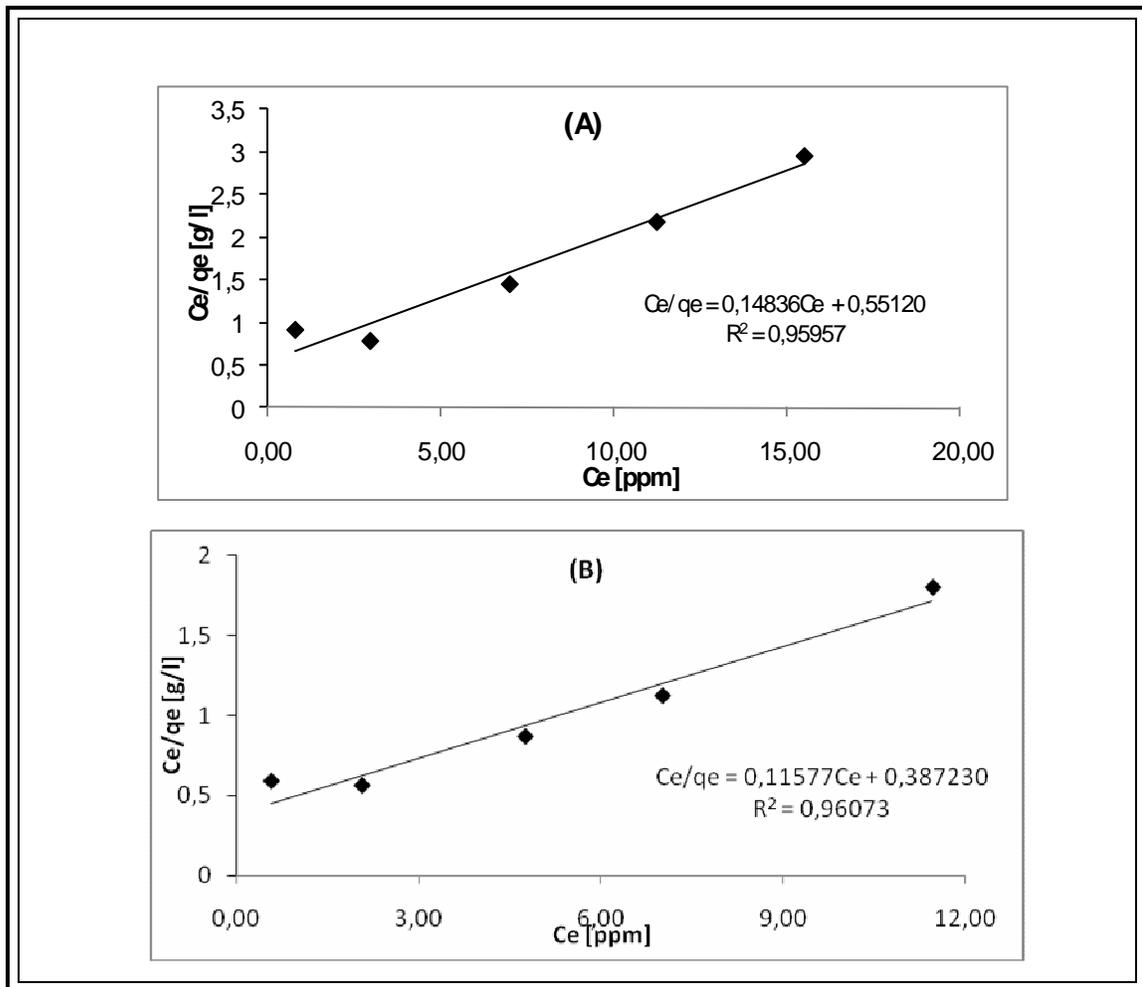


Figura 4.5. Isotermas de Langmuir linealizadas para la adsorción de AzMet. (A): Vidrio. (B): Resina.

Para los datos obtenidos se obtuvo un buen ajuste con el modelo de Langmuir, y los valores de la correlación lineal de determinación ( $R^2$ ) son superiores a 0,89, lo cual indica que las isotermas son consistentes con dicho modelo. En la tabla 4.3 se aprecian los parámetros de Langmuir obtenidos de los ajustes para ambos materiales.

Tabla 4.3. Parámetros de la Isoterma de Langmuir para la adsorción de AzMet.

<i>Pellet</i>	Langmuir			
	$q_m(\text{mg/g})$	$K_L(\text{l/mg})$	$R^2$	$R_L$
A	6,74	0,269	0,96	0,1933-0,8295
B	8,64	0,299	0,96	0,2260-0,8519

El factor de separación de Langmuir ( $R_L$ ), mostrado en la tabla 4.3, se mantuvo dentro del rango de 0-1 en ambos casos, indicando que la adsorción de AzMet sobre LGN es favorable. Además, basándose en ajuste obtenido, fue posible determinar la capacidad máxima de adsorción  $q_m$  de cada *pellet*, siendo esta de 6,74 mg/g para *pellet* tipo “A” y 8,64 mg/g para el *pellet* tipo “B”.

En comparación, Nazari-Moghaddam y otros (2010) obtuvieron una adsorción máxima de AzMet de 6,7 mg/g sobre otro biadsorbente, cáscara de nuez; mientras que, Annadurai y otros (2002) obtuvieron una capacidad de 21,5 mg/g para la remoción del mismo colorante sobre cáscaras de naranja. Por su parte, Vasanth y Porkodi (2007) removieron hasta 35,4 mg de AzMet por gramo de una especie gramínea muy común. Uno de los factores que pudo haber influido en la baja capacidad adsorptiva obtenida en este trabajo con respecto a los anteriormente señalados, es el recubrimiento de parte del polvo del adsorbente por parte del material aglomerante (resina) durante el proceso de acondicionamiento. Esto ocurre debido a que la resina se encuentra en un estado maleable durante la elaboración del *pellet*, debido a que es necesario que las diminutas partículas de polvo se incrusten en la superficie del mismo. Como consecuencia, parte del material adsorbente puede que no entre en contacto con la solución y, por lo tanto, no adsorbe. La cantidad de adsorbente que sufre esta condición es difícil de cuantificar sin un análisis más profundo del *pellet*, algo que se escapa de los alcances del presente trabajo.

El hecho de que los datos experimentales se ajustaran mejor a la Isoterma de Langmuir, indica que el sistema exhibió un comportamiento al descrito por ese modelo. Esto significa que la adsorción ocurre en una superficie monocapa y puede ser descrita en términos de la quimiadsorción, como la formación de enlaces iónicos o covalentes entre el adsorbato y el adsorbente.

La Figura 4.6 muestra la aproximación lineal de la Isoterma de Freundlich de adsorción de LGN-Azmet. El valor de  $R^2$  para el modelo de Freundlich, comparando con el de la Isoterma de Langmuir, es sensiblemente menos satisfactorio, siendo 0,86 para los *pellets* de vidrio y 0,91 para los de resina.

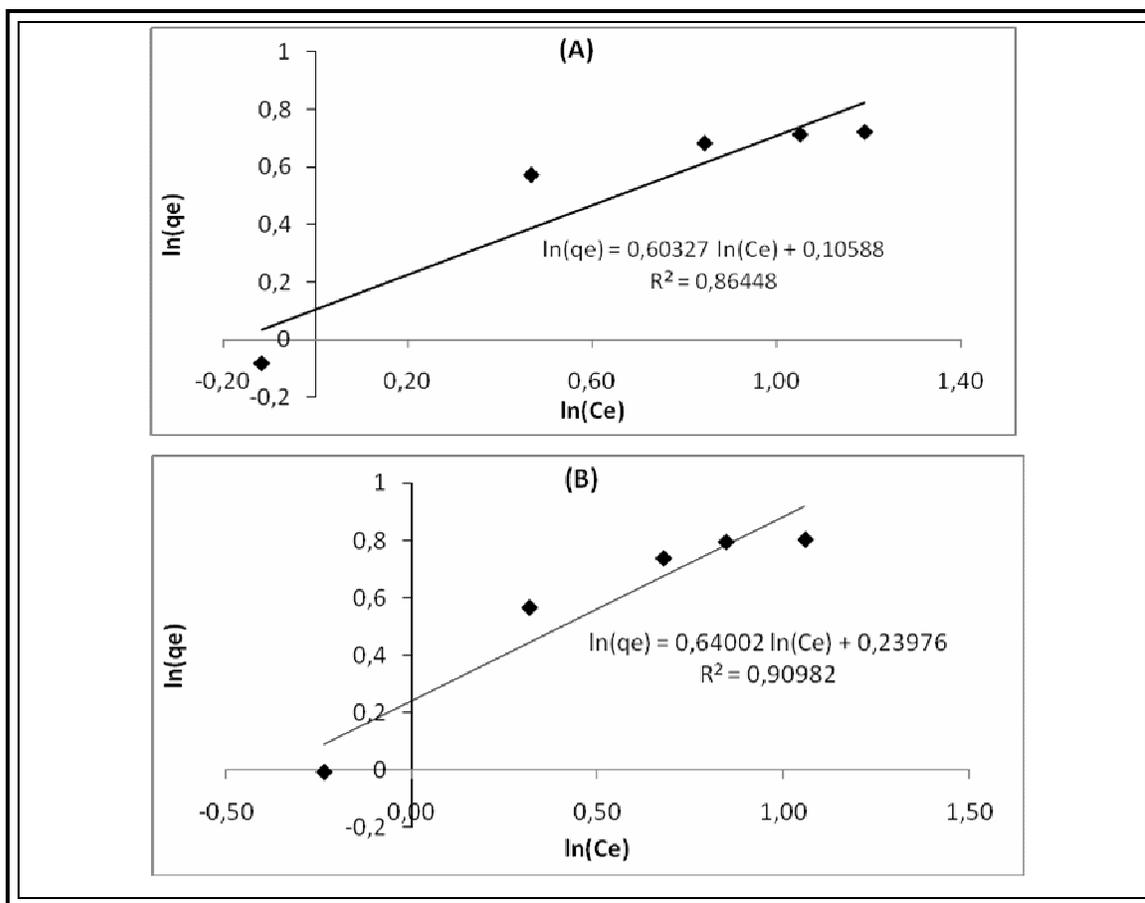


Figura 4.6. Ajuste a Isoterma de Freundlich para la adsorción de AzMet. (A): Vidrio (B): Resina.

En este caso, además de observarse un comportamiento muy similar entre la adsorción sobre ambos *pellets*, se nota claramente que la tendencia mostrada por los datos experimentales no coincide con la tendencia que debería seguir en caso de ajustarse a una adsorción de tipo física. Las constantes, parámetros y las correlaciones para las isothermas de Freundlich son resumidos en la Tabla 4.4.

**Tabla 4.4. Parámetros de la Isotherma de Freundlich para la adsorción de AzMet.**

<i>Pellet</i>	Freundlich		
	$K_f(l/mg)$	$N$	$R^2$
A	0,837	1,658	0,86
B	1,276	1,562	0,91

Las constantes de Freundlich ( $K_F$ ), calculadas a partir de las pendientes fueron de 0,84 y 1,23, y el factor de heterogeneidad ( $1/n$ ) calculados a partir de la intercepción de la correlación lineal fueron de 0,60 y 0,64 para los *pellets* tipo “A” y tipo “B”, respectivamente. Los valores de  $n$  superiores a 1 señalan las condiciones favorables para el proceso de adsorción bajo las condiciones estudiadas de acuerdo a investigaciones realizadas por ALzaydien (2009) en su estudio de la adsorción de azul de metileno a partir de soluciones acuosas sobre sílice.

Adicionalmente, se muestra en la Figura 4.7 el ajuste de los datos al modelo de Temkin, que toma en cuenta interacciones entre las moléculas del soluto adsorbido y una relación lineal entre la energía de adsorción y la saturación del adsorbente.

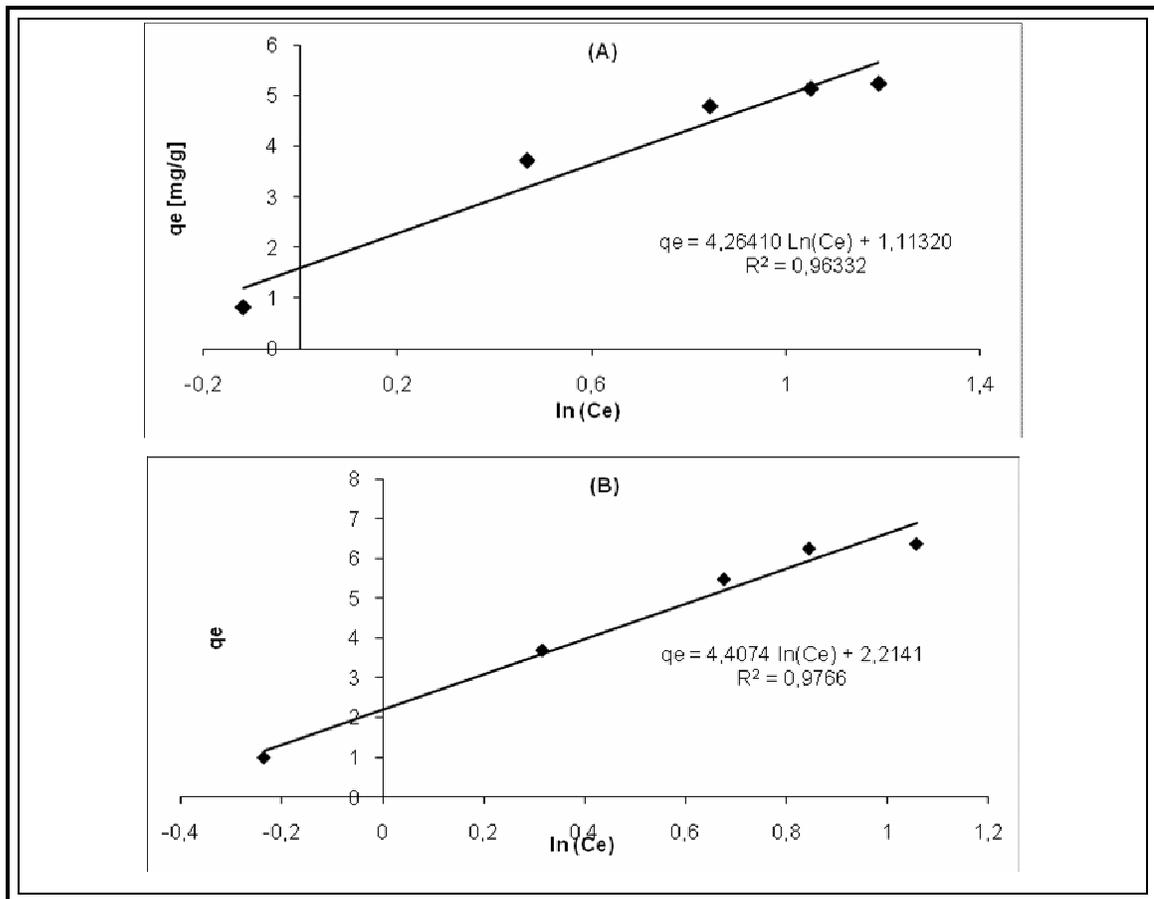


Figura 4.7. Ajuste a modelo de Temkin para la adsorción de AzMet (A): Vidrio (B): Resina.

En la Figura 4.7 se aprecian los ajustes obtenidos para ambos *pellets*. Estos ajustes permitieron determinar las constantes de la isoterma de Temkin, siendo 1,30  $l/mg$  para el sustrato de vidrio, y 1,62  $l/mg$  para el que contiene únicamente resina. En la tabla 4.5 se muestran los parámetros de Temkin calculados a partir de su correlación.

**Tabla 4.5. Parámetros de las Isotermas de Temkin para la adsorción de AzMet.**

<b>Modelo de Temkin</b>			
<i>Pellet</i>	$B_T$ (mg/l)	$K_T$ (l/mg)	$R^2$
<b>A</b>	4,26	1,298	0,963
<b>B</b>	4,41	1,623	0,979

El valor del coeficiente  $R^2$  es alto en ambos casos (0,96 y 0,98) y esto sugiere que el modelo de Temkin resulta satisfactorio en el rango de concentraciones estudiado.

Debido a que el modelo de Freundlich y Temkin sugiere que la fuerza del enlace en la adsorción decrece al incrementar la ocupación de los sitios de adsorción, cabe comparación entre estos dos modelos. En ese caso, la energía de adsorción decrece de manera aproximadamente lineal a medida que los sitios activos se van saturando del soluto, por una interacción entre las moléculas de colorante ya adsorbidas. Además, el hecho de que la isoterma de Temkin se ajuste mejor que la de Freundlich a los datos experimentales indica, según Han y otros (2006) en sus estudios de adsorción de azul de metileno a partir de soluciones acuosas, que el descenso en el calor de adsorción a medida que avanza el proceso tiene una tendencia más cercana a la lineal que a la logarítmica

Como última comparación, se correlacionaron los datos experimentales con el modelo de Dubinin y Radushkevich, como puede verse en la Figura 4.8. Este modelo hace alusión a la estructura del adsorbente, asociando el efecto de su estructura porosa sobre la capacidad adsorptiva en el equilibrio.

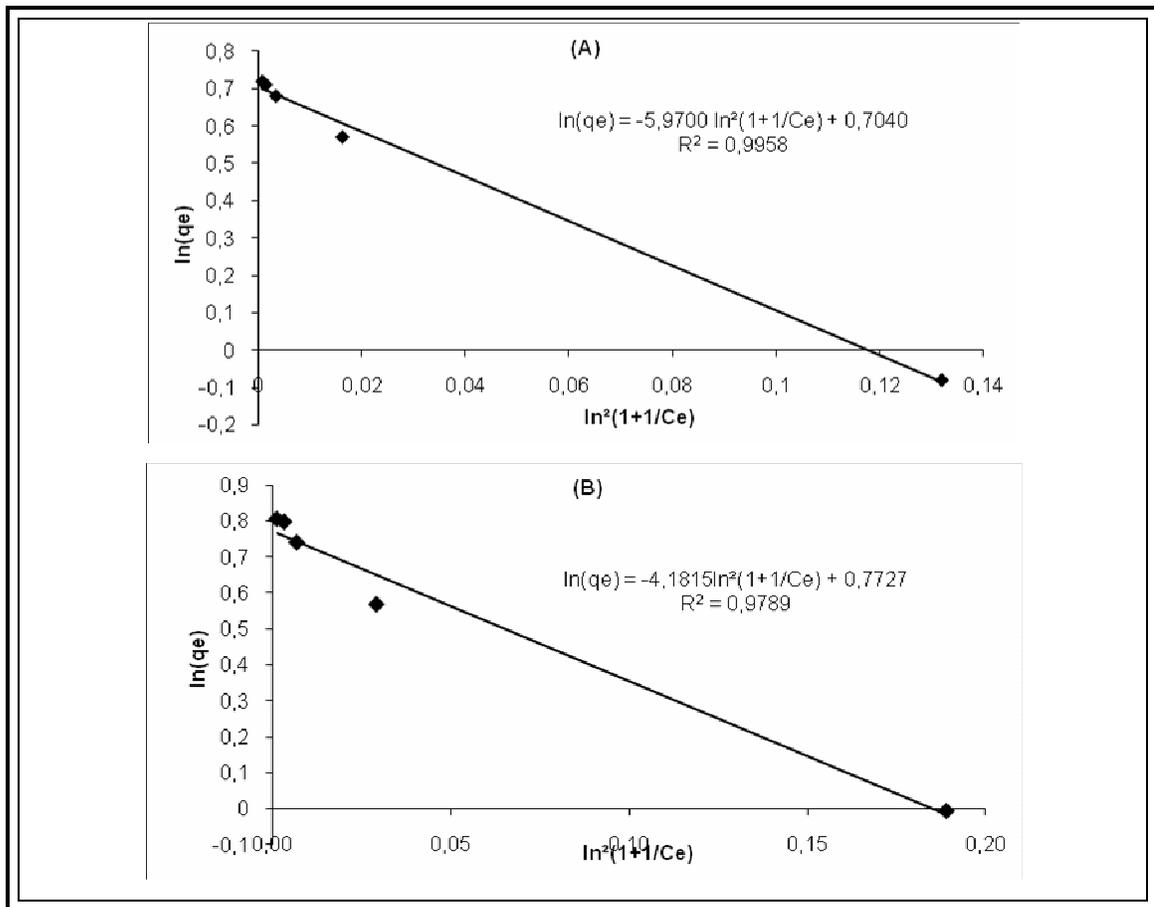


Figura 4.8. Ajuste a modelo de D-R para la adsorción de AzMet. (A): Vidrio (B): Resina.

De acuerdo con Zheng y otros (2008), la isoterma de D-R es análoga a la de Langmuir, pero rechazan la idea de que la energía de adsorción es uniforme, es decir, no considera la homogeneidad de la superficie del adsorbente. Los resultados de esta correlación son bastante satisfactorios para ambos *pellets*. El coeficiente  $R^2$  es superior a las isotermas anteriores (0,99 y 0,97). La constante de D-R relacionada con la energía de adsorción fue de  $5,97 \text{ mol}^2/\text{J}^2$  para los *pellets* tipo A, y  $4,18 \text{ mol}^2/\text{J}^2$  para los *pellets* tipo B. En la Tabla 4.6 se resumen los parámetros de D-R para este sistema.

Tabla 4.6. Parámetros de las Isotermas de D-R para la adsorción de AzMet.

<b>Modelo de Dubinin-Radushkevich</b>			
<i>Pellet</i>	$q_m$ (mg/g)	$K_{DR}$ (l/mg)	$R^2$
A	2,02	$9,66 \times 10^{-7}$	0,996
B	2,17	$6,77 \times 10^{-7}$	0,979

Las capacidades máximas de adsorción predichas por el modelo D-R fueron muy bajas y distantes de los resultados experimentales: 2,02 y 2,15 mg/g respectivamente. El hecho de que la correlación sea elevada no implica que el modelo sea capaz de representar satisfactoriamente el comportamiento del sistema.

Finalmente, en la Figura 4.9 pueden apreciarse las isotermas graficadas en relación a los datos experimentales.

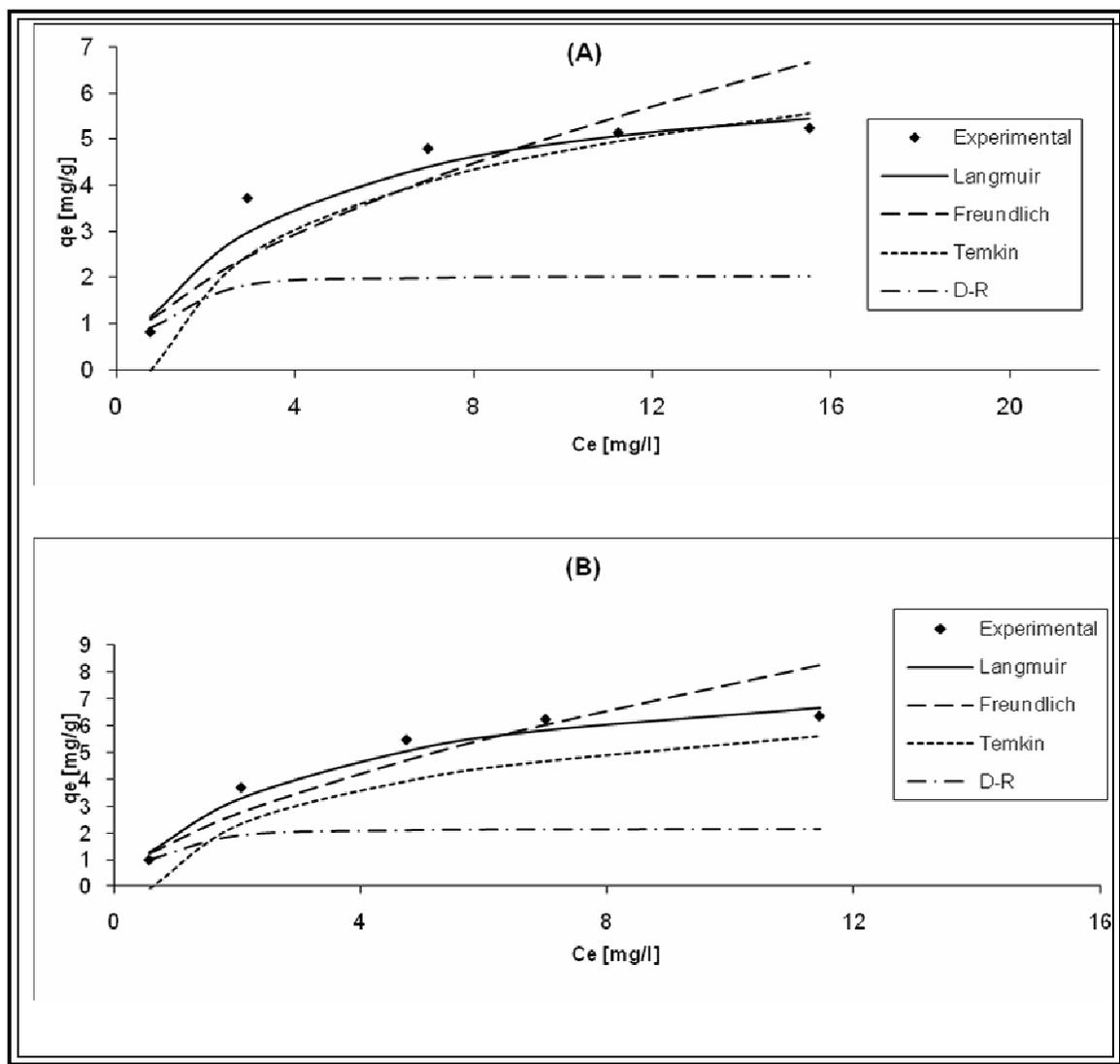


Figura 4.9. Comparación entre Isothermas estudiadas para el sistema.

En la figura 4.9 se aprecia cómo la isoterma de Langmuir es la que mejor se ajusta a la tendencia de los datos experimentales, su similitud con la forma de la isoterma de Temkin, y la tendencia del modelo de Freundlich, que se incrementa con respecto a la concentración de soluto en el equilibrio debido a que supone que éste puede adherirse al adsorbente en multicapas. Finalmente, la isoterma de D-R, que ofreció la mejor correlación con respecto a los datos experimentales, resultó ser la menos apropiada para describir al sistema. Esto implica que la estructura de la superficie del adsorbente no influye de manera significativa en la energía de

adsorción, sino que, como se observó, de acuerdo a la ecuación de Temkin, depende más del grado de ocupación de los sitios activos de la lignina.

### IV.3. Cinética de adsorción

En esta sección, se analiza el comportamiento cinético del sistema para comprender mejor la dinámica del proceso y evaluar el mejor ajuste con los modelos cinéticos más aplicados a la adsorción.

La Figura 4.10 muestra cómo varía la masa de colorante adsorbido  $q_t$  con respecto al tiempo. La Tabla de datos experimentales que se empleó para construir esta gráfica se encuentra en el apéndice 2.

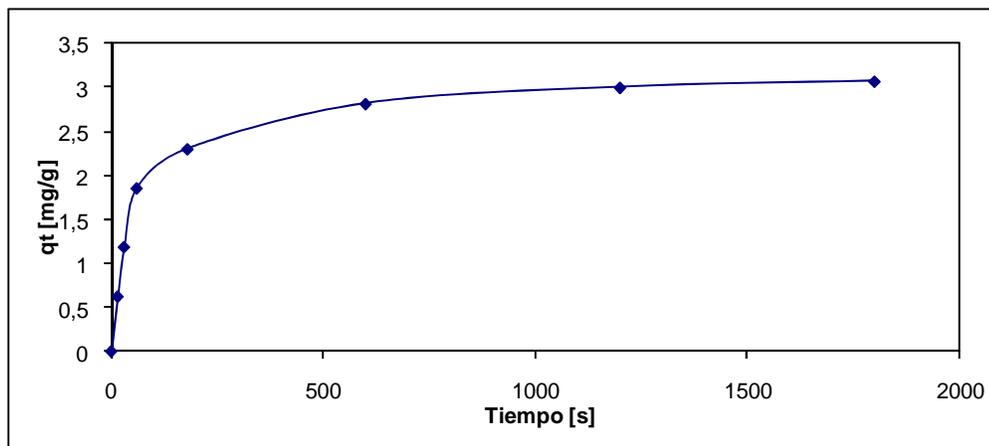


Figura 4.10. Cinética de adsorción.

En la Figura 4.10 la pendiente en cada punto  $dq_t/dt$  representa la velocidad a la que ocurre la remoción del colorante. Puede observarse que esta velocidad decrece a medida que avanza el proceso, como consecuencia de la continua disminución en el tiempo de la fuerza impulsora de la transferencia de masa ( $q_e - q$ ).

Los datos fueron utilizados para realizar un ajuste lineal y obtener los parámetros de la cinética de pseudo-primer orden (Ecuación 12). El gráfico resultante puede observarse en la Figura 4.11.

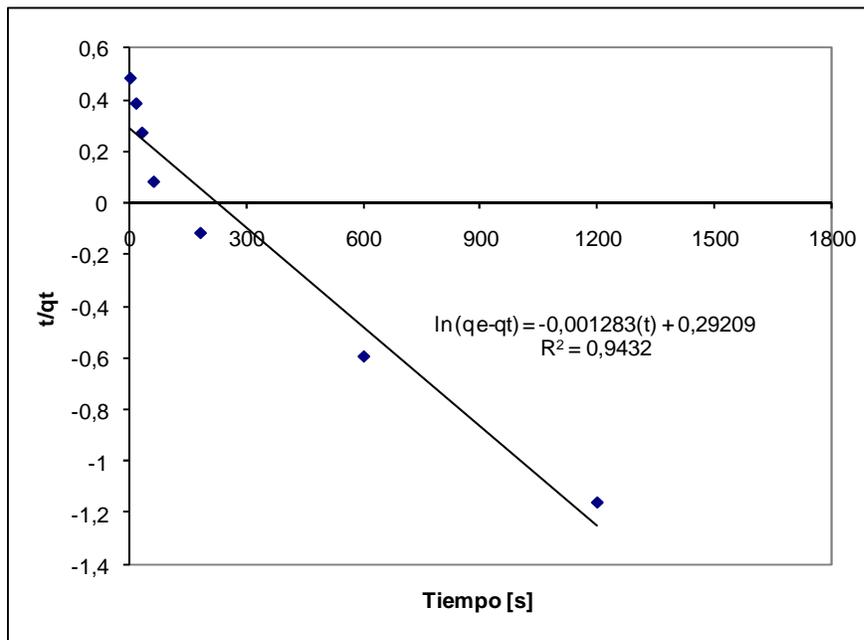


Figura 4.11. Gráfico para evaluar el modelo de pseudo primer orden.

El valor del coeficiente cinético de pseudo primer orden  $k_1$  fue determinado a partir del ajuste lineal mostrado, y se obtuvo que su valor es igual a la pendiente,  $1,283 \text{ s}^{-1}$ . En la Figura 4.11 puede observarse que, a pesar de que el coeficiente lineal de determinación ( $R^2$ ) es del orden de 0,94, el modelo no reproduce satisfactoriamente el fenómeno durante la mayor parte del tiempo. Esto se comprueba al comparar el valor de  $q_e$  experimental con el valor calculado a partir del mismo ajuste. Experimentalmente, se determinó que la cantidad de colorante removido en el equilibrio fue mayor a  $3,06 \text{ mg/g}$ , mientras que al calcular el  $q_e$  con la ecuación obtenida se obtuvo  $1,34 \text{ mg/g}$ , valor que además de estar muy distante del experimental, es significativamente menor, lo que implica que el modelo le atribuye una menor capacidad adsortiva al material lignocelulósico empleado.

En la Figura 4.12 se muestran los resultados del ajuste al modelo cinético de pseudo-segundo orden, definido por la ecuación (14).

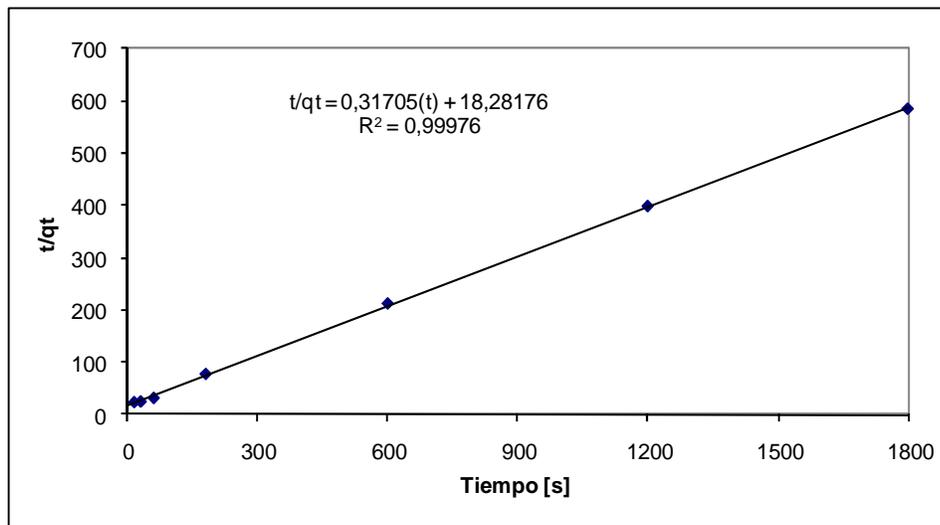


Figura 4.12. Gráfico para evaluar el modelo de pseudo segundo orden.

En el gráfico puede observarse como el modelo de pseudo segundo orden correlaciona satisfactoriamente los datos experimentales. Una ventaja de este modelo es que no se necesita conocer ningún parámetro de antemano y la capacidad de adsorción en el equilibrio  $q_e$  puede ser calculada a partir de la ecuación (9). Adicionalmente, este modelo es capaz de describir el comportamiento sobre todo el rango de adsorción según Dogan y otros (2004) en sus experimentos sobre cinética y mecanismo de adsorción de AzMet. El valor de  $q_e$  y el de la constante cinética de pseudo segundo orden  $k_2$  fueron determinados a partir de la pendiente de la recta y su intersección con el eje de las ordenadas. A partir de esta ecuación se tiene que  $q_e$  es 3,15mg/g, un valor bastante próximo al experimental, y un coeficiente  $R^2$  mayor a 0,999 indicando que el proceso de adsorción de azul de metileno sobre LGN indulin AT puede ser descrito satisfactoriamente mediante la ecuación cinética de pseudo segundo orden.

Los datos experimentales también fueron analizados utilizando la ecuación de Elovich, cuya forma lineal se muestra en la ecuación (16). En la Figura 4.13 se presenta el ajuste lineal obtenido a partir de los datos de adsorción.

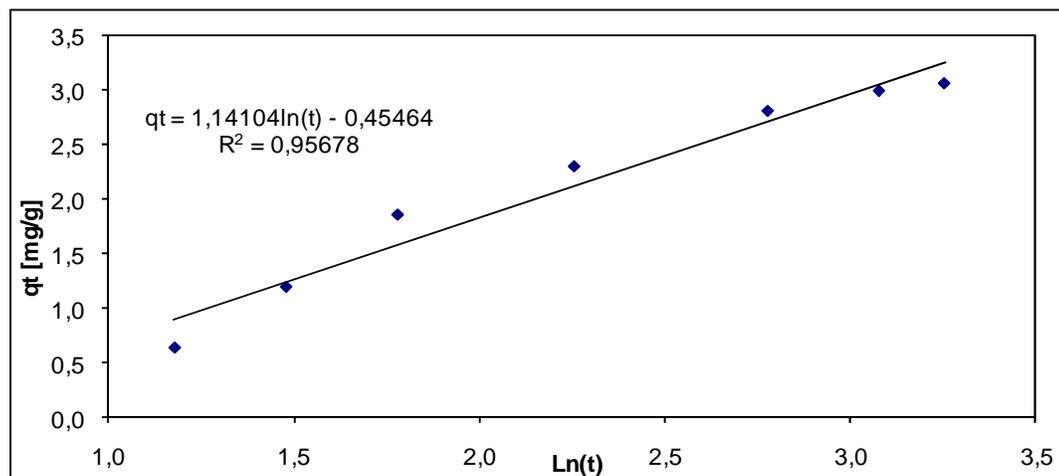
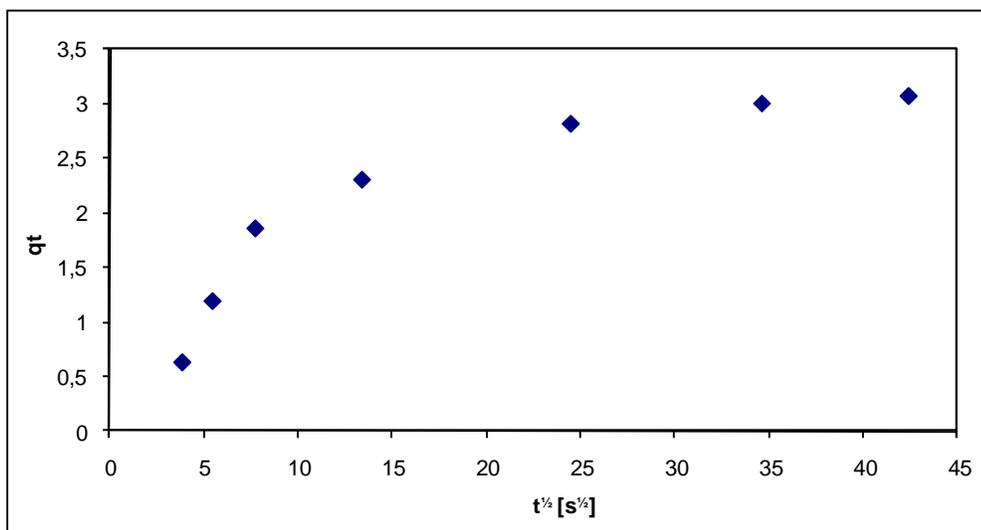


Figura 4.13. Gráfico para evaluar el modelo de Elovich

Las constantes  $\alpha$  y  $\beta$  de Elovich fueron calculadas a partir de la pendiente e intersección de la recta. Este modelo se ha aplicado extensivamente a datos de adsorción, y considera a la difusión del colorante como la etapa limitante. En este caso, el coeficiente  $R^2$  obtenido fue de 0,96, menor que el obtenido para el modelo de pseudo segundo orden, lo que indica que el modelo de Elovich resulta insuficiente para describir el mecanismo frente al modelo de pseudo segundo orden.

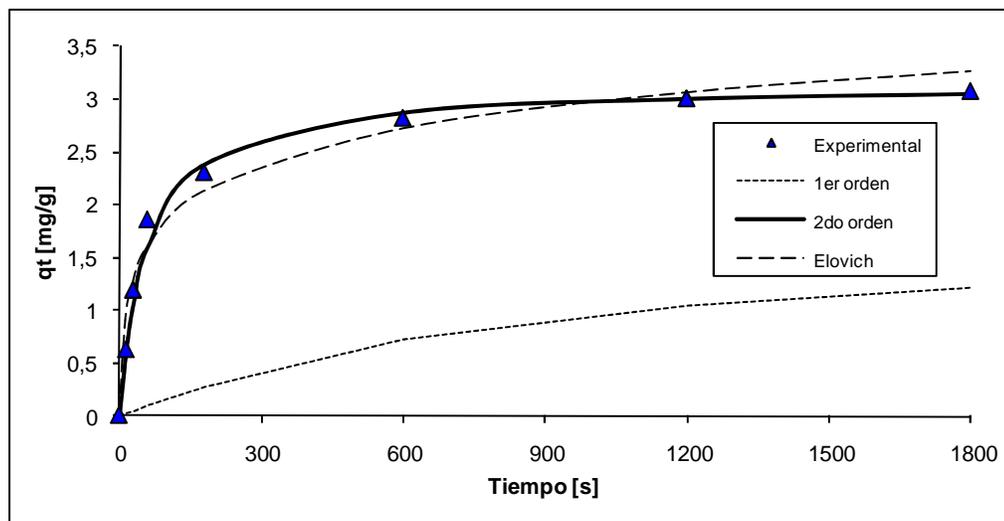
La adsorción se llevó a cabo bajo una fuerte agitación de 300 *rpm*, por lo que alrededor de las partículas de adsorbente había una gran turbulencia. Debido a esto, el espesor de la película de interfase sólido-líquido es muy pequeño, por lo que es muy poco probable que la difusión en esa capa sea la única etapa controlante en el proceso. En vista de que el modelo de Elovich se basa en el control difusivo de la adsorción, puede interpretarse de estos resultados que la cinética del fenómeno puede estar controlada por la difusión a través de los microporos del adsorbente.

Por otro lado, de acuerdo con Pinzón-Bedoya y Vera (2009) si el proceso de difusión intraparticular es el único involucrado en el control de la velocidad del proceso, entonces el gráfico de la cantidad de soluto adsorbido  $q_t$  contra la raíz cuadrada del tiempo resultaría en una relación lineal que pasaría a través del origen, en la Figura 4.14 se muestra este gráfico.



**Figura 4.14. Gráfico para evaluar el modelo de difusión intraparticular**

En la Figura 4.14 se puede apreciar al menos dos zonas donde existe linealidad, algo que generalmente indica que la difusión intraparticular no es la única etapa controlante, sino que otros procesos también influyen en la velocidad de la adsorción. La primera porción del gráfico, de mayor pendiente, es atribuida a la difusión del adsorbato a través de la solución hacia la superficie externa del adsorbente, ó a la difusión a través de la capa límite del soluto. La segunda porción describe la etapa de adsorción gradual, en la que la difusión intraparticular es la etapa limitante tal y como lo refiere Alzaydien (2009). En la parte final la curva adquiere una tendencia horizontal, y esto es consecuencia de que se acerca al estado de equilibrio, en el cual la difusión intraparticular reduce su velocidad debido a la baja concentración del colorante en la solución o la baja diferencia entre las concentraciones de equilibrio entre la superficie del adsorbente y la solución que lo rodea.



**Figura 4.15. Comparación entre los modelos cinéticos**

Finalmente, la Figura 4.15 se utiliza para ilustrar de mejor manera la comparación los modelos cinéticos utilizados, y cómo cada uno de ellos predice el proceso de adsorción. Como se expuso anteriormente, el modelo de pseudo segundo orden ajusta mejor los datos experimentales.

A partir de la ecuación (21) se pudo determinar el coeficiente de masa utilizando como dato el coeficiente cinético de pseudo segundo orden. El valor obtenido del coeficiente de transferencia de masa,  $2,41 \times 10^{-5} \text{ cm/s}$ , es comparable a trabajos en los que se han utilizado biosorbentes para remover colorantes de soluciones acuosas, como los siguientes: McKay (1988) y otros llevaron a cabo la adsorción de colorantes en pulpa de bagazo, obteniendo un coeficiente de transferencia de masa de  $4,73 \times 10^{-6} \text{ cm/s}$  usando el método de la velocidad (pendiente) inicial; Nassar y El-Geundi (1994) estudiaron el coeficiente externo de transferencia de masa en la adsorción de un colorante ácido (Azul ácido 25) en bagazo, obteniendo mediante el mismo método que McKay un coeficiente de  $4,73 \times 10^{-4} \text{ cm/s}$ .

En la siguiente sección se presenta la variación de la concentración del colorante en el efluente de la columna con respecto al tiempo, empleando el material lignocelulósico acondicionado como un lecho fluidizado.

#### ***IV.4. Obtención de la Curva de Ruptura***

El desarrollo y montaje de adsorción para la experimentación permitió construir la curva de ruptura del sistema.

Durante las pruebas en la columna de fluidización, se determinó que el lecho de soporte de vidrio requirió una velocidad superficial de aproximadamente  $13,7 \text{ cm/s}$  para fluidizar. Por su parte, el adsorbente soportado únicamente en resinas fluidizó con una velocidad de aproximadamente  $4,0 \text{ cm/s}$ , correspondiente a un caudal de  $18 \text{ ml/s}$ . La gran diferencia entre estas velocidades se explica a través de la densidad de partícula, mucho mayor en este caso para las soportadas en vidrio, como puede verse en la Tabla 4.2. El lecho empleado para la obtención de la curva de ruptura, conformado por pellets de resina, tenía una altura en su estado estático de  $3,3 \text{ cm}$ , y se expandió hasta  $7,6 \text{ cm}$  aproximadamente para la condición física del sistema.

Cuando se ingresó la solución con baja velocidad por la parte inferior de la columna se observó que el flujo ascendente a través del lecho daba lugar a movimiento de las partículas. A medida que se aumentaba progresivamente la velocidad los *pellets* comenzaban a moverse y su movimiento fue aún más vigoroso dado a que llega un momento en que la caída de presión se iguala a la fuerza de gravedad sobre las partículas.

Casi todas las partículas caían al lecho una vez que el fluido lo abandona. Esto es porque la velocidad lineal del fluido entre las partículas, es mucho mayor que la velocidad en el espacio situado por encima del lecho. En resumen, el lecho se expandía a medida que la velocidad del fluido se incrementaba.



**Figura 4.16. Imágenes de la fluidización**

Una de las limitaciones que se tuvo al estudiar la fluidización en este sistema fue que al momento de determinar la caída de presión con manómetros analógicos los valores resultaron muy bajos y difíciles de diferenciar por lo cercanos que estaban del cero inicial, lo que dio pie a deducir que la caída de presión ejercida por el fluido para las condiciones físicas del montaje fue bastante pequeña.

La curva que se muestra en la Figura 4.17 es la curva de ruptura del sistema de fluidización. Los datos de origen se encuentran en el apéndice 2. Como puede observarse, después de pocos segundos de iniciar el proceso de adsorción el sólido adsorbente comenzó a saturarse rápidamente.

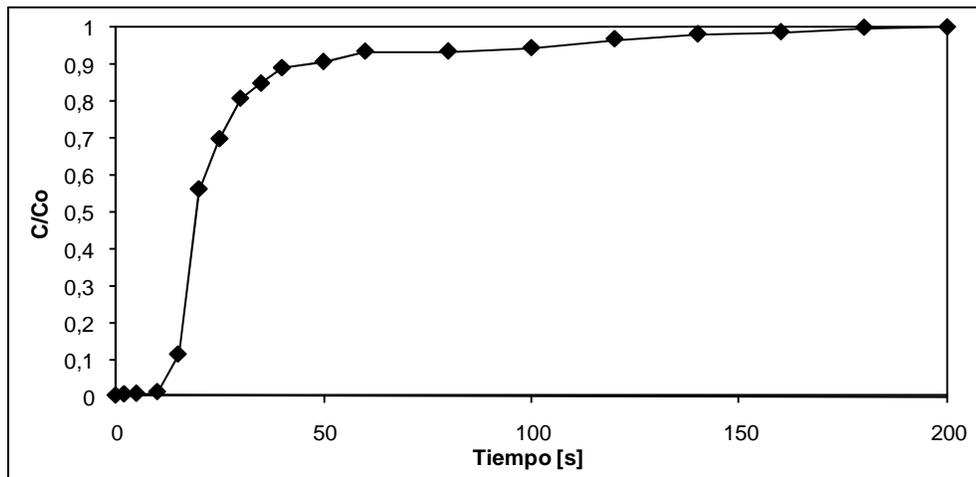


Figura 4.17. Curva de ruptura obtenida

La Figura 4.18 muestra una porción detallada de la curva. Para los tiempos 2 y 5 segundos, las concentraciones a la salida resultaron prácticamente cero, observándose adicionalmente que después de 10 segundos, la concentración del soluto en el efluente aumentó bruscamente aproximadamente 0,01 ppm.

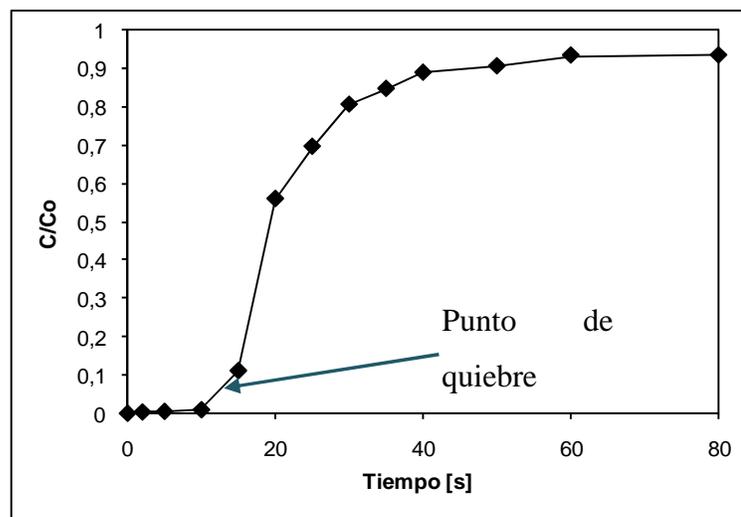


Figura 4.18. Curva de ruptura acotada para adsorción.

Entre 10 y 15 segundos el sistema alcanzó el “punto de ruptura” reflejando en éste una concentración de entre 0,0089 y 0,11 *ppm*. Se observa que desde aquí la concentración de soluto en el efluente aumentó con rapidez.

Ya que la adsorción se continuó más allá del punto de ruptura, la concentración en el efluente aumentó rápidamente hasta aproximadamente 0,53 y después se acercó más lentamente hasta 0,95, tal y como se observa en la Figura 4.17. Se percibe entonces que la mayor parte del cambio de concentración tuvo sus límites entre  $C/C_0 = 0,84$  a 0,05.

La fracción media de soluto separado desde el comienzo hasta el punto de ruptura resultó ser 0,68. Ésta relativamente buena, pero no esperada tasa de retención, es atribuida a alguna clase de impedimento estérico siendo que, probablemente, mayor cantidad de sitios de adsorción fueron ocupados en un menor tiempo de contacto. Debido a que de acuerdo a la cinética la reacción entre AzMet y LGN es muy rápida, y a que la masa de adsorbente en el lecho fue pequeña, se obtuvo un tiempo de ruptura muy corto.

En la Tabla 4.7 se muestra la capacidad de adsorción del lecho al momento de la ruptura en comparación con los resultados obtenidos por Casanova (2007). En su trabajo, utilizó una columna de 10 cm empacada con LGN en un sistema LGN-Niquel cuya masa era de 382,5 mg aproximadamente igual a los 400mg de LGN utilizados para los presentes ensayos. Se puede evidenciar que este valor se acerca al obtenido en este trabajo, por lo que la baja capacidad de adsorción obtenida en esta investigación se puede atribuir a la posible disminución del área de contacto entre LGN y AzMet debido a la aglomeración del grano de adsorbente. Se considera baja ya que se esperaba una mayor capacidad de adsorción con respecto al lecho fijo.

**Tabla 4.7. Capacidad de adsorción en el punto de ruptura.**

Sistema	Lecho	Capacidad de adsorción, mg/g
LGN-Niquel (Casanova, 2007)	Fijo	1,18
LGN-AzMet	Fluidizado	1,22

Ya que la rapidez de transferencia de materia es relativamente igual para cada partícula e infinitamente estrecha en comparación con el lecho empacado, la curva de ruptura adopta un comportamiento brusco, lo que implica que se utilizó la mayor parte de la capacidad del sólido hasta el punto de ruptura y el proceso de adsorción fue muy rápido.

La forma pronunciada de la curva de ruptura sin duda tiene relación con la saturación más uniforme del lecho, debido a una rapidez de transferencia de masa superior en los sistemas de fluidización.

Bianco y De Sousa (2008) realizaron pruebas de adsorción en lecho fijo a escala piloto, usando un material lignocelulósico para remover azul de metileno de una solución acuosa. Este material fue acondicionado para garantizar que tuviese las mismas características que la lignina indulin AT, empleada en este trabajo. Una de las pruebas la llevaron a cabo empleando una solución de 50 ppm de azul de metileno, que fluía a 10 litros por hora a través de un lecho fijo de 40 cm de altura y 4 cm de diámetro relleno del material. Durante esta prueba el material tardó cerca de 15 horas en alcanzar el punto de ruptura.

A partir de estos datos, la densidad de la LGN e integrando numéricamente la curva de ruptura obtenida por Bianco y De Sousa (2008), se pudo determinar que la capacidad adsorptiva en dicho sistema fue de 13,5 mg de AzMet por gramo de adsorbente. Esta cifra es sensiblemente mayor que la obtenida para este trabajo, aunque es necesario tener en cuenta las diferencias entre ambos sistemas. La más

evidente es que la escala de los trabajos es distinta, algo que puede observarse al comparar el tamaño de dicha la columna de la planta piloto con la columna de cristal usada en esta investigación.

Adicionalmente, el tiempo de contacto de la solución es mucho mayor, debido a que el flujo volumétrico empleado es mucho menor, y adicionalmente, el área transversal de la columna y la altura del lecho son aproximadamente 3 veces más grande que el de la columna de lecho fluidizado. Sin embargo, los 13,5 mg/g no distan mucho de los 8,64 mg/g que se obtuvo como capacidad máxima de adsorción según las pruebas de equilibrio realizadas previamente, lo que promueve la idea de que mediante una mejora de la partícula de adsorbente a fluidizar, se puede alcanzar o tal vez mejorar la eficiencia de la adsorción con respecto al lecho fijo.

#### ***IV.5 Prueba De Adsorción Por Carga En Lecho Fluidizado***

A diferencia del sistema preparado para obtener la curva de ruptura, en este caso no se tomaron muestras del efluente a medida que avanzaba el proceso de adsorción. Después de 45 minutos de operación, el lecho fluidizado de LGN fue capaz de remover el 71,9% del colorante presente en la solución tratada. Se determinó que la cantidad de soluto adsorbido por masa de adsorbente fue de 4,16 mg/g.



**Figura 4.19. Prueba por carga de adsorción en lecho fluidizado.**

Mediante esta prueba final se demostró que la LGN tiene la capacidad ser utilizada como adsorbente en procesos por cargas y semi-continuos. En la Figura 4.20 se observa el recipiente con la solución tratada (izquierda) en comparación con otro que contiene una concentración igual a la inicial (derecha)



**Figura 4.20. Solución decolorada luego de la prueba por carga.**

Menoud y otros (1998) estudiaron la adsorción de metales pesados sobre una resina quelante en una columna de lecho fluidizado a escala mini-piloto. Determinaron que la capacidad adsortiva máxima de acuerdo a la isoterma de

Langmuir (que representó satisfactoriamente el equilibrio en ese proceso) fue de 0,97 *moles de cobre por kilogramo de resina*, lo que equivale aproximadamente a 61 *mg/g*, una capacidad significativamente superior a la obtenida en el trabajo actual, pero de nuevo difícilmente comparable debido a la gran capacidad de esta resina, producto de su selectividad con respecto al metal.

## CONCLUSIONES

A partir de los resultados obtenidos durante el presente trabajo, se presentan las siguientes conclusiones:

Con respecto al acondicionamiento del adsorbente:

Se logró obtener la partícula de adsorbente con las características apropiadas para ser utilizada en lecho fluidizado.

Se demostró que la lignina comercial Indulin AT puede ser empleada como adsorbente en lecho fluidizado, luego de modificarla físicamente mediante técnicas de aglomeración y recubrimiento. Este proceso puede tomar mucho tiempo si no se tienen los instrumentos apropiados, lo que disminuye la eficiencia del proceso.

El conglomerado del adsorbente formado no afecta la naturaleza química de la adsorción, es decir, que se mantienen los grupos funcionales en la superficie de la partícula.

En cuanto al estudio del equilibrio de la adsorción:

Se obtuvo una isoterma de tipo favorable para la remoción de azul de metileno sobre los *pellets* elaborados, al comparar con trabajos relacionados se demostró que el acondicionamiento no afectó la naturaleza de la adsorción sobre lignina.

Por su parte, la capacidad máxima de adsorción de los materiales preparados (8,64 mg/g) resultó ser menor, pero comparable a otros trabajos realizados recientemente, que emplearon lecho fijo.

Además, se determinó que el modelo de Langmuir es el que mejor describe el proceso de adsorción, corroborando que la adsorción es predominantemente química y de tipo monocapa.

En relación a la cinética del proceso:

El modelo que mejor reprodujo los resultados es el de pseudo segundo orden, algo que se corresponde con trabajos realizados en adsorción de colorantes con bioadsorbentes.

La etapa controlante del proceso va cambiando a medida que se satura la partícula, siendo la dominante, al principio de la adsorción, la difusión intraparticular.

El coeficiente de transferencia de masa calculado,  $2,41 \times 10^{-5} \text{ cm/s}$ , es del mismo orden de magnitud que el obtenido en otros trabajos en los que se empleó bioadsorbentes para remover azul de metileno de soluciones acuosas.

En el proceso cerrado de adsorción con lecho de LGN fluidizada se obtuvo una capacidad de adsorción de la LGN tres veces mayor que la obtenida para un sistema de adsorción semicontinuo.

## RECOMENDACIONES

En base a la experiencia obtenida durante la realización de este trabajo, se proponen las siguientes recomendaciones.

En cuanto al mejoramiento del proceso de acondicionamiento del material:

Se recomienda usar un solvente alifático que permita el retardo en el secado de los aglomerantes de secado rápido de manera que permita su manipulación y conferirle forma. Conjuntamente, se puede optimizar el tiempo de secado de la resina sobre la perla de ebullición para que tenga suficiente adherencia al vidrio y capacidad para soportar una buena cantidad de adsorbente.

Una alternativa para mejorar la adherencia de la resina consiste en corroer mediante ácido fluorhídrico la superficie de las perlas de ebullición que vayan a ser preparadas, y así permitir que la resina se adhiera a las cavidades formadas.

Es importante disponer de equipos de peletización que permitan la producción de partículas aglomeradas, compactadas para ser utilizadas en lecho fluidizado y reducir el tiempo de preparado, además de cubrir las expectativas de cantidad a adsorber y la aplicabilidad del proceso a escala piloto.

Una vez formados los pellets con soporte de resina, se deben dejar secar y endurecer evitando el contacto entre las mismas y su deformación ingresándolas en un envase parcialmente lleno del mismo material de cobertura, con el fin de que conserven su forma esférica.

Es importante aumentar el área superficial, y por lo tanto los sitios activos disponibles para la adsorción, disminuyendo el tamaño del pellet de adsorbente preparado.

En relación con el proceso de adsorción en el lecho fluidizado:

A su vez, se recomienda comparar la caída de presión en lecho fijo y lecho fluidizado realizando pruebas con condiciones equivalentes de operación, para demostrar la ventaja que ofrecen los sistemas fluidizados en este punto. En caso de que la caída de presión en la columna sea muy pequeña, se sugiere observar su valor con un manómetro digital.

Se sugiere implementar el proceso de adsorción en lecho fluidizado en un sistema cerrado, debido a que se aprovecha mejor la capacidad adsorptiva del adsorbente, ya que el tiempo de contacto entre el adsorbato y el adsorbente es mayor.

## REFERENCIAS

- Aboul-Kassim, T. y Simoneit, B. (2001). *Pollutant-solid phase interactions: mechanisms, chemistry and modeling*. The Handbook of Environmental Chemistry Vol. 5 Parte E, Springer-Verlag, Berlín.
- Adamson, A. (1979). *Química Física*. Tomo 2. Editorial Reverté. Barcelona, España. pp: 781-785.
- Ajmal, M.; Khan R.; Anwar, S. *et al.* (2003). *Adsorption studies on rice husk: removal and recovery of Cd(II) from wastewater*. Bioresource Technology. Vol. 86, pp. 147–149.
- Al-Duri, B. (1996). *Adsorption modeling and mass transfer*. Use of Adsorbents for the Removal of Pollutants from Wastewaters, McKay, G., Editor. CRC Press, Boca Raton, pp. 133–173.
- ALzaydien, A. (2009). *Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solution onto a Low-Cost Natural Jordanian Tripoli*. American Journal of Environmental Sciences Vol. 5 (Nº 3) pp. 197-208.
- Annadurai, G.; Juang, S. y Lee, J. (2002). *Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions*. Journal of Hazardous Materials, Vol 92. Pp. 263-274.
- Aulton, M. (2004). *Pharmaceutics: The Science of Dosage Form Design*. Second edition. Publicado por Elsevier. España.
- Backhurst, J.; Harker J. y Richardson, J. (2002). *Coulson and Richardson's Chemical Engineering. Particle Technology and Separation Processes*. Vol. 2. Fifth Edition. Great Britain.

- Başar, C. (2006). *Applicability of the various adsorption models of three dyes adsorption onto activated carbon prepared waste apricot*. Journal of Hazardous Materials. Vol. B135. pp. 232-241.
- Basso, M.; Cerrella, E. y Cukierman, A. (2002). *Activated carbons developer from rapidly renewable Biosource for removal of cadmium (II) and niquel (II) from dilute aqueous solutions*. Materials and Interfaces. Vol. 41, pp. 180-189.
- Bianco, E. y De Sousa, C. (2007). *Comisionado y puesta en marcha de una planta de adsorción de metales pesados sobre lignina a escala piloto*. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela.
- Bonn, M. y Butler, D. (1997). *Dynamical probes of chemical interactions at surfaces*. Comments on Atomic and Molecular Physics. Vol. 33, pp. 295-313.
- Bustamante, F. (2007). *Tratamiento de coque de petróleo retardado con licor negro kraft*. Trabajo de Grado. Universidad Simón Bolívar.
- Casanova, J. (2007). *Ingeniería Conceptual y Básica de una Planta Piloto de Adsorción para el Estudio y Evaluación de Adsorbentes*. Trabajo de Grado de Maestría de Ingeniería Química. Universidad Simón Bolívar, Sartenejas.
- Castillo, S. (2004). *Reutilización de raspo procedente de la industria vinícola para la extracción de metales en efluentes líquidos*. Trabajo de Grado de Ingeniería Química. Universitat Politècnica de Catalunya. Cataluña España. Recuperado el 04 de abril de 2008 en:  
  
<https://upcommons.upc.edu/pfc/bitstream/2099.1/2591/1/34316-1.pdf>.
- Clark, A. (1970). *The Theory of Adsorption and Catalysis*. Academic Press; New York.
- Corrêa, R.; Calçada, L. y Peçanha, R. (2007). *Development of a Fluidized Bed System for Adsorption of Phenol from Aqueous Solutions with Commercial*

- Macroporous Resins*. Brazilian Journal of Chemical Engineering, Vol. 24 (N° 01) pp. 15-28.
- Crockford H. y Knight S. (1964). *Fundamentos de Fisicoquímica*. Compañía Editorial Universal. pp. 385-395.
  - Deitz, V. (1965). *Gas Adsorption-The Extreme Limits of Surface Coverage*. Industrial Engineering Chemistry.
  - Dogan, M.; Özdemir, Y. y Alkan, M. (2006). *Adsorption kinetics and mechanism of cationic methyl violet and methylene blue dyes onto sepiolite*. Dyes and pigments. N°75, pp: 701-703. Turquía.
  - Dupont, L. y Guillon, E. (2003). *Removal of hexavalent chromium with a lignocellulosic substrate extracted from wheat bran*. Environmental Science & Technology. Vol 37 (N° 18) pp. 4235-41.
  - El-Khaiary, M., (2007). *Kinetics and mechanism of adsorption of methylene blue from aqueous solution by nitric-acid treated water-hyacinth*, Journal of Hazardous Materials, Vol. 147 pp. 28-36.
  - Erkobonni, D. (1997). *Extrusion-Spheronization as a Granulation Technique*. Handbook of Pharmaceutical Granulation Technology. Marcel Dekker Inc., New York. Pp. 333-368.
  - Ertola, R. (1995). *A la salud del planeta: Biotecnología Ambiental*. Revista Encrucijadas. Año 1, N° 3 pp. 64-71. Universidad de Buenos Aires, Argentina.
  - Fengel, D. y Wegener, G. (1984). *Wood: Chemistry, Ultraestructure, Reaction*. Walter de Gruyter, Berlín.
  - Fernandes, T.; Klaase, G.; Zeeman, G. et al. (2009). *Effects of thermo-chemical pre-treatment on anaerobic biodegradability and hydrolysis of lignocellulosic biomass*. Bioresource Technology. Vol. 100, pp. 2575-2579. Editorial Elsevier.

- Galvan, L.; Reyes, R.; Guedez, C. *et al.* (2007). *Los macroprocesos de la industria petrolera y sus consecuencias ambientales*. Universidad, Ciencia y Tecnología (UCT), Vol. 11, (Nº 43) pp. 091-097. International Standard Serial Number (ISSN): 1316-4821.
- Ghebre-Selassie, I. y Knoch, A. (1995). *Pelletization Techniques*. Encyclopedia of Pharmaceutical Technology. Marcel Dekker inc., pp. 369-394. New York.
- Gupta, C. y Sathiyamoorthy, D. (1999). *Fluid bed technology in materials processing*. CRC Press LLC. EE.UU.
- Han, R.; Wang, Y.; Han, P. *et al.* (2006). *Removal of methylene blue from aqueous solution by chaff in batch mode*. Journal of Hazardous Materials. Vol. B137. pp. 550-557.
- Hassler, J. (1974). *Purification with Activated Carbon*. Chemical Publishing Company. New York.
- Hudson, J. y Ross, R. (1964). *Adsorption and Condensation Processes*. Ind. Eng. Chem.
- Inglezakis, V. y Pouloupoulos, S. (2006). *Adsorption, Ion Exchange and Catalysis. Design of Operations and Environmental Applications*. Grecia.
- Izquierdo, J.; Cunill, F.; Fejero, J. *et al.* (2004). *Cinética de las Reacciones Químicas*. Universidad de Barcelona, Editions Universitat Barcelona.
- Kristensen, H. y Schaefer, T. (1993). *Granulations*. Encyclopedia Pharmaceutical Technology. Marcel Dekker inc., New York. pp. 121-160.
- Lee, M. y Zwiebel, I. (1971). *Adsorption Technology*. AIChE Symposium Series (117). New York.

- Liu, Y. y Liu, Y-J. (2008). *Biosorption Isotherms, kinetics and thermodynamics*. Separation and Purification Technology. Vol. 68. pp. 229-242.
- McCabe, W.; Smith, J. y Harriot, P. (1993). *Operaciones Unitarias en Ingeniería Química*. 5<sup>ta</sup> edición. McGraw-Hill. España.
- Menoud, P.; Cavin, L. y Renken, A. (1998). *Modelling of heavy metals adsorption to a chelating resin in a fluidized bed reactor*. Chemical Engineering and processing. Vol. 37 (N°89).
- Nazari-Moghaddam, A.; Najafpour, G.; Ghoeyshi, A. *et al.* (2010). *Removal of Methylene Blue from Aqueous Phase by pretreated Walnut Shell*. Iranica Journal of Energy and Environment. Vol. 1. Pp. 137-143.
- Pagnanelli, F.; Esposito, A.; Toro, L. *et al.* (2003). *Metal speciation and pH effect on Pb, Cu, Zn and Cd biosorption on to Sphaerotilus natans: Langmuir-type empirical model*. Water Research Vol. 37, pp. 627-633.
- Pérez, N. (2007). *Tópicos sobre el diseño ecoeficiente de plantas pilotos de adsorción*. Trabajo de Ascenso. Universidad Simón Bolívar. Sartenejas.
- Pérez, N.; Rincón, G.; Delgado, L. *et al.* (2006). *Use of Remainers of the Industry of Paper Manufacture in the Extraction of Nikel from Petroleum Coke. Adsorption*.
- Pérez, N; Sánchez, M; Rincón, G. *et al.* (2007). *Study of the behavior of metal adsorption in acid solutions on lignin using a comparison of different adsorption isotherms*. Latin American Applied Research-LAAR, Vol. 37.
- Pinzón-Bedoya, M. y Vera, L. (2009). *Modelamiento de la Cinética de Bioadsorción de Cr (III) usando Cáscara de naranja*. Revista de la Facultad de Minas, Universidad Nacional de Colombia. Vol. 76, número 160, pp. 95-106.

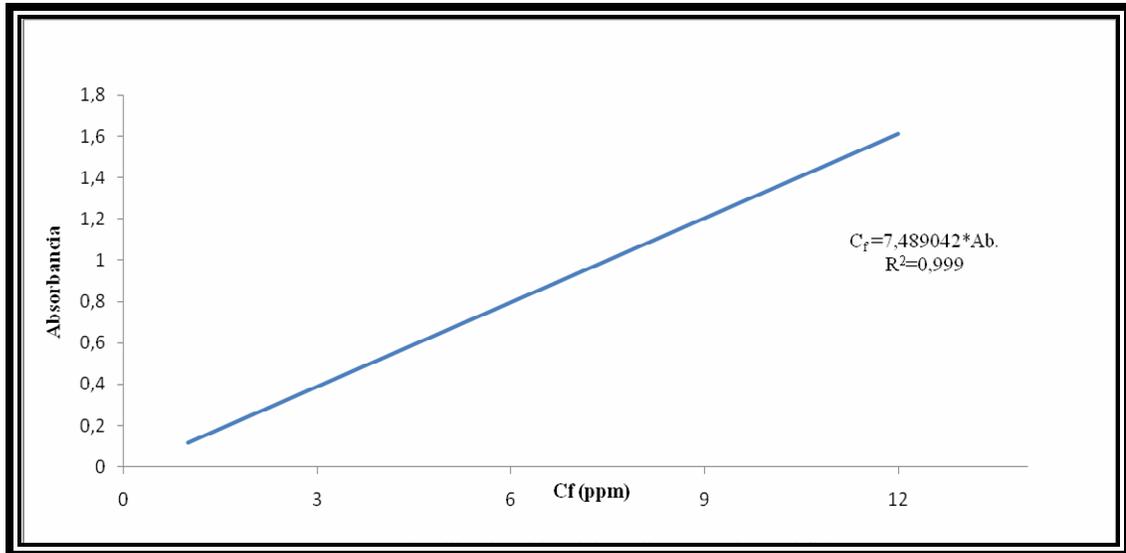
- Perry, R. y Green, D. (2008). *Perry's Chemical Engineer Handbook*. 8<sup>th</sup> Edition. McGraw Hill, New York.
- Ponec, V.; Knor, Z. y Cerny, S. (1974). *Adsorption on Solids*. Londres.
- Richardson, J. y Harker, J. (2002). *Particle Technology and Separation Processes*. Vol. 2. 5<sup>th</sup> edition.
- Romera, E.; González, F.; Ballester, A. *et al.* (2007). *Equilibrios químicos en bioadsorción*. Dpto. Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica, Facultad de C. Químicas, Universidad Complutense. Ciudad Universitaria, 28040-Madrid, España.
- Runping, H.; Jinghua, Z.; Weihua, Z. *et al.* (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.
- Sánchez, E.; Garza, M.; Almaguer, V. *et al.* (2008). *Estudio cinético e isotermas de adsorción de Ni(II) y Zn(II) utilizando biomasa del alga Chlorella sp. Inmovilizada*. CIENCIA UANL, 2008, XI:2, pp. 168-176.
- Shahryari Z.; Soltani A., y Azadi M. (2010). *Experimental study of methylene blue adsorption from aqueous solutions onto carbon nano tubes*. International Journal of Water Resources and Environmental Engineering Vol.2 (2), pp. 016-028.
- Taty-Costodes, V.; Henri, H.; Catherin, C. *et al.* (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 B 123, pp. 135–144.
- Treybal, R. (1997). *Operaciones de Transferencia de Masa*. 2<sup>da</sup> edición. McGraw Hill.

- Tsai, W.; Hsieh, M.; Sun, H. *et al.* (2002). *Adsorption of paraquat onto activated bleaching earth*. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. Volume: 69, N° 2, pp. 189-194.
- Vasanth, K., y Porkodi, K. (2007). *Mass transfer, kinetics and equilibrium studies for the biosorption of methylene blue using Paspalum notatum*. *Journal of Hazardous Materials*, Volume 146, pp. 214-226.
- Yang, D. y Crowell, A. (1962). *Physical Adsorption of Gases*. Butterworth. Londres.
- Weber, J. y Walter J. (2003). *Control de la calidad del Agua/ Water Quality control: Procesos fisicoquímicos*. Publicado por Reverté.
- Zheng, W.; Li, X.; Wang, F. *et al.* (2008). *Adsorption removal of cadmium and copper from aqueous solution by areca— A food waste*. *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 157. pp. 490-495.

**APÉNDICES**

---

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



**Figura A.1** Curva de calibración del azul de metileno para el UV visible

*Apéndice 2. Tablas de datos y resultados experimentales*

**A.2.1. Datos y resultados para el equilibrio de adsorción**

**Tabla A.1. Tabla de datos para adsorción con pellets de vidrio**

Tiempo [min]	60
Masa adsorbente [mg]	68,4
Volumen de solución [l]	0,05
Temperatura [°C]	26

**Tabla A.2. Tabla de Resultados de adsorción con pellets de vidrio**

Absorbancia [adim]	$C_0$ [ppm]	Absorbancia [adim.]	$C_e$ , [ppm]
0,25383	1,90095	0,10201	0,76392
1,07228	8,03036	0,39196	2,93538
1,80713	13,53366	0,93136	6,97500
1,35389*	18,26264	0,77517*	11,23146
1,68102*	22,67530	1,14958*	15,50670

\*Requirieron dilución adicional

**Tabla A.3. Tabla de datos para adsorción con pellets de resina**

Tiempo [min]	60
Masa adsorbente [mg]	81,6
Volumen de solución [l]	0,05
Temperatura [°C]	26

**Tabla A.4. Tabla de resultados de adsorción con pellets de resina**

Absorbancia [adim.]	$C_0$ [ppm]	Absorbancia [adim.]	$C_e$ , [ppm]
0,29309	2,19498	0,07763	0,58141
1,08263	8,10783	0,27689	2,07362
0,94657	13,71490	0,63521	4,75709
0,53023*	17,22653	0,25514*	7,01344
0,56799*	21,86122	0,41671*	11,45490

\*Requirieron dilución adicional

### A.2.2. Datos y resultados para la cinética de adsorción

**Tabla A.5. Tabla de resultados de cinética de adsorción con pellets de resina**

Tiempo [s]	Absorbancia [ppm]	$C_t$ [ppm]
0	0,92849	6,95347
15	0,81538	6,10643
30	0,71319	5,34112
60	0,59188	4,43260
180	0,51083	3,82563
600	0,41746	3,12638
1200	0,38369	2,87350
1800	0,37112	2,77933

**A.2.3. Datos y resultados para la obtención de la curva de ruptura**

Concentración inicial de AzMet: 1,79ppm

**Tabla A.6. Tabla de resultados de cinética de adsorción con pellets de resina**

Tiempo [s]	Absorbancia [adim]	$C_f$ [ppm]	$C/C_o$ [ppm]
0	0	0	0
2	0,00079	0,00595	0,00332
5	0,00111	0,00834	0,00466
10	0,00213	0,01592	0,00889
15	0,02521	0,18878	0,10546
20	0,12671	0,94894	0,53013
25	0,15756	1,18001	0,65922
30	0,18237	1,36581	0,76302
35	0,19167	1,43540	0,80190
40	0,20117	1,50660	0,84168
50	0,20499	1,53516	0,85763
60	0,21134	1,58273	0,88421
80	0,21142	1,58336	0,88456
100	0,21350	1,59893	0,89326
120	0,21895	1,63973	0,91605
140	0,22197	1,66234	0,92868
160	0,22333	1,67251	0,93436
180	0,22597	1,69233	0,94544
200	0,22623	1,69428	0,94653

### **Apéndice 3. Caracterización de la Partícula**

#### **Cálculo del Volumen de la Partícula**

Se determinó el volumen de las partículas haciendo uso del principio de Arquímedes cuyo enunciado afirma que un cuerpo total o parcialmente sumergido en un fluido estático, será empujado con una fuerza vertical ascendente igual al peso del volumen de fluido desplazado por dicho cuerpo. Por lo que se procedió como sigue:

$$v = v_f - v_0$$

Donde:

$v$ : Volumen de la partícula sumergida, *ml*.

$v_f$ : Volumen final del cilindro graduado, *ml*.

$v_0$ : Volumen inicial del cilindro graduado, *ml*.

$$v = (0,8 - 0,6)ml = 0,2ml$$

#### **Cálculo de la densidad de la partícula**

Dado el volumen de la partícula y la masa medida en una balanza, la densidad se expresa:

$$\rho = \frac{m}{v}$$

Donde:

$m$ : masa de las partículas, *mg*.

$v$ : volumen de las partículas, *ml*.

$$\rho = \frac{228,6mg}{0,2ml} = 1143mg / ml$$

**Calculo de la masa de LGN adherida sobre el *Pellet***

$$m_{LGN} = m - m_s$$

Donde:

$m_{LGN}$ : Masa de LGN, *mg*.

$m_s$ : Masa del soporte medido en una balanza, *mg*.

$$m_{LGN} = 22,86mg - 21,50mg = 1,36mg$$

***Apéndice 4. Cálculo de la masa de colorante adsorbida***

En las pruebas por cargas para el equilibrio, la cantidad de soluto adsorbida se determina a partir de un sencillo balance de masa:

$$q = \frac{(C_0 - C_f)V}{m}$$

Donde:

$q$ : Cantidad adsorbida, *mg/g*.

$C_0$ : Concentración inicial, *mg/l*.

$C_f$ : Concentración final, *mg/l*.

$V$ : Volumen de la solución, *ml*.

$m$ : masa de adsorbente, *mg*.

En la segunda prueba de equilibrio de adsorción para los pellets tipo (A) de obtuvo:

$$q = \frac{(8,03036 - 2,93538) \frac{mg}{l} 50ml}{68,4mg} = 3,7244 \frac{mg}{g}$$

*Apéndice 5. Cálculo de parámetros de Isoterma de Langmuir*

La forma linealizada de esta isoterma tiene la forma:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m}$$

Para la adsorción con los pellets tipo A se obtuvo el ajuste lineal:

$$C_e/q_e = 0,14836C_e + 0,55120$$

De modo que se calcula la capacidad máxima de adsorción a partir de la pendiente:

$$q_e = \frac{1}{0,14386} = 6,7404 \text{ mg / g}$$

La constante de Langmuir se calcula a partir de  $q_m$  y la ordenada:

$$K_L = \frac{1}{(6,7404)0,55120} = 0,2692 \text{ l / mg}$$

Con esto se puede determinar el factor  $R_L$ :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L q_e}$$

Tomando los resultados de la primera prueba para los pellets de vidrio:

$$R_L = \frac{1}{1 + 0,26915 \cdot 0,76392} = 0,8295$$

**Apéndice 6. Cálculo de parámetros de Isoterma de Freundlich**

La forma lineal de la ecuación de Freundlich es:

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e$$

Para los *pellets* de resina se obtuvo la correlación:

$$\ln q_e = 0,23976 + 0,64002 \ln C_e$$

De manera que:

$$n = 1/0,64002 = 1,5625$$

$$K_F = \exp(0,23976) = 1,7368 \text{ l/mg}$$

**Apéndice 7. Cálculo de parámetros de Isoterma de Temkin**

La forma lineal de esta isoterma es la siguiente

$$q_e = B_T \ln(K_T) + B_T \ln(C_e)$$

Para los *pellets* de resina se obtuvo:

$$q_e = 4,4074 \ln(C_e) + 2,214$$

Así que  $B_T$  y la constante de Temkin  $K_T$  se calculan de la siguiente manera:

$$B_T = 4,4074$$

$$K_T = \exp(2,214/4,4074) = 1,6526 \text{ l/mg}$$

**Apéndice 8. Cálculo de parámetros de Isoterma de Dubinin-Radushkevich**

La isoterma D-R tiene la siguiente forma lineal:

$$\ln q_e = \ln q_m - K_{DR} R^2 T^2 \ln^2 \left( 1 + \frac{1}{C_e} \right)$$

A partir de los datos obtenidos para la adsorción con *pellets* de vidrio, se tiene que:

$$\ln q_e = 0,7727 - 4,1815 \ln^2 \left( 1 + \frac{1}{C_e} \right)$$

La capacidad de adsorción máxima según esto es:

$$q_m = \exp(0,7727) = 2,1656 \text{ mg/g}$$

Y la constante de D-R:

$$K_{DR} = 4,1815/(RT)^2 = 4,1815/(8,314 \cdot 299)^2 = 6,7665 \times 10^{-7}$$

**Apéndice 9. Cálculo de parámetros cinéticos de pseudo primer orden**

Se tiene un ajuste lineal de los datos experimentales de la forma:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$$

Correlacionados mediante la siguiente ecuación lineal:

$$\ln(q_e - q_t) = 0,292086 - 0,001283t$$

La pendiente representa el valor de la constante cinética

$$k_1 = 0,001283 \text{ s}^{-1}$$

Luego la masa adsorbida en el equilibrio es:

$$q_e = \exp(0,29209) = 1,339 \text{ mg / g}$$

***Apéndice 10. Cálculo de parámetros cinéticos de pseudo segundo orden***

Se tiene un ajuste lineal de los datos experimentales de la forma:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e} t + \frac{1}{kq_e^2}$$

Correlacionados mediante la siguiente ecuación lineal:

$$\frac{t}{q_t} = 0,31705t + 18,28176$$

Para determinar la constante de velocidad de pseudo-segundo orden primero se determina la cantidad de colorante adsorbido en el equilibrio:

$$q_e = \frac{1}{0,31705} = 3,154 \text{ mg / g}$$

Luego se procede a calcular la constante cinética:

$$k = \frac{1}{18,2818q_e^2} = \frac{1}{18,2818(3,154)^2} = 0,005498 \frac{g}{mg \cdot s}$$

**Apéndice 11. Cálculo de parámetros cinéticos de Elovich**

Se tiene un ajuste lineal de los datos experimentales de la forma:

$$\frac{1}{q_t} = \frac{\ln(\alpha\beta)}{\beta} + \frac{\ln t}{\beta}$$

Correlacionados mediante la siguiente ecuación lineal:

$$q_t = 1,14104 \ln(t) - 0,45464$$

Se calcula Beta:

$$\beta = \frac{1}{1,14104} = 0,87639$$

Y de la ecuación implícita se calcula alfa:

$$\frac{\ln(\alpha\beta)}{\beta} = -0,45654 \Rightarrow \alpha = 0,45414$$

**Apéndice 12. Cálculo de capacidad adsortiva de LGN en sistema cerrado**

$$q = \frac{(C_0 - C_f)V}{m}$$

$$q = \frac{(1,85889 - 0,52246) \frac{mg}{l} \cdot 1000ml}{320,96mg} * \frac{1000}{1000} = 4,16 \frac{mg}{g}$$

Donde:

1000: conversión de unidades de masa y volumen.

**Apéndice 13. Cálculo de porcentaje de remoción de LGN en sistema cerrado**

$$\% \text{ Remoción} = \frac{C_0 - C_f}{C_0}$$

Donde:

%Remoción: Porcentaje de colorante removido, %.

$$\% \text{ Remoción} = \frac{(1,85889 - 0,52246)mg / g}{1,85889mg / g} * 100 = 71,9$$

Apéndice 14. Hoja de seguridad de la Lignina Indulin AT

<b>MeadWestvaco</b>		<b>INDULIN® AT</b> <b>kraft pine lignin</b>
<b>PRODUCT DATA BULLETIN</b>		
<b>Description and Typical Applications</b> INDULIN AT is a purified form of kraft pine lignin. It is completely free of all hemicellulosic materials and is ideal for use in a wide range of polymeric applications where solid dispersants or adsorption properties are required.		
<b>Typical Properties</b>		
Physical form		Free-flowing brown powder
Ash, % (on dry basis)		3
Bulk density, lb/ft <sup>3</sup>		
Loose		26
Packed		32
Fire point, °C		198
Flash point, °C		176
Insolubles (warm 5% aqueous NaOH), %		0.05
Lignin content, % (on dry basis)		97
Moisture, %		5
pH (15% aqueous solution, 25°C)		6.5
Sintering Point, °C		188
Specific gravity		1.3
Surface tension (1% aqueous), mN/m		43
Weight loss on heating in air, %		
149°C		3.3
204°C		5.7
260°C		6.5
316°C		13.4
<b>Solubility in Organic Solvents</b>		
Benzene		nil
Hexane		nil
Methyl ethyl ketone		partial
Methyl alcohol		partial
Ethylene glycol		complete
Dioxane		complete
<b>MeadWestvaco Corporation</b> PO Box 118005 Charleston, SC 29423-8005 Tel: +1 843 740 2296 Fax: +1 843 740 2147 Email: polychem@meadwestvaco.com World Wide Web: <a href="http://www.meadwestvaco.com">http://www.meadwestvaco.com</a> ©2002 MeadWestvaco Corporation		<b>Safety:</b> Always refer to the Material Safety Data Sheet for detailed information on shipping, handling, storage, and use.  <b>Important:</b> The information provided herein is believed to be accurate and reliable, but is presented without guarantee on the part of MeadWestvaco Corporation. Further, nothing contained herein shall be taken as an inducement to violate any patent rights.
Page 1 of 2		

Figura A.2. Hoja de seguridad de la LGN utilizada

*Apéndice 15. Información Complementaria*

Tabla A.7. Excipientes de uso más frecuentes en la elaboración de pellets.

<b>Aglutinantes</b>	Almidón Carbomer Carboximetilcelulosa sódica Copolímeros de polivinilpirrolidona y acetato de polivinilo Etilcelulosa Hidroxiopropilcelulosa Hidroxiopropilmetilcelulosa Metilcelulosa Polivinilpirrolidona Quitosano Resinas acrílicas Sacarosa
<b>Antiagregantes</b>	Caolín Sílice Talco
<b>Deslizantes</b>	Almidón Estearato magnésico Sílice coloidal Talco
<b>Diluyentes</b>	Almidón Almidón (céreo) Celulosa microcristalina Celulosa microfina Éteres de glicerina y polietilenglicol Fosfato cálcico dibásico Hidroxiopropilcelulosa de bajo grado de sustitución Lactosa Monoestearato de glicerina Resinas acrílicas Sacarosa Sulfato bórico Sulfato cálcico β-Ciclodextrinas
<b>Disgregantes</b>	Alginatos Almidón glicolato sódico Almidón pregelatinizado Carboximetilcelulosa sódica reticulada Polivinilpirrolidona reticulada

Tabla A.7. (Continuación). Excipientes de uso más frecuentes en la elaboración de pellets.

<b>Lubrificantes</b>	Aceite de ricino Aceite mineral Aceite vegetal hidrogenado Estearato cálcico Estearato magnésico Glicerina Polietilenglicol Propilenglicol
<b>Modificadores de la liberación</b>	Acetofalato de celulosa Carbomer Cera de Carnauba Etilcelulosa Ftalato de hidroxipropilmetilcelulosa Hidroxipropilcelulosa Hidroxipropilmetilcelulosa Metilcelulosa Quitosano Resinas acrílicas β-Ciclodextrinas
<b>Modificadores del pH</b>	Citratos Fosfatos Ácido tartárico Ácido fumárico Ácido succínico
<b>Plastificantes</b>	Citrato de acetiltributilo Citrato de acetiltriétilo Citrato de triétilo
<b>Promotores de la esferonización</b>	Celulosa microcristalina Celulosa microcristalina / Carboximetilcelulosa sódica
<b>Tensoactivos</b>	Laurilsulfato sódico Polisorbatos

## Apéndice 16. Variables de Fluidización

### *Factor de Forma*

El diámetro equivalente de una partícula se define como el diámetro de una esfera que tuviera el mismo volumen que esa partícula (Geankoplis, 1998). El factor de forma  $\phi$  (o de esfericidad  $\phi_s$ ) se define como la relación entre el área de una esfera con un volumen equivalente de las partículas, dividido entre el área superficial de las partículas (Perry y Green, 2008). Para una esfera, el área superficial es

$$Sp = \pi Dp^2 \quad (\text{A.1})$$

y el volumen es:

$$Vp = \pi Dp^3 / 6 \quad (\text{A.2})$$

Por consiguiente, para toda partícula:

$$\phi_s = \pi Dp^2 / Sp \quad (\text{A.3})$$

Donde  $Sp$  es el área superficial real de la partícula y  $Dp$  es el diámetro (equivalente) de la esfera que tiene el mismo volumen de la partícula (Geankoplis, 1998).

Entonces, a partir de la ecuación que define la superficie específica de una partícula  $a_v$  en  $m^{-1}$ :

$$a_v = \frac{S_p}{V_p} \quad (\text{A.4})$$

Se determina:

$$\frac{S_p}{V_p} = \frac{\pi D_p^2 / \phi_s}{\pi D_p^3 / 6} = \frac{6}{\phi_s D_p} \quad (\text{A.5})$$

Quedando:

$$a_v = \frac{6}{\phi_s D_p} \quad (\text{A.6})$$

Entonces, puesto que  $(1 - \varepsilon)$  es la fracción de volumen de las partículas del lecho,

$$a = a_v (1 - \varepsilon) \quad (\text{A.7})$$

Se transforma en

$$a = \frac{6}{\phi_s D_p} (1 - \varepsilon) \quad (\text{A.8})$$

Donde  $a$  es la razón entre el área superficial total del lecho y el volumen total del lecho (volumen vacío más volumen de partículas) en  $m^{-1}$ .  $\varepsilon$  es la fracción de vacío de la partícula. Para una esfera,  $\phi_s = 1,0$ . Para un cilindro cuyo diámetro es igual a su longitud,  $\phi_s$  se calcula como 0,874, y para un cubo 0,806. En cuanto a los materiales granulares, es difícil medir el volumen y el área superficial reales para poder obtener

el diámetro equivalente, así que  $D_p$  generalmente se toma como el tamaño nominal obtenido en un análisis por mallas (tamices) o en mediciones visuales de longitud. El área superficial está determinada por las mediciones de adsorción o por mediciones de la caída de presión en un lecho de partículas.

Así, se usa la ecuación (A.8) para calcular  $\phi_s$  (Geankoplis, 1998). Algunos valores de esfericidad se muestran en la Tabla A.8.

**Tabla A.8. Factores de forma de algunos materiales (Perry y Green, 2008 y Brown *et al.*, 1950)**

Material	Factor de Forma, $\phi_s$
Esferas	1.0
Cubos	0.81
Cilindros $D_p=h$ ( <i>longitud</i> )	0.87
Sillas Berl	0.3
Anillos Raschig	0.3
Carbón en polvo	0.73
Arena promedio	0.75
Vidrio triturado	0.65

***Porosidad Mínima***

McCabe (1993) ha indicado que al comenzar la fluidización (dicho por otros autores, *fluidización incipiente*) el lecho se expande algo de su estado estático, antes de comenzar la fluidización. La porosidad aumenta con respecto a la del lecho estático.

McCabe (1993), designa la *porosidad mínima de fluidización* por  $\varepsilon_{mf}$  e indica que esta porosidad del lecho recibe este nombre cuando comienza la verdadera fluidización. Depende de la forma y tamaño de las partículas y generalmente (aunque no siempre) disminuye al aumentar el diámetro de las mismas (McCabe, 1993). El lecho se expande hasta este ahuecamiento o porosidad antes de que aparezca el movimiento de las partículas.

Al aumentar la velocidad, Geankoplis (1998) indica que la caída de presión decrece muy poco y luego permanece prácticamente sin cambio mientras el lecho sigue expandiéndose o aumentando su porosidad al aumentar la velocidad. Geankoplis (1998) concuerda con Perry y Green (2008) en que el lecho parece un líquido en ebullición.

En ausencia de datos para materiales específicos de interés, puede estimarse  $\varepsilon_{mf}$  para lechos de partículas menores a 500 $\mu\text{m}$  (0,05cm) y mayores que 50 $\mu\text{m}$  (0,005cm) de diámetro, mediante la ecuación empírica siguiente (Matheson G., W. Herbst, 1949):

$$\varepsilon_{mf} = 1 - 0,356(\text{Log}D_p' - 1) \quad (\text{A.9})$$

Siendo:

$D_p'$  = Diámetro de partícula,  $\mu\text{m}$ .

$\varepsilon_{mf}$  = Porosidad mínima de fluidización, adimensional.

**Tabla A.9. Fracción de vacío  $\varepsilon_{MB}$  en condiciones de fluidización mínima (Leva *et al.*, 1951).**

Tipo de partícula	Tamaño de partículas, $D_p$ (mm)			
	0,06	0,10	0,20	0,40
	Fracción de vacío, $\varepsilon_{mf}$			
Arena angulosa	0,60	0,58	0,53	0,49
Arena redonda	0,53	0,48	0,43	0,42
Carbón de Antracita	0,61	0,60	0,56	0,52

### ***Altura del Lecho***

McCabe (1993) indicó que cuando la velocidad de fluido se aumenta sobre la mínima necesaria para la fluidización el lecho se expansiona y aumenta la porosidad. Si el área de la sección transversal del recipiente no varía con la altura, la porosidad es una función directa de la altura del lecho. Sea la altura que tendrá el lecho si la porosidad fuese igual a cero ( $L_0$ ), es decir, si los sólidos estuviesen en forma compacta sin existir espacios vacíos (McCabe, 1993), si  $L$  (m) es la altura del lecho fluidizado la porosidad está dada por:

$$\varepsilon = \frac{L - L_0}{L} = 1 - \frac{L_0}{L} \quad (\text{A.2})$$

Con frecuencia se conoce la porosidad en determinadas condiciones, como por ejemplo, la porosidad mínima de fluidización o la porosidad del lecho estático.

### ***Caída de Presión***

Cuando comienza la fluidización, la caída de presión ( $\Delta P$ ) a través del lecho equilibra la fuerza de gravedad sobre los sólidos (McCabe, 1993). La caída de presión aumenta al elevarse la velocidad del gas hasta el inicio de la fluidización mínima. A

medida que el lecho se expande con el aumento de velocidad, éste continua conservando su superficie horizontal superior (Geankoplis, 1998). En un momento dado, cuando el aumento de la velocidad ya es muy grande, el arrastre de partículas del lecho fluidizado real se vuelve apreciable. Según McCabe (1993) la caída de presión real puede ser un poco mayor que la que resultaría de la suposición anterior, debido a efectos electrostáticos o de otro tipo (Lewis, 1949), pero en primera aproximación la caída de presión para la fluidización incipiente puede hallarse igualando la fuerza que ella ejerce sobre los sólidos a la fuerza de gravedad menos la fuerza de flotación debido al fluido desalojado. Para la fluidización incipiente  $\epsilon$  es la porosidad mínima  $\epsilon_{mf}$  (si a su vez las partículas son porosas,  $\epsilon$  es la fracción externa de huecos del lecho). Por tanto:

$$\frac{\Delta P}{L_{mf}} = (1 - \epsilon_{mf})(\rho_p - \rho)g \quad (\text{S.I.}) \quad (\text{A.10})$$

$$\frac{\Delta P}{L_{mf}} = (1 - \epsilon_{mf})(\rho_p - \rho) \frac{g}{g_c} \quad (\text{Unidades del sistema inglés}) \quad (\text{A.10})$$

Donde  $\rho_p$  es la densidad de la partícula,  $\rho$  es la densidad del fluido,  $g$  es la aceleración de la gravedad y  $g_c$  es el factor de conversión gravitatoria.

Puesto que muchas veces se tienen partículas de forma irregular en el lecho, es más conveniente utilizar el tamaño de partícula y el factor de forma de las ecuaciones. Primero se sustituye el diámetro medio efectivo  $D_p$  por el término  $\phi_s D_p$ , donde  $D_p$  ahora representa el tamaño de la partícula de una esfera que tiene el mismo volumen que la partícula.

Muchas veces el valor de  $D_p$  se aproxima usando el tamaño nominal obtenido en un análisis de criba o tamiz, el cual es un utensilio que se utiliza para separar las partículas finas de las gruesas y que está formado por una tela metálica sujeta a un aro. Entonces, la ecuación para la caída de presión en un lecho empacado, que comprende flujo laminar y turbulento, propuesto por Ergun para números de

Reynolds bajos, intermedios y altos que se han verificado experimentalmente, es la siguiente (Geankoplis, 1998):

$$\Delta P = \frac{150\mu U' \Delta L}{D_p^2} \cdot \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} + \frac{1,75\rho(U')^2 \Delta L}{D_p} \cdot \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon^3} \quad (\text{A.11})$$

Donde:

$\Delta P$ = Caída de presión a través del lecho, *Pa*.

$\mu$ = Viscosidad del fluido, *Pa\*s*.

$\Delta L=L$ = Longitud del lecho, *m*.

$U'$ = Velocidad superficial basada en la sección transversal del tubo vacío, *m/s*.

$$U' = \varepsilon U \quad (\text{A.12})$$

Donde  $U$ : Velocidad intersticial promedio en el lecho, *m/s*.

Convirtiéndose en:

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{150\mu U'}{\phi_s^2 D_p^2} \cdot \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} + \frac{1,75\rho(U')^2}{\phi_s D_p} \cdot \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon^3} \quad (\text{A.13})$$

A medida que el valor del fluido aumenta sobre el valor necesario para iniciar la fluidización, aumenta ligeramente la caída de presión, pero la variación es pequeña, y en general, es satisfactorio considerar como constante la caída de presión. Sin embargo, como el lecho se expansiona, disminuye la caída de presión por metro de altura de lecho expansionado (McCabe, 1993).

### ***Velocidad Mínima de Fluidización***

Cuando un fluido corre hacia arriba por un lecho empacado de partículas a baja velocidades, las partículas permanecen estacionarias. Al aumentar la velocidad del fluido, la caída de presión aumenta a partir de la ecuación (A.11) de Ergun. Si sigue aumentando la velocidad, llegará un momento en que la fuerza de la caída de presión por el área de corte transversal iguale a la fuerza gravitatoria sobre la masa de las partículas, entonces las partículas empezarán a moverse, y este es el principio de la fluidización, o fluidización mínima. La velocidad del fluido a la cual empieza la

fluidización es la velocidad de fluidización mínima  $U'_{mf}$  en  $m/s$ , basada en el corte transversal de la torre vacía (velocidad superficial) (Geankoplis, 1998).

La expansión mínima puede determinarse experimentalmente sometiendo el lecho a una corriente de fluido ascendente y midiendo la altura del lecho  $L_{mf}$  en  $m$ .

La velocidad mínima de fluidización se utiliza con frecuencia en los cálculos de lecho fluidizado y en la cuantificación de una de las propiedades de las partículas. Este parámetro se mide mejor en un equipo a pequeña escala. Sin embargo, si esto representa un inconveniente, existen varias correlaciones que se pueden utilizar para el cálculo de  $U'_{mf}$ , según Perry y Green (2008).

La ecuación (A.13) ahora puede usarse mediante una pequeña extrapolación para los lechos empacados a fin de calcular la velocidad mínima de fluidización  $U'_{mf}$  a la cual empieza la fluidización, sustituyendo  $U'$  por  $U'_{mf}$ ,  $\varepsilon$  por  $\varepsilon_{mf}$  y  $L$  por  $L_{mf}$ , y combinando el resultado con la ecuación (30) se tiene (Geankoplis, 1998):

$$\frac{1,75\bar{D}_p^2(U'_{mf})^2\rho^2}{\phi_s\varepsilon_{mf}^3\mu^2} + \frac{150(1-\varepsilon_{mf})\bar{D}_pU'_{mf}\rho}{\phi_s^2\varepsilon_{mf}^3\mu} - \frac{\bar{D}_p^3\rho(\rho_p-\rho)g}{\mu^2} = 0 \quad (A.14)$$

La ecuación (33) se denomina correlación de Kunii-Levenspiel y es recomendada por Perry y Green (2008) para la estimación de velocidades mínimas de fluidización:

$$\frac{1,75}{\phi_s\varepsilon_{mf}^3}(R_{emf})^2 + \frac{150(1-\varepsilon_{mf})}{\phi_s^2\varepsilon_{mf}^3}R_{emf} - Ar = 0 \quad (A.15)$$

Donde:

$$Re_{mf} = \frac{\bar{D}_p \rho U'_{mf}}{\mu} \quad (\text{A.16}) \quad \text{Número de Reynolds a la velocidad mínima de}$$

fluidización

$$Ar = \frac{\bar{D}_p^3 \rho (\rho_p - \rho) g}{\mu^2} \quad (\text{A.17}) \quad \text{Número de Arquímedes}$$

$\bar{D}_p$  = Diámetro promedio de la partícula,  $m$ .

$$\bar{D}_p \geq \frac{1}{\Sigma(x_i/D_{pi})} \quad (\text{A.18})$$

Cuando  $Re_{mf} < 20$  (partículas pequeñas) el primer término de la ecuación (A.15) puede eliminarse, y cuando  $Re_{mf} > 1000$  (partículas gruesas) el segundo término se anula (Geankoplis, 1998).

Si no se conocen el término  $\varepsilon_{mf}$ , el término  $\phi_s$  o ninguno de los dos, Wen y Yu (1966) establecen una relación que proporciona una aproximación satisfactoria en un amplio intervalo de las propiedades del fluido y sólido, y encontraron que, para diversos sistemas,

$$\phi_s \varepsilon_{mf}^3 \cong \frac{1}{14} \quad \frac{1 - \varepsilon_{mf}}{\phi_s^2 \varepsilon_{mf}^3} \cong 11 \quad (\text{A.19})$$

Al sustituir en la ecuación (A.15) se obtiene la siguiente ecuación simplificada:

$$Re_{mf} = \left[ (33,2)^2 + 0,0408 \cdot \frac{D_p^3 \rho (\rho_p - \rho) g}{\mu^2} \right]^{1/2} - 33,7 \quad (\text{A.20})$$

Esta ecuación es válida para un intervalo de números de Reynolds de entre 0,001 y 4000, con una desviación promedio de  $\pm 25\%$ . Otras ecuaciones alternativas pueden encontrarse en la bibliografía (Kunii y Levenspiel, 1969 y Wen y Yu, 1966).

Cuando se disponen de valores confiables del factor de forma y del espacio vacío a la velocidad mínima de fluidización, la siguiente correlación es muy útil (Perry y Green, 2008):

$$U'_{mf} = \frac{\mu}{\rho D_p} \cdot [(25,25)^2 + 0,0651Ar]^{0,5} - 25,25 \quad (\text{A.21})$$

El flujo requerido para mantener un lecho de sólidos completamente homogéneo, en el cual las partículas gruesas o pesadas no se segregan de la parte fluidizada, es muy diferente a la velocidad mínima de fluidización.

La caída de presión contrarresta el peso del lecho y este punto McCabe (1993) lo considera como el correspondiente a la velocidad mínima de fluidización,  $U'_{mf}$ .

Para determinar  $U'_{mf}$  deberá fluidizarse vigorosamente el lecho, dejarlo sedimentar disminuyendo el flujo de fluido y aumentar después gradualmente el flujo hasta que el lecho comienza a expansionarse. A veces pueden obtenerse valores más reproducibles de  $U'_{mf}$  a partir de la intersección de las líneas de caída de presión en el lecho fijo y en el lecho fluidizado.

### ***Expansión del Lecho Fluidizado***

Daki, Grubor y Oka (1982) ofrecen fórmulas las cuales muestran que un nuevo y más preciso modelo físico es necesario para describir el fenómeno complejo de expansión del lecho (Simeon, 2004).

Perry y Green (2008) recomiendan las siguientes ecuaciones para la expansión del lecho sobre la fluidización cuyos datos experimentales en lo que se basa la correlación se limita a un diámetro máximo de lecho de un pie:

Para  $D_{lecho} \leq 6,35\text{cm}$

$$\frac{L_f}{L_{mf}} = 1 + \frac{0,762(U' - U'_{mf})^{0,57} \rho^{0,083}}{\rho_p^{0,166} U_{mf}^{0,063} D_{lecho}^{0,445}} \quad (\text{A.22})$$

Y para  $D_{lecho} > 6,35 \text{ cm}$

$$\frac{L_f}{L_{mf}} = 1 + \frac{10,978(U' - U'_{mf})^{0,738} D_p^{1,006} \rho_p^{0,376}}{\rho^{0,126} U_{mf}^{0,937}} \quad (\text{A.23})$$

Donde:

$D_{lecho}$ : Diámetro de la columna,  $m$ .

$L_f$ : Altura de lecho fluidizado,  $m$ .

Perry y Green (2008) indican la posibilidad de hacer extrapolaciones para diámetros mayores, pero recomiendan hacerlo con precaución. Además, las correlaciones en la forma presentada aquí no toman en cuenta el hecho de que no debería haber ningún lecho (expansión infinita) con velocidades superficiales iguales o mayores que la velocidad terminal de las partículas. Las velocidades superficiales en los datos utilizados son menores que el 60% de la velocidad terminal para el diámetro promedio de partícula en el lecho. Las proyecciones para velocidades mayores deberían hacerse con precaución.

En contraste con la correlación recomendada por Perry y Green (2008), McCabe (1993) estudió que la variación de la porosidad (y por tanto de la altura del lecho) con la velocidad superficial del fluido a través de un lecho fluidizado, puede estimarse con ciertas limitaciones, de este modo consideró la fluidización de un lecho de partículas pequeñas y supuso que la pérdida de presión en el mismo, se estimaría a partir de la ecuación de Kozeny-Carman para el flujo a través de lechos estáticos, que puede escribirse en este caso del siguiente modo:

$$150 = \frac{\Delta P g_c D_p^2 \varepsilon^3}{L U' \mu (1 - \varepsilon)^2} \quad (\text{A.24})$$

Por otra parte, puesto que en muchas aplicaciones prácticas de la fluidización las partículas son muy pequeñas y la velocidad del flujo es baja, se supone que el

número de Reynolds es lo suficientemente pequeño para que se pueda aplicar la Ec. (A.24). Reordenando la Ec. (A.24) se obtiene:

$$U' = \frac{\Delta P g_c D_p^2 \varepsilon^3}{150 L \mu (1 - \varepsilon)^2} \quad (\text{A.25})$$

A partir de la Ec. (A.13) para determinar la caída de presión en un lecho fluidizado, se obtiene:

$$\frac{\Delta P}{L(1 - \varepsilon)} = \frac{g(\rho_s - \rho)}{g_c} = \text{Constante} \quad (\text{A.26})$$

Y por consiguiente, para un sistema sólido fluido determinado, todos los términos son constantes excepto la porosidad, transformándose en:

$$U' = K \cdot \frac{\varepsilon^3}{(1 - \varepsilon)^2} \quad (\text{A.27})$$

Siendo  $K$  una constante del sistema.

La ec. (A.27) se ha encontrado experimentalmente que aplica muy bien para la fluidización de partículas de sólidos con líquidos, con tal de que  $\varepsilon < 0,80$ .

McCabe (1993) y Geankoplis (1998) llegaron a la misma ecuación para la expansión del lecho partiendo de distintos puntos y además coinciden en determinar la variación de la porosidad o altura del lecho  $L$  para el caso de partículas pequeñas donde, según Geankoplis (1998) el número de Reynolds  $Re_{mf} = \frac{D_p U' \rho}{\mu} < 20$ , encontrando que para la ec. (A.27)  $\varepsilon$  depende de  $U'$ .

Se ha encontrado empíricamente que la porosidad varía con una potencia de la velocidad del fluido, siendo lineal la presentación en coordenadas logarítmicas de  $\varepsilon$  frente a  $U_{mf}$ , como indican Wilhelm y Kwauk (1948) para pequeñas perlas de vidrio en agua.

Se obtienen representaciones similares tanto para la fluidización particulada como la agregativa (Leva, 1959). En el caso de partículas gruesas fluidizadas por un líquido, el valor de  $U_{mf}$  para el cual el logaritmo de  $\varepsilon$  se hace igual a la unidad, como indican Wilhelm y Kwauk (1948), concuerda con la velocidad límite de sedimentación  $U_t$  de una sola partícula a través del líquido (Lewis y Bowermann, 1952), para el intervalo de la ley de Stokes (McCabe, 1993):

$$U_t = \frac{a_e D_p^2 (\rho_p - \rho)}{18\mu} \quad (\text{A.28})$$

Donde:

$U_t$ : Velocidad de Sedimentación,  $m/s$ .

$a_e$ : Aceleración de la partícula a partir de una fuerza externa,  $m/s$ . Para la sedimentación por gravedad,

$$a_e = g \quad (\text{A.29})$$

Y para la sedimentación centrífuga

$$a_e = \omega^2 r \quad (\text{A.30})$$

Donde:

$\omega$ = Velocidad angular, radianes/seg.

$r$ = Radio de la trayectoria de la partícula,  $m$ .

### ***Intervalo de Velocidades de Fluidización***

La fluidización discontinua es posible para un intervalo moderadamente amplio de velocidades del fluido, con tal de que las partículas sean de tamaño apropiado. Para partículas esféricas pequeñas la velocidad crítica  $U_m$  necesaria para la fluidización se halla substituyendo  $L_{mf}$  y  $\varepsilon_{mf}$  en las ecs. (A.25) y (A.26) para obtener (McCabe, 1968):

$$U_m = \frac{g(\rho_p - \rho)D_p^2 \varepsilon_{mf}^3}{150\mu(1 - \varepsilon_{mf})} \quad (\text{A.31})$$

Si la velocidad del fluido se aumenta hasta que el sólido esté pulverizado en forma continua, la porosidad se aproxima a la unidad y las partículas se hacen independientes. Su movimiento se rige entonces por la ley de Stokes y la velocidad mínima de fluidización continua debe ser por lo menos tan grande como la velocidad límite de sedimentación.

Combinando las ecs. (A.28) y (A.31) se obtiene:

$$\frac{U_t}{U_m} = \frac{8,33(1 - \varepsilon_{mf})}{\varepsilon_{mf}^3} \quad (\text{A.32})$$

El valor de  $\varepsilon_{mf}$  está comprendido generalmente entre 0,50 y 0,65 (McCabe, 1993).

Geankoplis (1998) indica que el gasto en un lecho fluidizado está limitado por una parte por la  $U_{mf}$  mínima, y por otra, por el arrastre de sólidos del lecho en sí, que no es más que la velocidad máxima permisible considerándola aproximadamente como la velocidad de sedimentación terminal de las partículas. Las que siguen son ecuaciones aproximadas para calcular el intervalo de operación (Pinchbeck y Popper, 1956).

Para sólidos finos, con  $Re_{mf} < 0,4$

$$\frac{U_t}{U'_{mf}} \cong \frac{90}{1} \quad (\text{A.33})$$

Para sólidos grandes, con  $Re_{mf} > 1000$

$$\frac{U_t}{U'_{mf}} \cong \frac{91}{1} \quad (\text{A.34})$$

### Apéndice 13.2. Transferencia de masa en lechos fluidizados

Los estudios realizados sobre la velocidad de transferencia de masa en el líquido para suspensiones sólido-líquido ofrecen resultados frecuentemente

contradictorios y difíciles de interpretar. Una vez que los sólidos se encuentran suspendidos en el líquido, un aumento de la turbulencia no produce una mejoría medible en las velocidades de transferencia de masa. Para partículas pequeñas, el coeficiente de transferencia de masa se vuelve más pequeño al aumentar el tamaño de la partícula; por lo contrario, para partículas grandes no influye el tamaño de la partícula. El tamaño de transición es aproximadamente de 2 mm. Al menos para una diferencia moderada de densidad, los coeficientes son independientes de  $\Delta\rho$ . El efecto de la difusividad no se conoce bien, puesto que generalmente los cambios grandes de difusividad acompañan a los cambios correspondientes de viscosidad; de ahí que sea difícil de establecer la influencia del número de Schmidt.

$$Sc = \mu / \rho D_p$$

Parece razonable que los coeficientes de transferencia de masa dependan de algún tipo de número de Reynolds. Se ha sugerido una gran variedad de estos números, muchos de los cuales utilizan la velocidad de deslizamiento de la partícula líquida (velocidad relativa), que es difícil de calcular, o la velocidad de sedimentación terminal de una sola partícula, que no es apropiada (Treybal, 1997).

El coeficiente de transferencia de masa es un parámetro que depende del flujo, y puede ser evaluado a partir de varias correlaciones encontradas en la literatura. A continuación, se resumen en las Tablas A.10-11 algunas de las correlaciones que pueden ser aplicadas para la adsorción en una columna de lecho fluidizado con sistema líquido-sólido (Perry y Green, 2008).

Tabla A.10. Correlaciones de transferencia de masa para lechos fluidizados. (Perry y Green, 2008; Geancoplis, 2003; Hines y Madox, 1985).

Correlación	Aplicación	Comentarios
		[E]=Empírica, [S]=Semiempírica
$j_D = \frac{0,4548}{\varepsilon Re^{0,4069}} \quad , \quad 10 \leq Re \leq 2000$ $j_D = \frac{Sh}{Re Sc^{1/3}} \quad , \quad Sh = \frac{k' d_s}{D}$	Para gases y líquidos, lecho fijo y fluidizado	[E] Esferas empacadas, lecho profundo. Desviación promedio $\pm 20\%$ . Puede ser empleada para lechos fluidizados.  $10 \leq Re \leq 4000$
$\varepsilon j_D = \frac{1,1068}{Re^{0,72}} \quad , \quad 1,0 < Re \leq 10$ $\varepsilon j_D = \frac{Sh}{Re Sc^{1/3}} \quad , \quad Sh = \frac{k' d_s}{D}$	Para líquidos, lecho fluidizado	[E] Esferas: $Re = \frac{U_s d_p \rho}{\mu}$
$\varepsilon j_D = \frac{0,765}{Re^{0,82}} + \frac{0,365}{Re^{0,386}}$ <p><i>Gases</i> : <math>10 \leq Re \leq 15000</math> <i>Líquidos</i> : <math>0,01 \leq Re \leq 15000</math></p>	Para gases y líquidos, lechos fijos y fluidizados. Correlación de Dwivedi y Upadhyay	[E] lecho profundo de esferas. Ajusta mejor a bajas concentraciones. Basada en el estudio de 20 gases y 17 líquidos. Recomendada antes que la correlacion A
$Sh = \frac{0,86}{\varepsilon} Re Sc^{1/3} \quad , \quad 2 \leq Re \leq 25$	Para líquidos, lecho fijo y fluidizado. Correlación de Rahman y Streat	[E] Puede ser extrapolada hasta $Re=2000$ . Desarrollada para neutralización de resinas de intercambio iónico

Tabla A.11. Correlaciones de transferencia de masa para lechos fluidizados líquidos (Perry y Green, 2008).

Correlación	Comentarios [E]=Empírica, [S]=Semiempírica
$Sh = \frac{2 \frac{\xi}{\varepsilon^m} + \left[ \frac{\left(2 - \frac{\xi}{\varepsilon^m}\right) (1 - \varepsilon)^{1/2}}{1 - (1 - \varepsilon)^{1/3} - 2} \right] \tanh\left(\frac{\xi}{\varepsilon^m}\right)}{\frac{\xi}{\varepsilon^m} - \tanh\left(\frac{\xi}{\varepsilon^m}\right)}$ <p>Donde:</p> $\xi = \left[ \frac{1}{(1 - \varepsilon)^{1/3}} - 1 \right] \frac{\alpha}{2} Sc^{1/3} Re^{1/2}$ <p>Esto se simplifica a:</p> $Sh = \frac{\varepsilon^{1-2m}}{(1 - \varepsilon)^{1/3}} \left[ \frac{1}{(1 - \varepsilon)^{1/3}} - 1 \right] \frac{\alpha^2}{2} Re Sc^{2/3}$	<p>[S] Modificación de la teoría para ajustarse a datos experimentales. Para esferas: m=1, Re &gt; 2.</p> $Sh = \frac{k_L d_p}{D}$ $Re = \frac{U_s d_p \xi}{\mu}$ <p>m = 1 para Re &gt; 2; m=0,5 para Re &lt; 1. α=0,7 valor recomendado</p>
$Sh = 0,250 Re^{0,023} Ga^{0,305} \left( \frac{\rho_s - \rho}{\rho} \right)^{0,282} Sc^{0,410}$ <p>ε &lt; 0,85</p> $Sh = 0,304 Re^{-0,067} Ga^{0,332} \left( \frac{\rho_s - \rho}{\rho} \right)^{0,297} Sc^{0,404}$ <p>ε &gt; 0,85</p> <p>Esto puede ser simplificado para ε no muy altas mediante:</p> $Sh = 0,245 Ga^{0,323} \left( \frac{\rho_s - \rho}{\rho} \right)^{0,300} Sc^{0,400}$ <p>ε &lt; 0,85</p>	<p>[E] Correlación adaptada a partir de datos experimentales. Predice muy poca dependencia de la velocidad para el Sh.</p> <p>1,6 &lt; Re &lt; 1320 2470 &lt; Ga &lt; 4.42x10<sup>6</sup> 305 &lt; Sc &lt; 1595 0,27 &lt; <math>\frac{\rho_s - \rho}{\rho}</math> &lt; 1,114</p>