

*Cinética de adsorción de mezclas de compuestos fenólicos en disolución acuosa con carbón activado**

Por E. COSTA, G. CALLEJA y J. SERNA

*Departamento de Ingeniería Química
Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Complutense de Madrid*

Abstract

Liquid-phase adsorption of five different mixtures of phenol and *p*-nitrophenol with activated carbon were studied in a batch adsorber. The experimental data were analyzed by three different models: linear adsorption model, pore diffusion model and surface diffusion model. Diffusion coefficients obtained from single solute adsorption were fitted to an empirical equation, so that, they could be used to predict binary adsorption kinetics. Mixture prediction with these diffusion coefficients is only acceptable, since no interaction or competitive effects are taken into account. Prediction could be improved by considering in the model these effects in the simultaneous adsorption.

Con el fin de obtener los datos básicos que permitan hacer un diseño menos empírico de los procesos de adsorción, en este Departamento se viene desarrollando una línea de investigación encaminada a la determinación experimental de los parámetros de equilibrio (isotermas de adsorción) y cinéticos (coeficientes de difusión), que permitan un tratamiento más riguroso de dichos procesos. En trabajos anteriores se obtuvieron datos de equilibrio y cinéticos de adsorción de compuestos fenólicos puros, como paso previo al estudio de la adsorción de mezclas.

En esta comunicación se informa de los resultados obtenidos en la predicción de las cinéticas de adsorción de cinco mezclas binarias de fenol y *p*-nitrofenol en disolución acuosa sobre carbón activo, a partir de los coeficientes de difusión obtenidos en la adsorción de dichos compuestos puros. Se eligió este sistema por ser los compuestos fenólicos contaminantes muy frecuentes en las aguas residuales, y ser el carbón activado uno de los adsorbentes más utilizados a escala industrial.

Para la determinación de los coeficientes de difusión es necesario llevar a cabo dos tipos de experimentación, por un lado experimentos de equilibrio para la determinación de las isotermas de adsorción, y por otro experimentos cinéticos para la determinación de los coeficientes de difusión. En ambos casos se utilizó la misma instalación experimental que la empleada en anteriores trabajos (Marijuán, 1985; Serna, 1985; Costa y Col., 1987), que básicamente consta de un reactor de vidrio esférico conectado a un sistema de agitación y sumergido en un baño termostatizado. Periódicamente se tomaban muestras de disolución, que eran analizadas por espectrofotometría de U.V., con el fin de obtener la variación de la concentración de dichos compuestos con el tiempo.

* Presentada en la Sesión Científica del 12 de abril de 1989.

En el proceso de adsorción se distinguen tres etapas en serie que son: transferencia desde el seno de la disolución al exterior de las partículas de adsorbente, difusión de los adsorbatos por el interior de los poros de las partículas de adsorbente y adsorción de estos sobre la superficie del adsorbente. Para poder determinar los coeficientes de difusión es necesario desarrollar un modelo matemático que tenga en cuenta los diversos procesos implicados.

En la práctica se utilizan diversos modelos para describir el proceso de adsorción, en los que no se suele tener en cuenta la etapa de adsorción propiamente dicha, por ser muy rápida, ni en ocasiones la de transferencia de materia externa, cuando su resistencia es despreciable. Dichos modelos difieren, pues, en la descripción del proceso difusional.

En general, se admite la existencia de dos mecanismos de difusión de los adsorbatos por el interior de las partículas del adsorbente que son: difusión por el líquido que llena los poros, caracterizada por un coeficiente de difusión en los poros D_p , y difusión por la superficie de los poros, difusión superficial, caracterizada por un coeficiente de difusión superficial D_s .

La ecuación de conservación de adsorbato en el caso de partículas de adsorbente esféricas tiene la siguiente forma:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\rho}{\alpha} \cdot \frac{\partial n}{\partial t} = D_p \nabla^2 c + \frac{\rho}{\alpha} \cdot D_s \nabla^2 n \quad (1)$$

donde: c es la concentración de adsorbato en el líquido que llena los poros; n la concentración de adsorbato en la fase sólida; ρ la densidad de la partícula; α la porosidad de la partícula; r la coordenada espacial y t el tiempo.

En la ecuación anterior se ha supuesto simetría esférica y coeficientes de difusión en los poros y superficial constantes. Así mismo, como se supone que instantáneamente se alcanza el equilibrio de adsorción, las concentraciones c y n estarán relacionadas por la isoterma de adsorción.

En el presente trabajo se han utilizado tres modelos que se obtienen a partir de la ecuación (1) introduciendo simplificaciones adicionales:

a) **Modelo lineal.** Supone isoterma de adsorción lineal

$$n = A \cdot c + B \quad (2)$$

b) **Modelo no lineal de difusión en los poros.** Considera nula la difusión superficial ($D_s = 0$), y para describir el equilibrio utiliza la isoterma de Prausnitz (Prausnitz y Radke, 1972).

$$\frac{1}{n} = \frac{1}{A \cdot c} + \frac{1}{B \cdot c^e} \quad (3)$$

c) **Modelo no lineal de difusión superficial.** Considera nula la difusión en los poros ($D_p = 0$), y para describir el equilibrio utiliza la isoterma de Prausnitz, ecuación (3).

El modelo lineal se puede resolver analíticamente y ha sido utilizado en una investigación anterior (Marijuán, 1985; Costa, Calleja y Marijuán, 1987) para calcular los coeficientes de difusión de fenol y *p*-nitrofenol puros.

En el presente trabajo se ha llevado a cabo la integración numérica de los restantes modelos mediante el método de Crank-Nicolson (Crank y Nicolson, 1947) y se han aplicado a los datos experimentales obtenidos en la investigación anterior.

Para la obtención de los coeficientes de difusión se ha desarrollado un programa de cálculo que mediante un método de regresión no lineal basado en el algoritmo de Marquardt (Marquardt, 1963), obtiene el coeficiente de difusión que mejor reproduce la curva cinética experimental.

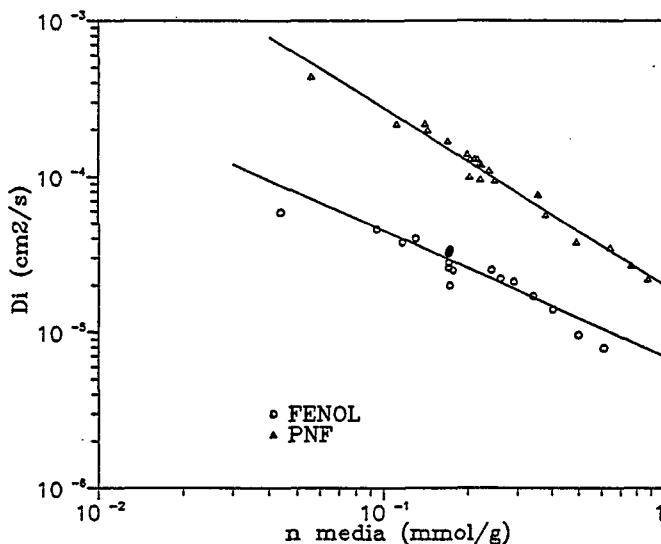


Fig. 1. Coeficientes de difusión de fenol y *p*-nitrofenol obtenidos con el modelo lineal, frente a la concentración media de adsorbato en el carbón.

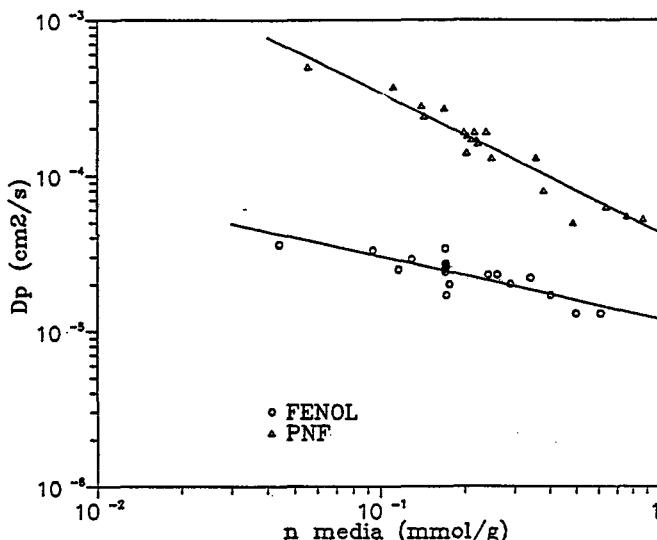


Fig. 2. Coeficientes de difusión de fenol y *p*-nitrofenol obtenidos con el modelo de difusión en los poros, frente a la concentración media de adsorbato en el carbón.

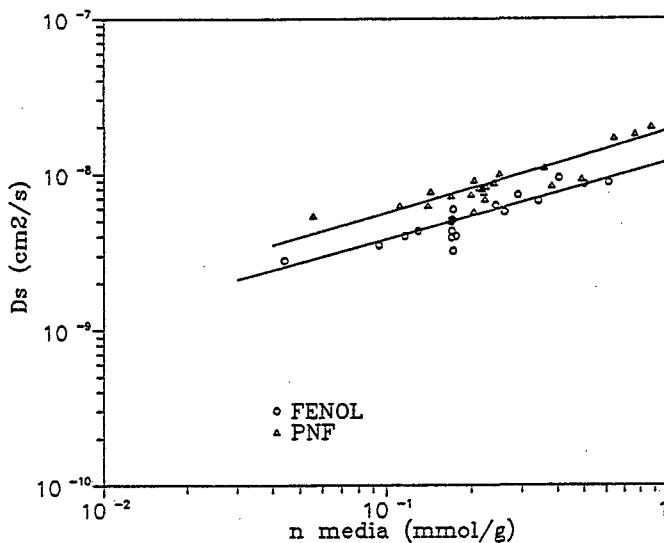


Fig. 3. Coeficientes de difusión de fenol y *p*-nitrofenol obtenidos con el modelo de difusión superficial, frente a la concentración media de adsorbato en el carbón.

En las figuras 1, 2 y 3 se han representado, en escala doble logarítmica, los coeficientes obtenidos con cada modelo frente a la concentración media de adsorbato en fase sólida. Así mismo se ha representado la recta de ajuste de dichos coeficientes a una ecuación empírica de tipo potencial (Moon y Lee, 1983):

$$D = A \cdot (\bar{n})^B \quad (4)$$

donde *A* y *B* son parámetros de ajuste. En el modelo *a*, *D* representa el coeficiente de difusión efectivo *D_s*; en el modelo *b*, el coeficiente de difusión en los poros *D_p* y en el modelo *c* el coeficiente de difusión superficial *D_s*.

En la tabla 1 se muestran los valores de los parámetros obtenidos, así como los errores medios obtenidos en los ajustes de las curvas cinéticas de los compuestos puros con cada modelo

Tabla 1

	Modelo a			Modelo b			Modelo c		
	A	B	E(%)	A	B	E(%)	A	B	E(%)
Fenol	7,0E-6	-0,803	12,8	1,2E-5	-0,402	7,36	1,2E-8	0,499	18,44
PNF	2,0E-5	-1,138	24,0	4,3E-5	-0,897	12,73	1,9E-8	0,525	27,44

En las figuras 1 y 2 se puede observar que los coeficientes de difusión de los compuestos puros obtenidos con el modelo lineal y con el de difusión en los poros disminuyen con la concentración de adsorbato en el carbón, mientras que en la figura 3, los coeficientes obtenidos con el modelo de difusión superficial aumentan con ésta. En los dos primeros modelos, esta tendencia puede explicarse por una

disminución de la contribución del mecanismo de difusión superficial al aumentar la concentración. Esto es debido a que tanto el coeficiente de difusión efectivo, como en el de difusión en los poros incluyen los dos mecanismos de difusión descritos anteriormente. Por el contrario, en el caso del coeficiente de difusión superficial, el aumento con la concentración se puede explicar por una disminución de la energía de adsorción al aumentar el recubrimiento de la superficie del sólido, lo que confiere mayor movilidad a las moléculas de adsorbato sobre la misma.

A continuación se exponen los primeros resultados obtenidos en la predicción de la cinética de adsorción de cinco *mezclas binarias* de fenol y *p*-nitrofenol (con relación molar inicial: 4/1, 2/1, 1/1, 1/3 y 1/4) con los coeficientes obtenidos a partir de las correlaciones anteriores. Puesto que en este caso hay dos compuestos adsorbándose, para el cálculo de las concentraciones medias en la fase sólida, \bar{n} , se utiliza tanto la concentración media \bar{n}_i de cada compuesto como la total resultante de sumar la de ambos adsorbatos \bar{n}_{total} .

En la tabla 2 se exponen los errores medios obtenidos en la predicción de las curvas cinéticas con cada modelo para los dos componentes. Así mismo, en la figura 4 se han representado los puntos experimentales y la curva predicha por el modelo de difusión en los poros para un experimento tipo del sistema fenol/PNF 1:1.

Tabla 2. Errores medios (%) obtenidos en la predicción de las curvas cinéticas con los diferentes modelos

Mezcla F/PNF	Modelo a				Modelo b				Modelo c			
	F	\bar{n}_i	F	\bar{n}_{total}	F	\bar{n}_i	F	\bar{n}_{total}	F	\bar{n}_i	F	\bar{n}_{total}
4/1	14,4	46,9	14,5	628,0	5,9	42,6	7,1	142,6	25,3	97,5	22,4	47,7
2/1	22,7	29,7	27,0	196,3	16,3	55,7	16,6	117,6	32,5	102,5	19,2	30,8
1/1	38,2	39,7	11,1	149,1	21,4	29,7	11,2	54,9	22,7	70,2	9,1	42,0
1/3	63,6	22,7	20,7	62,8	38,1	34,7	23,1	45,8	18,1	49,4	23,4	38,4
1/4	76,9	31,7	35,0	48,3	50,0	37,2	31,6	44,7	25,1	66,7	29,8	49,0

Como se puede observar, con el modelo de difusión en los poros se obtienen los mejores resultados, aunque los errores son mayores que los obtenidos con compuestos puros y aumentan a medida que dicho componente es minoritario en la mezcla. La gran discrepancia existente entre las concentraciones experimentales y predichas está motivada por los efectos competitivos existentes entre ambos adsorbatos y que no han sido tenidos en cuenta, ya que se ha considerado que cada adsorbato se adsorba de forma independiente. Estos efectos competitivos ya habían sido puestos de manifiesto al determinar las isotermas de equilibrio de las mezclas. En ellas se observaba que la capacidad de adsorción de cada compuesto se veía muy afectada por la presencia de otro adsorbato en la disolución.

A fin de considerar estos efectos competitivos, en la actualidad se está poniendo a punto un programa capaz de simular la adsorción simultánea de ambos componentes.

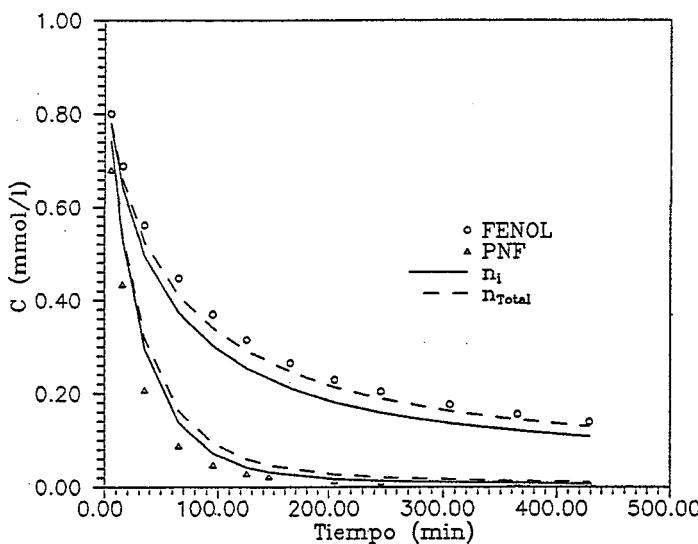


Fig. 4. Concentraciones experimentales y curva predicha con el modelo de difusión en los poros de una cinética del sistema F/PNF 1:1.

BIBLIOGRAFIA

- COSTA, E.; CALLEJA, G., y MARIJUÁN, L. (1987): *Adsorption Sci. and Technol.*, 4, 1&2, 59.
- COSTA, E.; CALLEJA, G.; MARIJUÁN, L., y CABRA, L. (1987): *Proc. Eng. Found. Conf., Fundamentals of Adsorpt.* 2nd, 195.
- CRANK, J., y NICHOLSON, P. (1947): *Proc. Camb. Phil. Soc.* 43, 50.
- MARIJUÁN, L. (1985): Tesis doctoral, Universidad Complutense de Madrid.
- MARQUARDT, D. (1963): *J. Soc. Indust. Appl. Math.*, 11, 431.
- MOON, H., y LEE, W. K. (1983): *J. Coll. and Interf. Sci.* 96, 1, 162.
- PRAUSNITZ, J., y RADKE, C. (1972): *Ind. Eng. Chem. Fund.* 11, 4, 445.
- SERNA, J. (1985): Tesina de licenciatura, Universidad Complutense de Madrid.