

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Ingeniería Química



TESIS DOCTORAL

**Cinética de adsorción de compuestos fenólicos en disolución
acuosa sobre carbon activo : determinación de los
coeficientes de difusión interna**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Luis Marijuan de Santiago

DIRECTOR:

Enrique Costa Novella

Madrid, 2015

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
Facultad de Ciencias Químicas
Departamento de Ingeniería Química

TP
1988
108



x-53-044289-1

**CINETICA DE ADSORCION DE COMPUESTOS
FENOLICOS EN DISOLUCION ACUOSA SOBRE
CARBON ACTIVO: DETERMINACION DE LOS
COEFICIENTES DE DIFUSION INTERNA**

Luis Marijuan de Santiago

Madrid, 1988



BIBLIOTECA

Colección Tesis Doctorales. N.º 108/88

© **Luis Marijuan de Santiago**

**Edita e imprime la Editorial de la Universidad
Complutense de Madrid. Servicio de Reprografía
Noviciado, 3 - 28015 Madrid
Madrid, 1988
Ricoh 3700
Depósito Legal: M-4079-1988**

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

Facultad: DE CIENCIAS QUIMICAS

TEMA:

CINETICA DE ADSORCION DE COMPUESTOS FENOLICOS
EN DISOLUCION ACUOSA SOBRE CARBON ACTIVO:
DETERMINACION DE LOS COEFICIENTES DE DIFUSION
INTERNA

DOCTOR:

L U I S M A R I J U A N D E S A N T I A G O

RECONOCIMIENTO

La presente investigación se realizó en el Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid, bajo la dirección de los Catedráticos Dr. D. Enrique Costa Novella y Dr. D. Guillermo Calleja Pardo, en quienes siempre encontré el estímulo, la ayuda y consejos que posibilitaron mi labor, y a quienes expreso aquí mi más sincero agradecimiento.

También he de expresar aquí mi gratitud a mis compañeros del Departamento de Ingeniería Química, en quienes encontré en todo momento la ayuda necesaria para la realización de este trabajo.

INDICE

1. RESUMEN.....	1
2. INTRODUCCION.....	5
2.1 Generalidades.....	5
2.2 Adsorbentes industriales.....	9
2.2.1 Carbón activo.....	10
2.2.2 Adsorbentes polímeros.....	18
2.2.3 Tamices moleculares.....	20
2.3 Tecnología de la adsorción en fase líquida.....	21
2.3.1 Métodos de contacto.....	22
2.3.2 Sistemas de regeneración.....	26
2.3.3 Utilización simultánea de tratamientos biológicos y de adsorción con carbón activo.....	28
2.4 Teoría de la adsorción.....	29
2.5 Equilibrio de adsorción.....	37
2.5.1 Clasificación de las isoterms de adsorción.....	38
2.5.2 Isoterms de adsorción de un solo componente.....	41
2.5.3 Isoterms de adsorción multicomponentes.....	45
2.6 Cinética de la adsorción.....	46
2.6.1 Transferencia de materia en el exterior de las partí culas del adsorbente.....	47
2.6.2 Difusión en el interior del sólido adsorbente. Migra ción superficial.....	48
2.7 Objeto y alcance de la presente investigación.....	55
3. INSTALACION EXPERIMENTAL.....	57
3.1 Experimentos de equilibrio.....	57
3.1.1 Sistema de contacto y agitación.....	59
3.1.2 Sistemas de calefacción, refrigeración, medida y con trol de la temperatura.....	59
3.2 Experimentos cinéticos.....	60
3.2.1 Sistema de contacto.....	62
3.2.2 Sistemas de agitación, medida y control de la veloci dad de agitación.....	62
3.2.3 Sistemas de calefacción y refrigeración, medida y control de la temperatura.....	62
4. MATERIALES Y PROCEDIMIENTO.....	65
4.1 Materiales.....	65
4.1.1 Adsorbente.....	65
4.1.2 Adsorbatos.....	65

4.2	Procedimiento.....	66
4.2.1	Experimentos de equilibrio.....	66
4.2.2	Experimentos cinéticos.....	67
5.	RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	71
5.1	Isotermas de equilibrio.....	71
5.1.1	Experimentos previos.....	72
5.1.2	Sistema fenol/carbón activo.....	74
5.1.3	Sistema p-nitrofenol/carbón activo.....	75
5.1.4	Sistema ácido p-hidroxibenzoico/carbón activo.....	75
5.2	Estudio cinético.....	75
5.2.1	Sistema fenol/carbón activo.....	76
5.2.2	Sistema p-nitrofenol/carbón activo.....	79
6.	DISCUSION DE RESULTADOS.....	205
6.1	Equilibrio.....	205
6.1.1	Experimentos previos.....	205
6.1.2	Isotermas experimentales- Ajuste a las ecuaciones teóricas.....	208
6.1.3	Influencia de la temperatura.....	223
6.1.4	Comparación entre la adsorción de fenol, p-nitrofe- nol y ácido p-hidroxibenzoico en carbón activo.....	234
6.2	Cinética.....	259
6.2.1	Experimentos previos: influencia de las distintas va- riables.....	259
6.2.2	Modelo matemático.....	258
6.2.3	Coefficientes de difusión interna efectivos, D_i	265
6.2.4	Coefficientes de migración superficial, D_s	281
6.2.5	Coefficientes de difusión D_i y D_s : comparación con la bibliografía.....	282
6.2.6	Influencia del grado de recubrimiento.....	288
6.2.7	Influencia de la temperatura.....	309
6.2.8	Comparación entre los coeficientes de difusión su- perficial de fenol y p-nitrofenol.....	316
7.	CONCLUSIONES.....	318
8.	RECOMENDACIONES.....	320
9.	APENDICE.....	321
9.1	Método de análisis	321
9.2	Cálculo de la difusividades moleculares y de las solubili- dades de los adsorbentes en agua.....	325

9.3	Cálculo de los coeficientes de transferencia de materia..	329
9.4	Características del adsorbente.....	331
9.4.1	Granulometría.....	332
9.4.2	Densidad aparente y densidad real.....	332
9.4.3	Volumen de poros y porosidad de partícula.....	334
9.4.4	Distribución del tamaño de poros y superficie espe- cífica de las partículas.....	336
9.5	Ajuste de los datos de equilibrio y cinéticos.....	338
9.6	Resolución del modelo matemático.....	344
9.7	Programa de cálculo.....	357
10.	BIBLIOGRAFIA.....	369

1. RESUMEN

La investigación de que se da cuenta en esta Memoria forma parte de un programa que sobre el fenómeno de adsorción - viene desarrollándose desde hace algunos años en el Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid, y que ha permitido el desarrollo de técnicas propias para la obtención de isothermas de adsorción y de coeficientes de difusión.

A pesar del creciente interés industrial de las operaciones de adsorción, el diseño del equipo donde llevarlas a cabo sigue siendo muy empírico y basado, la mayoría de las veces, en experimentación previa con el sistema de que se trate, a fin de obtener los indispensables datos de equilibrio y cinéticos, - éstos últimos a la mayor escala posible, para su extrapolación a la deseada, con el consiguiente error.

Esta situación variaría si se dispusiera de los datos básicos fundamentales, isothermas de equilibrio y coeficientes de difusión, que mediante los modelos matemáticos adecuados permitieran el dimensionado más riguroso del citado equipo.

Por ello, y dada la importancia del fenol y el p-nitrofenol como contaminantes de los vertidos acuosos industriales, así como del carbón activo como adsorbente, se decidió

determinar experimentalmente las isothermas de equilibrio y los coeficientes de difusión de los sistemas fenol/carbón activo y p-nitrofenol/carbón activo en disolución acuosa a distintas temperaturas, mediante nuestras indicadas técnicas. Estos sistemas ofrecían la ventaja adicional de que al estar también investigados por otros autores, permitirían un buen contraste de nuestros resultados.

Así, se obtuvieron experimentalmente las isothermas de equilibrio y las curvas cinéticas de adsorción para los dos sistemas indicados, las primeras indispensables para la determinación de los coeficientes de difusión interna efectivos. Las temperaturas de trabajo fueron 10, 25 y 40 °C para el p-nitrofenol y 1, 10 y 25 °C para el fenol.

Las isothermas del fenol y el p-nitrofenol se ajustaron a las ecuaciones teóricas de Langmuir, Freundlich, Prausnitz y Weber, concluyéndose que la ecuación que mejor reprodujo los datos experimentales fue la de Prausnitz, con errores relativos inferiores al 2,5 % para ambos sistemas.

Se observó que las cantidades de p-nitrofenol adsorbido eran notablemente superiores a las del fenol, atribuyéndose este hecho al efecto del grupo NO_2 como activador del anillo aromático de su molécula, facilitando la formación de enlaces donador-aceptor entre éste y los grupos funcionales superficiales del carbón activo.

Si bien la capacidad de adsorción del p-nitrofenol aumentó con la temperatura, como es habitual, se observó lo contrario en el caso del fenol, atribuyéndose este efecto a la elevada microporosidad del carbón activo, por lo que las isothermas obtenidas con el fenol eran realmente de pseudo-equilibrio. Se calculó el calor isostérico de adsorción del p-nitrofenol, que resultó estar comprendido entre 5,8 y 6,5 Kcal/mol, no pudiendo

realizar dicho cálculo en el caso del fenol debido a la citada -
inversión de la capacidad de adsorción con la temperatura.

Así mismo, se modificó un modelo matemático utiliza-
do previamente en nuestro Departamento, adaptándolo al caso de -
resistencia externa a la transferencia de materia despreciable.
La comparación de las curvas de velocidad de adsorción experimen-
tales con las obtenidas con este modelo, permitió el cálculo de
los correspondientes coeficientes de difusión interna efectivos,
 D_i , y a partir de éstos, de los coeficientes de difusión o migra-
ción superficial de las moléculas adsorbidas, D_s .

Los valores del coeficiente D_i obtenidos, superiores
a los correspondientes de difusión libre en los poros del adsor-
bente, para ambos adsorbatos, confirmaron la importante contri-
bución del mecanismo de migración superficial al fenómeno global
de la difusión. Se observó también un aumento de ambos coefi-
cientes de difusión, D_i y D_s , con el grado de recubrimiento, de
tipo exponencial, justificado por la disminución del calor de -
adsorción en ese mismo sentido.

Los coeficientes de difusión obtenidos, tanto los in-
ternos efectivos D_i , como los de migración superficial D_s , fue-
ron mayores en el caso del fenol que en el del p-nitrofenol, cir-
cunstancia lógica habida cuenta de la mayor afinidad del fenol -
por el disolvente y el mayor tamaño molecular del p-nitrofenol,
dada la elevada microporosidad del carbón activo utilizado.

Se calculó también la energía de activación de la ad-
sorción del p-nitrofenol a partir de representaciones de tipo -
Arrhenius, que resultó estar comprendida entre 18 y 29 Kcal/mol.
No se calculó la correspondiente al fenol debido a la anómala va-
riación de su capacidad de adsorción con la temperatura, ya co-
mentada.

Por último, se compararon los valores de los coefi-

cientes de difusión obtenidos en esta investigación con los de la bibliografía para los mismos sistemas y para sistemas similares. En líneas generales, los valores obtenidos se encuentran dentro de los mismos órdenes de magnitud que los de la bibliografía a pesar de la diversidad de estructuras de los carbones activos utilizados. La elevada dispersión de valores de los coeficientes de difusión de la bibliografía, característica de este tipo de determinaciones, ha sido notablemente reducida en este trabajo.

Los valores encontrados de los coeficientes de difusión del fenol y del p-nitrofenol en el carbón activo, junto con las correspondientes isothermas de adsorción, se consideran útiles para el posible diseño de instalaciones industriales de adsorción para la descontaminación de aguas.

2. INTRODUCCION

2.1. GENERALIDADES

Si se sitúa una superficie sólida en el seno de un fluido, cuando cualquiera de las moléculas de éste incide sobre la misma en una cierta dirección, pueden suceder dos cosas:

- Se produce un choque elástico, rebotando instantáneamente la molécula hacia el fluido en una dirección que forma con la normal a la superficie un ángulo igual al que formaba la dirección de incidencia.

- La molécula queda ligada a la superficie durante un tiempo variable, más o menos largo, tras el cual retorna al fluido en una dirección que no guarda relación alguna con la de incidencia.

En la mayor parte de los casos se da la segunda alternativa, dependiendo el tiempo de retención de las moléculas sobre la superficie de varios factores: naturaleza de la superficie, su temperatura, localización de los impactos sobre ella, naturaleza de las moléculas, energía cinética de las mismas, etc.

Es evidente que si un cierto número de moléculas incide continuamente sobre una superficie, permaneciendo sobre la misma algún tiempo antes de retornar al fluido, su concentración sobre ella será superior a la correspondiente al seno del fluido. Este fenómeno es conocido con el nombre de adsorción, y se produce siempre que una superficie está en contacto con un fluido.

El fenómeno de adsorción fue observado primeramente en gases en el año 1.773 por Scheele y posteriormente en soluciones por Lowitz en el año 1.785 (1), datando sus primeras aplicaciones de 1.790, cuando se emplea para la decoloración de los jarabes en la industria de la caña de azúcar. Actualmente la adsorción se considera implicada en la mayor parte de los procesos físicos naturales, biológicos y químicos. La adsorción sobre sólidos, particularmente carbón activo, ha llegado a utilizarse ampliamente para la purificación de agua y aguas residuales, siendo este adsorbente el óptimo en la mayor parte de las ocasiones (2).

La adsorción como operación de separación puede interpretarse como aquella que aprovecha las fuerzas superficiales de los sólidos (adsorbentes) para concentrar determinadas sustancias (adsorbatos) sobre las mismas.

Generalmente los adsorbentes son sólidos porosos con elevadas superficies internas, en los que juega un papel preponderante la difusión de los adsorbatos por los pequeñísimos poros y capilares de su estructura.

No existen fuerzas de adsorción especiales. Las fuerzas que determinan la retención más o menos larga de las moléculas de un fluido sobre la superficie de un sólido son las normales de cohesión en sólidos y fluidos y las responsables de que los gases reales se desvíen del comportamiento ideal. Si al actuar estas fuerzas intermoleculares entre las moléculas del fluido y las moléculas o átomos superficiales se mantiene la individualidad de unas y otras, la adsorción se denomina física. Si por el contrario, al producirse la adsorción, las moléculas del fluido íntegras o desdobladas en átomos o radicales, intercambian o comparten electrones con las moléculas o átomos superficiales, la adsorción recibe el nombre de química. En el primer caso el calor de adsorción es sólo de algunas Kcal/mol., siendo el fenómeno reversible, por elevación de la temperatura, sin alteración del adsorbato; en el segun

do, el calor de adsorción es mucho más elevado (del orden de decenas de Kcal/mol.), debiéndose elevar mucho la temperatura para conseguir la desorción, que habitualmente, si se produce, lo es con alteración química del adsorbato.

En las operaciones de separación la adsorción es casi siempre física y por ello, aunque los adsorbentes pueden ser utilizados una sola vez, lo más frecuente es que se utilicen repetidamente tras los tratamientos convenientes de regeneración o reactivación, que pueden desarrollarse en la misma instalación o en otra diferente, integrándose las operaciones directa e inversa en un método cíclico.

Industrialmente la adsorción se utiliza en competencia con otras operaciones de separación, tales como: destilación, extracción con disolventes, filtración, cristalización, etc.

En la actualidad, ante el aumento constante del coste de la energía, esta competencia se hace todavía más acusada, siendo cada vez más los casos en los que resulta rentable la utilización de la adsorción como proceso industrial de separación. Así, entre las importantes aplicaciones prácticas de la adsorción, pueden citarse:

- Separación de gases: desodorización del aire, eliminación de gases tóxicos del mismo, etc.

- Separación de vapores de gases: recuperación de disolventes valiosos, secado de gases, deshumidificación del aire, etc.

- Separación de sólidos no iónicos y coloidales disueltos: decoloración y clarificación de líquidos (operación de gran importancia en el tratamiento de productos de alimentación); tra

tamiento de aguas contaminadas o residuales, operación que cada día adquiere mayor relevancia como consecuencia de las crecientes necesidades de abastecimiento de la misma, bien con objeto de su reutilización, bien para su vertido sin problemas de contaminación, etc.

- Fraccionamiento de mezclas de gases (separación de los óxidos de azufre del gas de síntesis), mezclas de líquidos (separación de parafinas lineales de queroseno, nafta y gas-oil), mezclas de sólidos disueltos (separación de fructosa de sus mezclas con dextrosa y otros polisacáridos), etc.

- Separación de iones de las disoluciones: concentración de metales, desmineralización, etc.

- Catálisis química: debido a la gran superficie específica que presentan los adsorbentes, pudiendo actuar como catalizadores por sí mismos, o como soporte de otras sustancias mediante impregnación.

- Retención de productos de fisión activos que escapan de los elementos combustibles nucleares.

- Tratamiento de efluentes industriales mediante procesos conjuntos de adsorción y biodegradación (3).

De entre todas estas aplicaciones es quizá la de la purificación y descontaminación de las aguas una de las más relevantes en la actualidad, dado el acuciante problema del progresivo deterioro de los recursos hidráulicos a escala mundial (4,5). La eliminación de compuestos orgánicos en disolución que resultan poderosos contaminantes aún en proporciones muy reducidas (insecticidas, pesticidas clorados, compuestos fenólicos, etc.) y que no pueden eliminarse adecuadamente por otros métodos, constituye

uno de los más urgentes problemas a los que la ciencia y la tecnología actuales han de enfrentarse. Ello requiere la utilización de adsorbentes adecuados, y el diseño y operación de instalaciones de adsorción industriales basadas en unos conocimientos científicos que gracias al esfuerzo de las investigaciones actuales, van siendo cada día más amplios.

2.2. ADSORBENTES INDUSTRIALES

Básicamente los adsorbentes utilizados en operaciones de adsorción industriales se pueden clasificar en tres grandes grupos: carbones activos, adsorbentes polímeros sintéticos (resinas) y tamices moleculares. El carbón activo es con mucho el adsorbente más utilizado en numerosos procesos, tanto en fase gaseosa como líquida y en este último caso no sólo en disoluciones acuosas sino también en las no acuosas. Las resinas compiten con el carbón activo en el tratamiento de soluciones acuosas, donde en ocasiones pueden resultar más económicas. Por último, los tamices moleculares se emplean preferentemente en procesos de separación de disoluciones o mezclas no acuosas.

Existen criterios de carácter general para la selección del adsorbente a utilizar en función del sistema de que se trate. Weber y Van Liet han propuesto un método sencillo para esta selección, mediante un estudio comparativo del equilibrio de adsorción y un análisis estadístico de los datos del mismo (6).

A continuación se describen los tres grupos de adsorbentes mencionados, haciendo especial hincapié en el caso del carbón activo, por ser el adsorbente más comúnmente utilizado y

además el elegido para la presente investigación.

2.2.1. Carbón Activo

i) Características generales

El carbon activo es una forma amorfa del carbono con una estructura microcristalina de tipo grafitico, preparado mediante carbonización de sustancias orgánicas de origen primordialmente biológico. El término "activo" hace referencia al desarrollo de una gran porosidad y superficie específica mediante un proceso de "activación", que determina las características del producto final.

Con los trabajos de Ostrejko en 1.900 (7) comienza la reciente historia de la producción comercial de carbones -- activos, que cobró extraordinario auge durante la Primera Guerra Mundial, con fines bélicos. Desde entonces se han desarrollado innumerables procesos de fabricación de carbones activos.

Las materias primas para la fabricación de carbón - activo son de origen muy diverso. Las más utilizadas son sustancias orgánicas de origen biológico, aunque también se pueden emplear sustancias de origen mineral, carbones, residuos de papelería y petroquímica e incluso residuos plásticos (8). Dados los elevados requerimientos energéticos para la fabricación del carbón activo se procura utilizar materias primas ba ratas, como residuos forestales y agrícolas (cáscaras de almen dra y coco, huesos de aceitunas, etc.), (9).

ii) Fabricación

Son dos los procedimientos principales para la manufactura del carbón activo, basados ambos en la descomposi ción térmica del material de partida.

a) Oxidación a alta temperatura (del orden de --
1000°C) en atmósfera controlada con vapor de agua o dióxido de
carbono de materiales carbonosos previamente carbonizados.

b) Deshidratación química a temperatura no tan eleva
vada del material carbonoso de partida, con agentes como el ácido
fosfórico y el sulfúrico, o el cloruro de zinc.

Durante la carbonización, proceso común a ambos --
procedimientos, la mayor parte de los elementos no carbonosos, -
especialmente hidrógeno y oxígeno, se eliminan en forma gaseosa
durante la descomposición pirolítica del material de partida, --
agrupándose los átomos de carbono elemental liberados en una espe
cie de formaciones cristalinas relativamente organizadas, denomi
nadas cristales grafiticos elementales o microcristales.

La segunda parte del proceso de fabricación del --
carbón activo se denomina activación, y según se lleve a cabo --
por uno u otro de los procedimientos antes indicados, se denomina
activación física o química.

Durante la activación física se quema el carbono -
desorganizado que no ha formado microcristales, abriéndose los -
poros cerrados o bloqueados, y produciéndose la oxidación de la
superficie.

En la activación química se añaden previamente a -
la carbonización sustancias que eliminan o disminuyen la formaci
ón de alquitranes, causantes del bloqueo de los poros que se -
forman durante la misma. Las temperaturas utilizadas en este caso
son notoriamente inferiores a las necesarias para la activaci
ón física. Como agentes activantes, se utilizan cloruro de zinc,
ácido fosfórico e hidróxido potásico, entre otros.

Durante la activación se abren los espacios entre los microcristales por eliminación de distintos compuestos orgánicos, formándose los huecos que constituyen los poros y que son los que proporcionan al carbón sus notables propiedades adsorbentes. Una buena activación conduce a la formación de gran número de poros, y por consiguiente a una elevada área específica, y como resultado a una elevada capacidad de adsorción. No obstante, debido a las impurezas de las materias de partida y a los gradientes de temperatura y concentración que se producen en los lechos de carbón durante la activación, desarrollan en ocasiones superficies heterogéneas y difíciles de caracterizar.

Por ello, no debe resultar sorprendente que, contrariamente a lo que ocurre con otros adsorbentes estructuralmente homogéneos (como las zeolitas), los carbones activos procedentes de distinto origen o sometidos a procesos de activación de diferente tipo o intensidad presenten comportamientos muy distintos en la adsorción, pues sus estructuras porosas pueden ser muy diferentes, como se verá a continuación.

iii) Estructura interna

El carbón activo presenta una estructura microcristalina grafitica. Ahora bien, así como el grafito está constituido por capas planas y paralelas de átomos de carbono agrupados en hexágonos regulares, similares a los de los anillos aromáticos, la estructura del carbón activo está menos perfectamente ordenada.

Basándose en estudios del fenómeno de adsorción y a partir de los análisis por rayos X de Riley (10), se propusieron dos tipos de estructuras para el carbón activo. Una de ellas consistiría en cristales elementales bidimensionales como los del grafito pero formando placas planas superpuestas irregularmente.

Precisamente estas imperfecciones estructurales motivan que la reactividad de los átomos de carbono externos sea muy elevada. Esta estructura recibe el nombre de "turbostrática" (Figura 2.1). El segundo tipo de estructura consistiría en una red espacial - entrecruzada y desordenada de los hexágonos de carbono resultante de la rotura de las capas grafiticas y estabilizada por la presencia de heteroátomos, principalmente oxígeno.

La estructura porosa del carbón activo está caracterizada por un amplio intervalo de tamaños de poros que habitualmente se clasifican en tres grandes grupos: macroporos, con diámetro superior a 500 Å; mesoporos, en un intervalo de diámetros entre 20 y 500 Å; y microporos con diámetro inferior a los 20 Å. El área superficial del carbón activo, aún siendo variable según los tipos, como ya se ha indicado, es del orden de $1000 \text{ m}^2 / \text{g}$, lo que dado la pequeña área geométrica de sus partículas, indica que la mayor parte de ese área superficial es debida a la existencia de una gran proporción de microporos, que en algunos casos puede llegar a representar hasta un 95% de la superficie total (11).

Por otra parte, utilizando técnicas de espectroscopia infrarroja, Mattson y col. (12) detectaron la presencia de cantidades importantes de grupos carbonilo y carboxilo en las superficies de carbón activo, corroborando hipótesis anteriores que suponían que gran parte de sus propiedades superficiales como adsorbente se debían a esta funcionalidad superficial. Una prueba de ello lo constituye la evidencia de interacciones químicas entre los grupos superficiales mencionados y adsorbatos orgánicos (13), y el hecho de que el aumento de la concentración de los grupos funcionales superficiales apropiados incrementa la capacidad de adsorción del carbón activo.

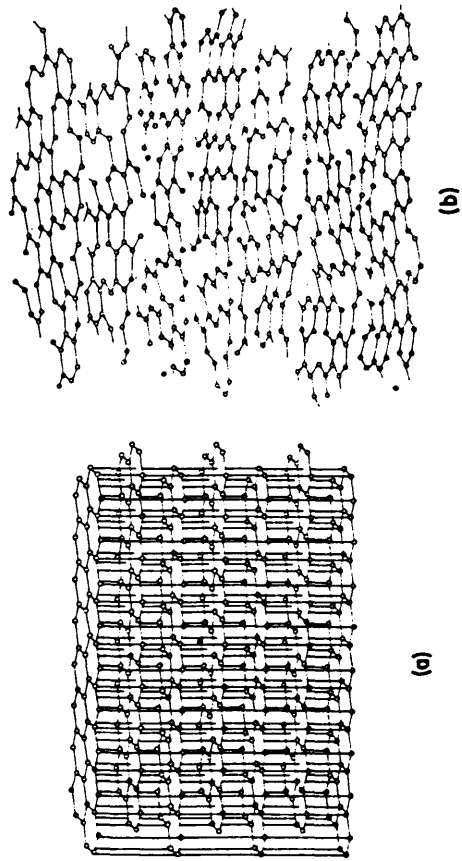


Figura 2.1 - Comparación entre las estructuras de grafito ideal (a) y carbón activo (b)

iv) Propiedades y caracterización

Las principales propiedades del carbón activo desde el punto de vista de su utilización industrial como adsorbente son las siguientes:

a) Capacidad de adsorción: es la propiedad más importante, ya que determina la cantidad de mezcla líquida o gaseosa que puede tratarse por unidad de masa de carbón. Como datos indicativos, se presentan en la tabla 2.1 las capacidades de adsorción de un carbón activo típico para distintos compuestos orgánicos, en el caso de soluciones acuosas (14).

b) Pérdida de carga o expansión del lecho: en el caso de carbón granulado, la pérdida de carga en lechos de flujo descendente o la expansión del lecho en el caso de flujo ascendente es de primordial importancia. La contribución del carbón a la pérdida de carga se controla durante la fabricación, mediante tamizado y por la forma de las partículas. La expansión del lecho está determinada por la distribución de diámetros, forma y densidad de las partículas.

Otras propiedades tales como la filtrabilidad o características de sedimentación, son especialmente importantes en el caso de carbón pulverizado, y dependen de las materias primas utilizadas en el proceso de fabricación, así como de las condiciones de dicho proceso en sí.

Las características tales como superficie específica, volúmen y distribución de tamaño de poros si bien no es necesario conocerlas para abordar el diseño de una instalación in

TABLA 2.1

Capacidad de adsorción de un carbón activo típico

Adsorbato	Solubilidad en agua (% en peso)	Capacidad de adsorción (g. com- puesto/g. car- bón) (1)	% Adsorbido
Metanol	∞ (2)	0.007	3.6
Benzaldehido	0.33	0.188	94.0
Etilendiamina	∞	0.021	10.7
Piridina	∞	0.095	47.5
Tolueno	0.047	0.050	79.2
Fenol	6.7	0.161	80.6
Nitrobenceno	0.19	0.196	95.6
Acetona	∞	0.043	21.8
Ciclohexanona	2.5	0.134	66.8
Acetofenona	0.55	0.194	97.2
Dicloropropano	0.30	0.183	92.9
Acetato de vinilo	2.8	0.129	64.5
Hidroquinona	6.0	0.167	83.3

(1) Dosificación: 5 g de carbón/litro de disolución, con concen-
tración inicial 1 mg/l .

(2) ∞ = miscible.

dustrial de adsorción, han de tenerse en cuenta previamente para la elección del tipo de carbón activo a utilizar, puesto que la superficie disponible de adsorbente para un determinado adsorbato será función de las mismas y del tamaño de éste.

En cuanto a la caracterización, los principales parámetros que se toman como referencia de la calidad de un carbón activo son los siguientes:

- Índice de yodo: definido como los miligramos de yodo adsorbidos por un gramo de carbón cuando la concentración de yodo en la solución en equilibrio con el mismo es 0.02 N. Básicamente este índice da idea del volumen de poros disponibles en el carbón activo.

- Diámetro medio de partícula: se determina mediante tamizado según normas estándar de la A.S.T.M. Los diámetros medios de partícula más utilizados están comprendidos entre 0.8 y 1.7 mm., lo que supone una solución de compromiso entre unas buenas características hidráulicas y unos tiempos de adsorción mínimos.

- Contenido en cenizas: se determina tanto el contenido total en cenizas, como las solubles en agua y las solubles en ácido.

- Índice de melazas: este índice representa una medida del grado de decoloración de una disolución de melazas, en unas condiciones estándar, y da idea del volumen de poros del carbón accesibles a adsorbatos de elevado tamaño molecular.

- Número de abrasión: define la resistencia de las partículas de carbón a la abrasión o rotura en el transcurso de su manipulación, ya sea durante la operación de adsorción o durante su regeneración.

- Índice de butano: es análogo al índice de iodo, pero no sometido como éste a posibles interferencias de naturalidad química.

2.2.2. Adsorbentes polímeros

Los adsorbentes polímeros tienen un campo de aplicación - mucho más restringido que el carbón activo. No obstante, algunos de ellos se están comenzando a utilizar a escala industrial, como las amberlitas (concretamente las de tipo XAD). Entre sus principales características destacan:

- Son fáciles de regenerar mediante disolventes apropiados posteriormente recuperables.

- No se producen adsorciones irreversibles.

- Presentan una amplia variedad de polaridades, según el tipo, lo que se traduce en una mayor selectividad en cuanto a su empleo en situaciones específicas.

Estas resinas adsorbentes sintéticas se preparan por polimerización en suspensión de un monómero y un agente reticulante, por ejemplo estireno y divinilbenceno, en presencia de un disolvente capaz de solubilizar los monómeros, y otros compuestos que catalizan la reacción.

Cada partícula de resina está formada por un aglomerado de microsferas, cuyos intersticios dan lugar a poros interconectados. Este tipo de estructura se representa en la Figura 2.2.

Hay que hacer notar que las amberlitas XAD no son iónicas,

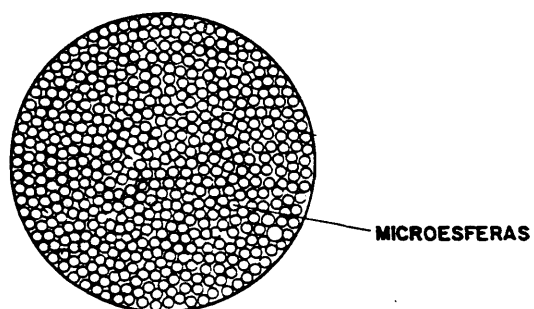


Figura 2.2 - Estructura interna de la Amberlita XAD

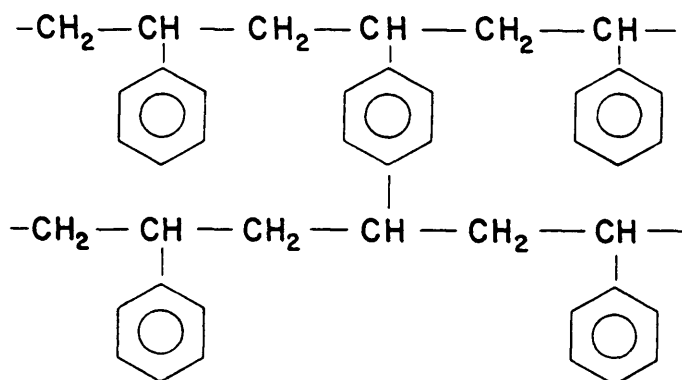


Figura 2.3 - Estructura química de la Amberlita XAD

es decir, que no funcionan como resinas intercambiadoras de iones, sino que sus propiedades adsorbentes dependen exclusivamente de sus características estructurales superficiales. Sus superficies específicas oscilan entre 100 y 750 m²./g., con diámetros medios de poro entre 5 y 50 Å y con distribuciones de los mismos mucho más estrechas que en el caso del carbón activo. De las resinas amberlitas, la más utilizada en la depuración de aguas suele ser la denominada XAD-4, con un diámetro de partícula de 0.35 mm., 750 m²./g. de superficie específica, y un diámetro medio de poro de 50 Å (15). Su estructura química se representa en la figura 2.3.

En cuanto a la regeneración de las resinas, esta propiedad constituye la clave de la viabilidad económica de la utilización de las mismas, ya que su precio medio por kilogramo es unas cinco veces superior al del carbón activo industrial. La regeneración de las resinas se lleva a cabo por elución con disolventes de bajo peso molecular o soluciones acuosas débilmente ácidas o básicas.

2.2.3. Tamices moleculares

Los denominados "tamices moleculares" están constituidos por un cierto tipo de zeolitas, es decir, por aluminosilicatos cristalinos tridimensionales que presentan como característica peculiar una regularidad estructural que conduce a una distribución de tamaños de poro muy estrecha, lo que les confiere un carácter de adsorbentes altamente específicos. Los de poros pequeños (3-4 Å) generalmente se utilizan en la adsorción de gases como amoníaco, dióxido de azufre, etc., y los de poros mayores (5-10 Å) en la separación de n-parafinas de isoparafinas, aromáticos de hidrocarburos superiores, etc.

Las zeolitas adsorbentes se obtienen en general, cristalizando geles aluminico-silícicos en un medio fuertemente básico -- que contiene los componentes químicos (Si, Al y Na) necesarios. De todas ellas, las más utilizadas para adsorción son las denominadas 4A y 13X, especialmente para la adsorción en fase gaseosa (16).

Recientemente la Compañía Unión Carbide ha desarrollado -- un nuevo tipo de tamiz molecular hidrófobo (17), conocido como silicalita, obtenido a partir de geles silícicos con contenido prácticamente nulo en alúmina. De acuerdo con los trabajos de Ma (18), la estructura homogénea porosa de la silicalita, con un tamaño de poro de 6 Å , impide la adsorción de moléculas con cadena ramificada o moléculas con anillos rígidos, mientras que permite la de moléculas de cadena lineal o moléculas no rígidas. Esto indica la utilidad potencial de la silicalita para la separación de mezclas orgánicas. No obstante, no existe aún información suficiente para su utilización comercial inmediata.

2.3. TECNOLOGIA DE LA ADSORCION EN FASE LIQUIDA

Los dispositivos industriales para llevar a cabo una operación de adsorción en fase líquida, especialmente con carbón activo, son muy numerosos (14,19), siendo fundamental una buena elección del sistema de contacto para la óptima utilización de la capacidad de adsorción del adsorbente. Así mismo es fundamental para la economía de la operación el disponer de un buen sistema de regeneración del adsorbente.

2.3.1. Métodos de contacto

i) Sistemas discontinuos

En este tipo de sistemas, la operación se suele llevar a cabo en un tanque agitado con el que se mantienen en contacto la disolución (uno o más de cuyos componentes se desea adsorber) -- con una determinada cantidad de adsorbente sólido, que normalmente se encuentra en suspensión en la disolución.

El diseño de la instalación (cálculo de sus dimensiones) se hace a partir de los datos de equilibrio y de los datos cinéticos del sistema de que se trate, determinados experimentalmente a escala de laboratorio o de planta piloto. Para unas dimensiones de terminadas, es el tiempo de contacto entre el sólido y la disolución, necesarios para alcanzar un determinado grado de separación, la variable de diseño fundamental. Un esquema de este tipo de instalación se presenta en la Figura 2.4.

ii) Sistemas continuos y semicontinuos

a) Lecho fijo.

En un sistema de contacto de este tipo el carbón permanece fijo, circulando a su través el líquido. Los lechos fijos pueden operar tanto con flujo ascendente como descendente, siendo más frecuente este último. En la Figura 2.5 se presenta el esquema de un lecho fijo, típico de flujo descendente.

A lo largo del lecho pueden distinguirse tres zonas: una primera de adsorbente prácticamente saturado, una zona final de adsorbente virgen y una intermedia entre ambas o zona de adsor

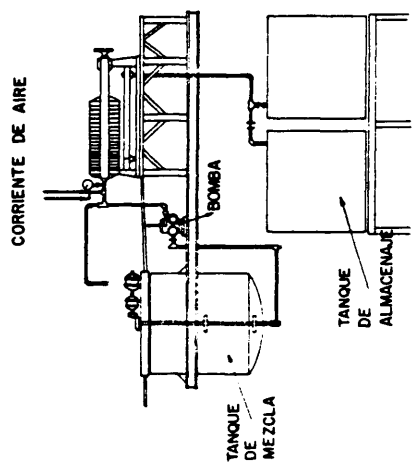


Figura 2.1 - Adsorción S-L. Sistema de contacto discontinuo.

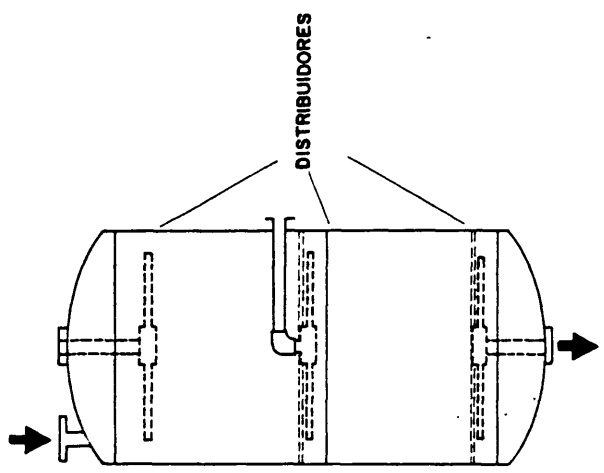


Figura 2.5 - Adsorción S-L. Lecho fijo de flujo descendente.

ción, donde el perfil de concentraciones de soluto tiene una forma de S característica. A medida que progresa la adsorción, la denominada zona de adsorción se traslada a lo largo del lecho hasta alcanzar su extremo, instante a partir del cual el efluente contendrá cantidades crecientes de adsorbato, desapareciendo por tanto la zona de adsorbente virgen. El tiempo transcurrido hasta alcanzar este momento se denomina tiempo de rotura de lecho y constituye una de las variables de diseño básicas. Si se representa la relación C/C_0 (siendo C la concentración de adsorbato en el efluente y C_0 la de la corriente de entrada al lecho) frente al tiempo, se obtiene una curva en forma de S, denominada curva de rotura del lecho fijo (Figura 2.6).

En el caso de flujo ascendente, el caudal de líquido debe ser lo suficientemente bajo para que no se produzca arrastre, y se utiliza en los casos en los que la eficacia de la adsorción es crítica, necesitándose elevados tiempos de contacto.

b) Lecho fluidizado.

Si se aumenta el caudal de un lecho fijo con flujo ascendente, el lecho se expande hasta llegar a constituir un lecho fluidizado. La utilización de este tipo de lecho requiere menos adsorbente que en el caso de lecho fijo, al poderse utilizar partículas de menor tamaño, lo que proporciona un área de contacto mayor por unidad de volumen.

Tanto si se utiliza el sistema de lecho fluidizado como el de lecho fijo, son necesarias cuando menos dos instalaciones en paralelo, para que mientras en una de ellas se lleva a cabo la adsorción, en la otra se regenere el adsorbente. No obstante se utilizan dispositivos bastante más sofisticados en procesos de separación más complejos, como el Parex (separación de p-xileno de sus isómeros) (20) y el Molex (separación de n-parafinas de naftas, querosenos y gas-oil) (21).

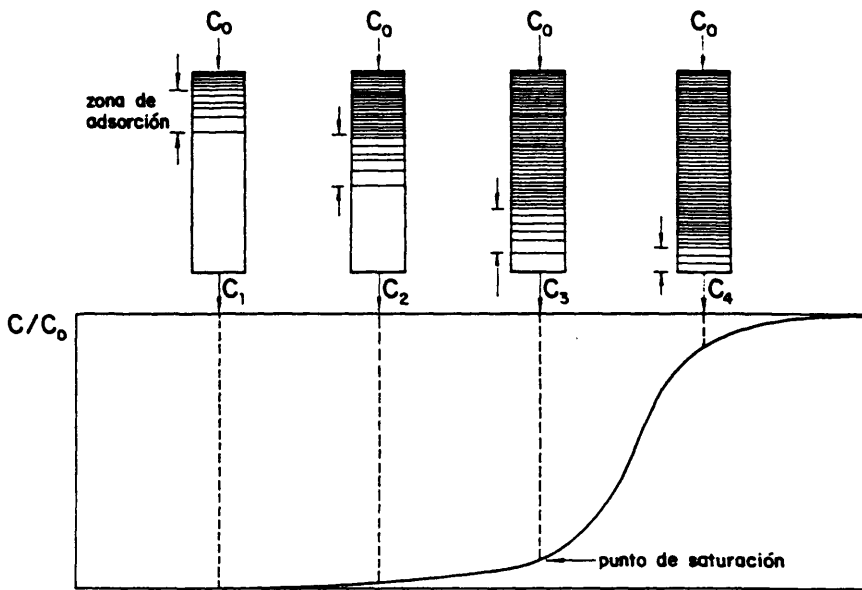


Figura 2.6 - Curva de rotura de un lecho fijo

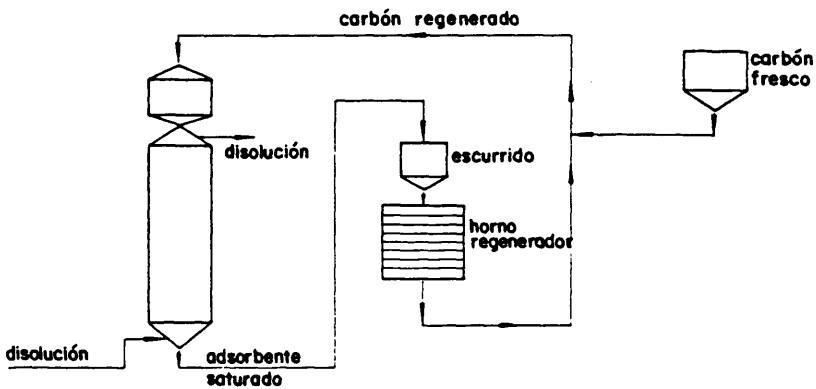


Figura 2.7 - Adsorción S-L Lecho móvil

iii) Lecho móvil

Un lecho fijo expandido con flujo ascendente puede modificarse adicionando adsorbente fresco por su parte superior y extrayendo el saturado por la inferior. Este tipo de instalación se denomina lecho móvil, y a diferencia de las dos anteriores, no necesita la existencia de otras en paralelo, ya que continuamente se está reponiendo el adsorbente. En la Figura 2.7 se presenta el esquema de una instalación de este tipo.

La longitud de la zona de adsorción se regula con los caudales de alimentación de adsorbente fresco y de salida del saturado.

2.3.2 Sistemas de regeneración

Por pequeña que sea la instalación, la regeneración del adsorbente es fundamental para la economía del proceso. En el caso concreto del carbón activo se utilizan métodos muy variados: regeneración térmica, regeneración química, regeneración biológica y extracción con disolventes (22). De todos estos métodos, el primero es con mucho el más utilizado. Los dos principales sistemas de regeneración térmica son:

i) Regeneración en hornos de múltiples etapas

El equipo mejor conocido y más comúnmente utilizado para la regeneración de carbón activo es el horno de múltiples etapas (Figura 2.8). Si bien inicialmente diseñado para carbones granulados, puede utilizarse también en el caso de carbón en polvo.

En estos hornos el adsorbente es sometido a condiciones

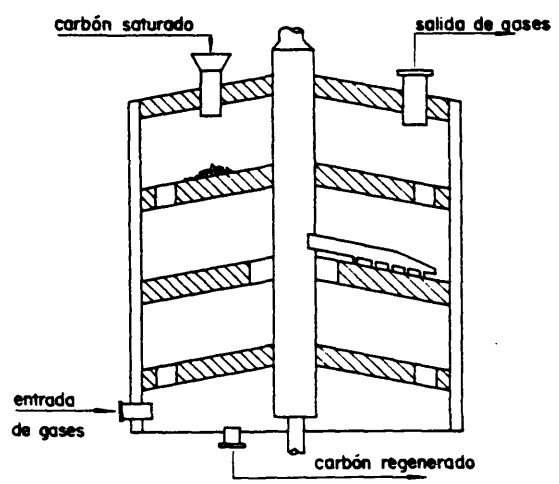


Figura 2.8 - Horno de múltiples etapas

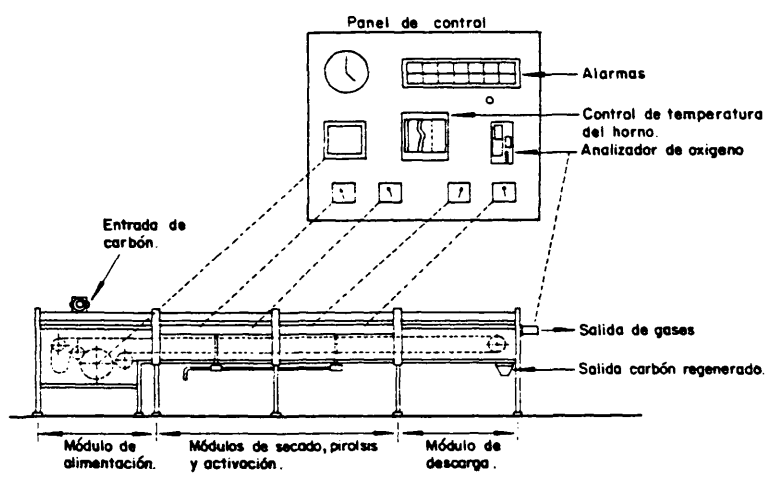


Figura 2.9 - Horno de infrarrojos

análogas a las de activación original, alcanzándose temperaturas cercanas a los 1000°C. Las sustancias adsorbidas se desorben bien por vaporización o sublimación, bien por descomposición térmica o carbonización. A continuación una corriente de dióxido de carbono y/o vapor de agua reacciona con el coque depositado en los poros del carbón, eliminándolo como monóxido de carbono

ii) Regeneración en hornos de infrarrojos (Figura 2.9)

El proceso de regeneración del carbón activo mediante hornos de infrarrojos es de utilización relativamente reciente -- (1973). Es similar a la regeneración térmica en hornos de múltiples etapas, pero con un rigurosísimo control de las condiciones de operación mediante suministro de energía en forma de radiación infrarroja.

En estos hornos son cuatro los parámetros que se controlan especialmente: el perfil de temperaturas a lo largo del -- horno, el tiempo de residencia del carbón en el mismo, la concentración de oxígeno en la fase gaseosa y el espesor de la capa de carbón en su interior. Con este riguroso control de las condiciones de operación se consigue una excelente recuperación de las -- propiedades del adsorbente, minimizando además las pérdidas del -- mismo y los costes de operación.

2.3.5. Utilización simultánea de tratamientos biológicos y de adsorción con carbón activo

Se ha desarrollado recientemente una nueva técnica, especialmente útil en el caso de aguas residuales con elevados contenidos en residuos fenólicos, consistente en la utilización simultánea de tratamientos biológicos y de adsorción con carbón activo (23).

En este método, denominado PACT (adición de carbón en polvo a un filtro biológico), se degradan por oxidación biológica los compuestos adsorbidos en el carbón activo, de forma que se produce una regeneración "in situ" del mismo, pudiéndose utilizar en ciclos mucho más largos sin necesidad de regeneración por métodos convencionales.

En este caso los sistemas son de lecho fijo, con flujo tan to descendente como ascendente. En la Figura 2.10 se presenta un esquema de una instalación de este tipo, anaerobia y con flujo as cendente.

2.4. TEORIA DE LA ADSORCION EN FASE LIQUIDA

La fuerza primaria de adsorción de un soluto en disolución acuosa sobre un sólido, puede ser consecuencia del carácter liófilo del soluto respecto al disolvente en que se encuentra, o de una gran afinidad del soluto por el sólido. En la mayoría de los casos de tratamiento del agua y de aguas residuales, la adsorción tiene lugar por la acción combinada de ambas fuerzas.

El grado de solubilidad de una sustancia disuelta es el factor más importante que determina la intensidad de la primera de las dos fuerzas indicadas, entendiéndose aquí por "grado" de solubilidad el grado de compatibilidad química entre un soluto y un disolvente.

Cuanto mayor sea la atracción entre adsorbato y disolvente (más hidrófilo en el caso de una solución acuosa) más difícil

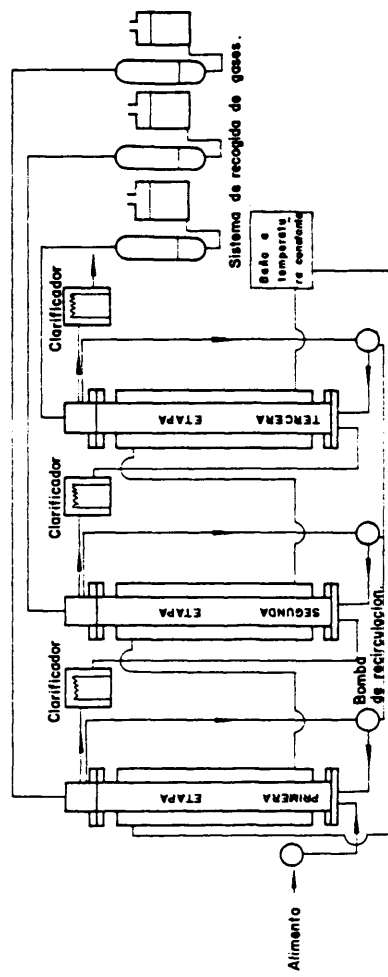


Figura 2.10 - Sistema PACT (adición de carbón activo en polvo a un filtro biológico).

será que el adsorbato se transfiera hacia una interfase para ser adsorbido. Por el contrario, un adsorbato hidrófobo tendrá más posibilidades de ser adsorbido desde una solución acuosa.

Una gran variedad de contaminantes orgánicos, como los alquilbencenos sulfonados, tienen una estructura molecular compuesta de grupos hidrófobos e hidrófilos. En este caso, la parte hidrófoba de la molécula tiende a adsorberse, mientras que la parte hidrófila tiende a permanecer en la disolución. La segunda fuerza primaria de adsorción se refiere a la afinidad específica del soluto por el sólido. Estas fuerzas de afinidad específica pueden ser de tres tipos: atracción eléctrica entre soluto y adsorbente, fuerzas de van der Waals, y atracción de naturaleza química.

La adsorción que tiene lugar por fuerzas de van der Waals se denomina "física", término que implica que la molécula adsorbida no está fija en un lugar específico de la superficie del adsorbente, sino que puede trasladarse libremente sobre la misma. Los calores de adsorción son del orden del calor latente de vaporización o sublimación del adsorbato (5-10 Kcal/mol), siendo también bajas las energías de activación (1 Kcal/mol).

Si el adsorbato sufre una interacción química con el adsorbente, el fenómeno se denomina adsorción "química" o quimisorción, considerándose que las moléculas adsorbidas químicamente no pueden desplazarse libremente sobre la superficie del adsorbente. El intervalo de calores de adsorción, entre 2 y 100 Kcal/mol, indica la formación de fuertes enlaces localizados en los centros activos del adsorbente (24).

La adsorción física predomina a baja temperatura y se caracteriza por su energía de adsorción relativamente baja y la posibilidad de formación de multicapa. La adsorción química en cambio, se favorece a alta temperatura, presenta elevada energía de adsorción, existiendo únicamente la posibilidad de formación de -

monocapa. En muchas ocasiones los fenómenos de adsorción son combinación de ambas formas de adsorción, resultando difícil la distinción entre ellas.

La mayor parte de los fenómenos de adsorción en los que intervienen moléculas orgánicas se producen como resultado de interacciones específicas entre elementos estructurales identificables del adsorbato y adsorbente. Estas interacciones pueden designarse de acuerdo con la bibliografía (12,13,24,25) como "adsorción específica", en contraste con la adsorción que tiene lugar como resultado de las interacciones coulombianas simples. Este tipo de adsorción presenta, según los casos, un intervalo muy amplio de energías de enlace, desde valores comúnmente asociados con la adsorción física y que corresponde al extremo más bajo, hasta las energías más altas implicadas en la quimisorción. Entre los sistemas adsorbato/adsorbente en que aparece este tipo de adsorción pueden citarse los compuestos aromáticos con grupos nitro (-NO₂) o hidroxilo (-OH) como sustituyentes (fenoles, nitrofenoles, nitrobenzenos, etc.) cuando se adsorben sobre carbón activo.

Los estudios de Mattson y Col (13) sobre los sistemas mencionados ponen de manifiesto que el mecanismo de adsorción de fenoles no tiene lugar por medio de interacciones de tipo coulombiano. Si bien existe una cierta contribución a la adsorción debida a la formación de enlaces de hidrógeno entre el grupo hidroxilo de los fenoles y los grupos funcionales orgánicos existentes en el carbón activo, estas interacciones son de pequeña magnitud y no son la causa primaria de la adsorción de los mismos. La causa principal de esta adsorción específica es la interacción entre la superficie grafitica del carbón activo y el anillo benzenico, mediante la formación de complejos "donor-aceptor" entre el sistema electrónico π del anillo aromático y los grupos oxigenados, carboxílicos y carbonílicos, presentes en la superficie del carbón activo.

Las energías de enlace de estos complejos están comprendidos entre 2 y 15 Kcal/mol (26), y son de naturaleza parcialmente covalente (inferior al 10%) y parcialmente coulombiana.

La presencia de sustituyentes como el grupo nitro, aumenta la capacidad del anillo aromático como receptor y en consecuencia, la formación de complejos más fuertemente enlazados. Una vez que estos centros activos se agotan, la adsorción prosigue con la formación de complejos con los anillos bencénicos de los planos basales de la estructura microcristalina del carbón.

Son muy diversos los factores que influyen sobre el tipo y magnitud de la adsorción de una determinada especie sobre la superficie de un adsorbente. De entre ellos, por su mayor relevancia, pueden destacarse los siguientes:

i) Superficie específica

La adsorción es un fenómeno superficial, y por ello el grado de adsorción es proporcional al área total disponible para la adsorción. Por tanto, la cantidad adsorbida por unidad de peso de adsorbente sólido es tanto mayor cuanto más finamente dividido esté y más poroso sea el sólido.

Si la adsorción se produce en un adsorbente no poroso, la velocidad de la misma es inversamente proporcional a la primera potencia del diámetro de las partículas de dicho adsorbente, para una masa dada del mismo. Esta proporcionalidad inversa se da también en el caso de adsorbentes porosos, cuando es el proceso de transferencia de materia externa (a través de la película fluida que rodea a las partículas) el que controla el proceso global. Cuando por el contrario es la difusión interna en el interior de los poros el fenómeno que controla el proceso, el aumento de la velocidad de adsorción es proporcional al recíproco del diámetro de partícula elevado a una potencia superior a la unidad (27).

ii) Naturaleza del adsorbato

En primer lugar, la solubilidad del adsorbato que se adsorbe desde una disolución influye notablemente en el equilibrio de adsorción. De acuerdo con la denominada regla de Lundelius, el grado de adsorción de un soluto será tanto mayor cuanto menos soluble sea en el disolvente desde el cual tiene lugar la adsorción. Así por ejemplo, la adsorción de una serie alifática de ácidos orgánicos en solución acuosa sobre carbón activo aumenta con la longitud de la cadena, mientras que en presencia de tolueno como disolvente, el orden de adsorción es el inverso (28), aumentando sin embargo en ambos casos el grado de adsorción al disminuir la solubilidad del soluto en el disolvente. Estos resultados están de acuerdo con lo indicado anteriormente sobre las fuerzas primarias de adsorción.

El tamaño molecular del adsorbato también incluye sobre la adsorción, así por ejemplo, en el caso de la adsorción de solutos orgánicos por carbón activo, si la velocidad del proceso está controlada por la difusión interna, la adsorción será tanto más rápida cuanto menor sea la molécula del adsorbato para un tipo de compuesto dado (29). La variación de la forma geométrica de las moléculas tiene en la mayor parte de los casos menor influencia sobre las condiciones de equilibrio que la propia longitud de la molécula, salvo en el caso de adsorbentes de elevada microporosidad.

La mayor parte de los compuestos existentes en las aguas y aguas residuales son, o pueden ser, potencialmente especies iónicas. Los ácidos, tales como los alquilbenceno sulfonados, ácidos grasos, especies fenólicas, aminas y muchos pesticidas son compuestos fácilmente ionizables en condiciones apropiadas de pH. El carbón activo lleva asociada corrientemente una carga superficial neta negativa (30), lo que resulta de gran importancia para

la adsorción; por otra parte, muchas de las propiedades físicas y químicas de ciertos compuestos varían drásticamente después de la ionización.

En el caso de compuestos de estructura simple, la adsorción es menor para las especies cargadas, siendo mayor para -- las especies neutras. A medida que los compuestos son más complejos el efecto de ionización tiene una importancia menor. Como regla general, el soluto polar tenderá a situarse en la fase más polar.

iii) pH

El pH de la disolución en que tiene lugar la adsorción influye en la misma por varias causas. Dado que los iones hidrógeno e hidróxido se adsorben bastante fuertemente, la adsorción de otros iones está afectada fuertemente por el pH existente en la disolución. Además, el pH afecta al grado de ionización de los -- compuestos ácidos o básicos, el cual es factor determinante para la adsorción, como previamente se ha indicado.

En general, el grado de adsorción de los contaminantes -- orgánicos típicos del agua aumenta al disminuir el pH. En muchos casos, esto es debido a la neutralización de cargas negativas en la superficie del carbón activo, debido al aumento de la concentración de protones, reduciéndose así el impedimento a la difusión y haciéndose accesible más superficie del mismo. No obstante, este efecto puede variar según el tipo de carbón, debido a que las cargas eléctricas superficiales del carbón activo dependen de las materias primas utilizadas y de la técnica de activación aplicada.

iv) Temperatura

El fenómeno de adsorción es normalmente exotérmico, y por tanto, el grado de adsorción suele aumentar al disminuir la temperatura. Las variaciones de entalpía en la adsorción suelen ser del orden de las correspondientes a reacciones de condensación o cristalización. Así, pequeñas variaciones de temperatura no alteran apreciablemente el fenómeno de adsorción. En la práctica pues, siempre que se puede, se procura realizar la adsorción a temperatura ambiente, con el consiguiente ahorro energético.

v) Naturaleza del adsorbente

La naturaleza fisicoquímica del adsorbente puede influir notoriamente en la velocidad y capacidad de adsorción del mismo. La naturaleza y características de los adsorbentes más ampliamente utilizados así como sus propiedades y estructura interna ya han sido descritos en el Apartado 2.2.

vi) Competencia entre adsorbatos

Generalmente, los procesos industriales de purificación implican la adsorción de mezclas multicomponentes. La presencia de varios adsorbatos hace que se produzcan fenómenos de competencia que alteran fuertemente las capacidades de adsorción respectivas de cada especie individual. La inhibición de la capacidad de adsorción tendrá lugar siempre que:

- la adsorción se reduzca a una única o a pocas capas moleculares.

- las afinidades de adsorción de los solutos no difieran en varios órdenes de magnitud.

- no exista una interacción específica entre los solutos que de lugar a un aumento de la adsorción. Los datos existentes en la bibliografía indican que en general, cada soluto compete en alguna forma con la adsorción de los otros (19).

Puesto que desde el punto de vista del diseño de los equipos industriales de adsorción son dos los aspectos teóricos fundamentales, el equilibrio y la cinética de la adsorción, serán estos los puntos que se tratarán con mayor detalle a continuación.

2.5. EQUILIBRIO DE ADSORCION

Durante el fenómeno de adsorción en un sistema sólido/líquido se produce la transferencia del adsorbato desde el seno de la disolución líquida al interior de los poros del adsorbente, -- donde se adsorbe sobre la superficie de los mismos. Al avanzar la adsorción decrece la concentración de adsorbato en la fase líquida, aumentando la correspondiente en la fase adsorbida, disminuyendo lógicamente la velocidad de la transferencia a medida que -- lo hace la diferencia de concentraciones entre ambas fases. Después de un tiempo de contacto suficientemente prolongado, muy variable según los sistemas, se establece un equilibrio dinámico en la superficie del adsorbente entre las moléculas de adsorbato que permanecen en la fase líquida y las adsorbidas en la fase sólida. La distribución de adsorbato entre ambas fases representa el equilibrio de adsorción, función de la concentración y naturaleza del adsorbato (o adsorbatos), naturaleza del disolvente, pH, temperatura, etc. Dicha distribución suele expresarse como la cantidad -- de soluto adsorbido por unidad de peso de adsorbente (n), en función de la concentración de soluto en la disolución (c) a una temperatura determinada. Las representaciones gráficas o analíticas

de este tipo constituyen las curvas o ecuaciones de equilibrio, ordinariamente denominadas "isotermas de equilibrio" por referirse unas y otras a temperaturas determinadas.

2.5.1. Clasificación de las isotermas de adsorción

Las formas de las curvas de equilibrio de adsorción son muy variadas según el sistema sólido/líquido de que se trate. El primer intento de una clasificación general de las isotermas de adsorción fue hecho por Ostwald y de Izaguirre en 1922 (31) clasificación posteriormente ampliada por Brunauer (32).

La clasificación general de isotermas más comúnmente aceptada es la debida a Giles y col. (33). En ella, las isotermas de adsorción de solutos orgánicos se dividen en cuatro tipos principales según la forma del tramo inicial de las mismas (Figura 2.11).

a) Isotermas S: indican una orientación vertical de las moléculas adsorbidas en la superficie. La curva es convexa respecto al eje de abscisas, aumentando la cantidad adsorbida al hacerla la concentración de adsorbato en la fase líquida. En la práctica, este tipo de isotermas se presentan cuando se cumplen las tres condiciones siguientes: la molécula de soluto es monofuncional, presenta una moderada atracción intermolecular y compite fuertemente por los centros de adsorción con las moléculas del disolvente o de otros adsorbatos. Así por ejemplo, las isotermas de adsorción de fenoles monohidroxílicos disueltos en etanol sobre alúmina, presentan esta forma.

b) Isotermas L: se denominan también de tipo Langmuir, siendo el más común de las cuatro. Tienen forma cóncava respecto al eje de abscisas, a medida que crece la concentración de adsorbato en la fase líquida, la concentración de la fase adsorbida en equilibrio aumenta más lentamente. Los sistemas que dan lugar a este tipo de curva presentan en general alguna de las siguientes

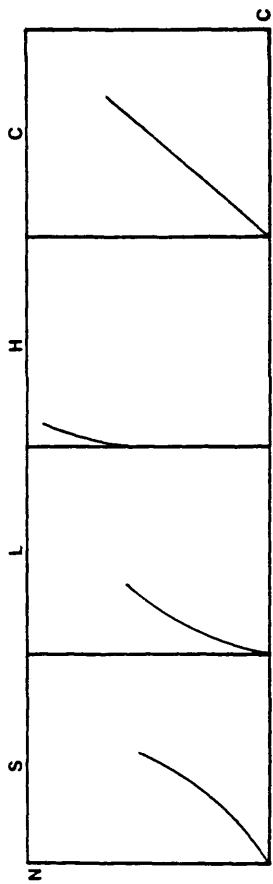


Figura 2.11 - Tipos de isoterma. Clasificación de Giles.

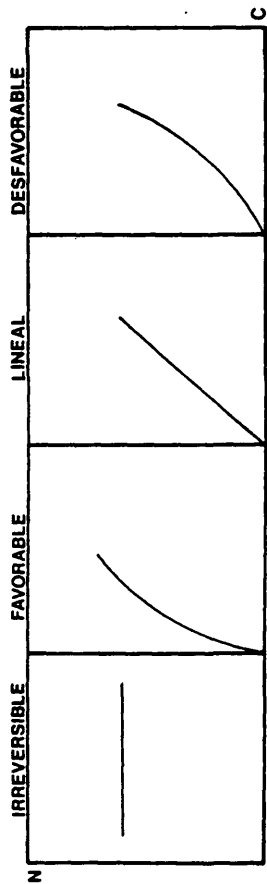


Figura 2.12 - Tipos idealizados de isoterma.

características:

- las moléculas adsorbidas se colocan paralelas a la superficie del adsorbente.

- no se dan adsorciones competitivas con el disolvente.

- existe atracción intermolecular fuerte entre las moléculas del adsorbato.

Muchos fenoles (fenol, p-nitrofenol ácido, p-hidroxibenzoico, etc.) al adsorberse sobre carbón activo dan lugar a curvas de equilibrio de este tipo.

c) Isotermas H (alta afinidad): pueden considerarse como un caso especial de las isotermas L, en el que el adsorbato -- tiene tal afinidad por el adsorbente que en disoluciones diluidas es completamente adsorbido, o prácticamente no queda cantidad detectable del mismo en la disolución. La parte inicial de la isotermas es por tanto vertical. Los adsorbatos que conducen a este tipo de isotermas suelen ser micelios iónicos o moléculas polímeras. Como ejemplo puede citarse la adsorción de ácidos grasos sobre níquel Raney.

d) Isotermas C: Son de forma lineal hasta alcanzar la capacidad máxima de adsorción, produciéndose entonces un cambio brusco a un tramo horizontal. Se caracterizan pues, por una distribución constante del adsorbato entre la disolución y el adsorbente.

Las condiciones para este tipo de isotermas son: un adsorbente poroso, con moléculas deformables y zonas con diferentes grados de cristalización, y un adsorbato con mucha mayor afinidad por el adsorbente que el disolvente, hasta el punto de pene-

trar en el interior del sólido más rápidamente que él.

Por ejemplo, presentan este tipo de adsorción los fenómenos en solución acuosa sobre polipéptidos sintéticos.

Según el tramo final de la curva, los cuatro grupos anteriores se subdividen a su vez en otros subgrupos. No obstante, desde un punto de vista práctico, resulta más conveniente considerar los siguientes cuatro tipos idealizados de isothermas, a los que se ajustan razonablemente bien las curvas de equilibrio de los sistemas de mayor interés (34) (Figura 2.12):

a) De equilibrio irreversible: en las que la capacidad de adsorción no varía con la concentración en el líquido.

b) De equilibrio favorable: en las que el adsorbente presenta capacidades de adsorción grandes para pequeñas concentraciones de soluto en la fase líquida (Tipo L de Giles).

c) De equilibrio lineal: en las que existe una relación lineal entre la capacidad de adsorción y la concentración en la fase líquida (Tipo C de Giles).

d) De equilibrio desfavorable: en las que el adsorbente presenta capacidades de adsorción pequeñas para concentraciones reducidas en la fase líquida (Tipo S de Giles).

2.5.2. Isotermas de adsorción de un solo componente

Los modelos termodinámicos propuestos para explicar el equilibrio de adsorción son muy numerosos, diferenciándose unos de otros en las hipótesis simplificativas de partida y consecuentemente en el número de parámetros característicos de la ecua-

ción representativa del equilibrio.

De entre todos ellos, nos referiremos por su mayor interés a los modelos de Langmuir (35), Freundlich (36), Prausnitz (37) y Weber (38).

El modelo de Langmuir fue el primero propuesto. El de Freundlich fue el primero utilizado con éxito en el caso de la adsorción en sistemas sólido-líquido, siendo su expresión matemática muy apropiada para el desarrollo de modelos cinéticos. El modelo de Prausnitz es el que reproduce mejor, con carácter general, las curvas de equilibrio en este tipo de sistemas, si bien su expresión matemática resulta más incómoda para el desarrollo de modelos cinéticos. Por último, y a diferencia de las restantes, en la isoterma de Weber aparece de forma explícita la concentración de adsorbato en la disolución.

i) Isoterma de Langmuir

El tratamiento de Langmuir supone que la adsorción máxima corresponde a una monocapa saturada de moléculas de adsorbato sobre la superficie del adsorbente, que la energía de adsorción es constante (superficie homogénea), y que no existe migración del adsorbato sobre la superficie ni tampoco interacciones entre las moléculas adsorbidas.

La ecuación de la isoterma de equilibrio a la que conduce el modelo de Langmuir es:

$$n = \frac{Q \cdot k \cdot c}{1 + k \cdot c} \quad [2-1]$$

donde n es la cantidad de adsorbato, por unidad de peso de adsorbente en equilibrio con una disolución de concentración c ; Q es la cantidad de adsorbato por unidad de masa de adsorbente

que forma una monocapa completa y k una constante que tiene por expresión:

$$k = k_0 \cdot \exp(-E/RT) \quad [2-2]$$

en la que a su vez k_0 es una constante relacionada con la entropía. E es la energía de adsorción, R la constante universal de los gases y T la temperatura absoluta

Como las hipótesis de este modelo sólo se cumplen en la adsorción de algunos sistemas sólidos/gas, su utilización para sistemas sólido-líquido no es recomendable, ya que la mayoría de las veces la reproducción de los datos de equilibrio no será satisfactoria.

ii) Isoterma de Freundlich

Este modelo es una modificación del de Langmuir, en el que se supone una distribución exponencial de las energías de adsorción, no considerándose despreciables las interacciones entre las moléculas de adsorbato. El término energético k de la ecuación de Langmuir varía en este caso en función de la superficie cubierta debido únicamente a variaciones del calor de adsorción. La ecuación de la isoterma tiene la forma:

$$n = b \cdot c^{1/e} \quad [2-3]$$

donde b es un parámetro función de la naturaleza del sistema adsorbente/adsorbato y de la superficie específica del primero; y e representa la magnitud de las interacciones sobre el adsorbente.

Esta isoterma fue la primera en aplicarse a sistemas sólido-líquido con resultados satisfactorios, y como ya se ha indicado, su utilización en modelos cinéticos es muy recomendable, dada la sencillez de sus derivadas.

iii) Isoterma de Prausnitz

Establece una ecuación empírica de equilibrio de la forma:

$$\frac{1}{n} = \frac{1}{A c} + \frac{1}{B c^\beta} \quad [2-4]$$

siendo el parámetro $\beta < 1$ y A y B dos constantes. Esta ecuación no es sino una combinación de las de Langmuir y Freundlich juntamente con la ley de Henry para adsorción. Así, para bajas concentraciones:

$$\lim_{c \rightarrow 0} n = A c \quad [2-5]$$

expresión coincidente con la mencionada ley de Henry para adsorción. A su vez, para concentraciones elevadas la ecuación 2-4 se convierte en la isoterma de Freundlich:

$$\lim_{c \rightarrow \infty} n = B c^\beta \quad [2-6]$$

y por último, cuando el parámetro β se hace cero, se convierte en la isoterma de Langmuir:

$$n = \frac{A c}{1 + \frac{A}{C} c} \quad [2-7]$$

En cuanto a sus parámetros, A representa la magnitud de las interacciones entre las moléculas de adsorbato y la superficie del adsorbente a dilución infinita; B es una medida de las interacciones entre las moléculas de adsorbato en la disolución y de las interacciones entre moléculas de adsorbato-superficie a concentración elevada, y $(1/\beta)$ expresa la importancia de las interacciones entre las moléculas de adsorbato en la capa superficial sobre el adsorbente.

La isoterma de Prausnitz es válida para todo tipo de superficies, siendo la más recomendable para sistemas sólido-líquido por su mejor reproducción de los puntos de equilibrio experimentales, utilizándose sólo tres parámetros (A, B y β).

iv) Isoterma de Weber

Prácticamente todas las ecuaciones de equilibrio - propuestas, bien como resultado del desarrollo de modelos termodinámicos, bien empíricas, expresan la concentración de adsorbato en la fase adsorbida (n) como una función explícita de la concentración en la fase líquida (c), lo que en el caso de expresiones matemáticas complejas, tales como las isotermas de Langmuir o Prausnitz, implica la utilización de un algoritmo iterativo para el cálculo de c a partir de n .

La isoterma de Weber contrariamente a las anteriores, es una ecuación empírica que expresa c como una función explícita de n , de la forma:

$$c = a_1 \cdot n (a_2 n^{a_3} + a_4) \quad [2-3]$$

Esta ecuación reproduce correctamente los puntos de equilibrio experimentales de gran número de sistemas sólido/líquido en un amplio intervalo de concentraciones, presentando la ventaja de utilizar cuatro parámetros.

2.5.3. Isotermas de adsorción multicomponentes

Como ya se ha indicado, la mayoría de las adsorciones en disolución acuosa implican sistemas constituidos por mezclas de adsorbatos. En consecuencia resulta de gran utilidad el estudio de la adsorción de mezclas multicomponentes a fin de determinar los fenómenos de inhibición y competencia que se producen, dando

lugar a una alteración de las capacidades de adsorción del adsorbente respecto de los adsorbatos.

En la bibliografía se encuentran diferentes modelos termodinámicos, para la predicción del equilibrio de adsorción de mezclas multicomponentes, a partir del menor número de datos posible. De entre ellos cabe destacar el modelo de Langmuir (39), el de la solución adsorbida ideal (40), el del potencial de adsorción de Polanyi (41) y el de la solución adsorbida real (42). Los detalles de estos modelos y de sus expresiones matemáticas concretas pueden encontrarse en la bibliografía, no estando justificada su inclusión aquí.

2.6. CINÉTICA DE LA ADSORCIÓN

Dada la gran rapidez del fenómeno de adsorción propiamente dicho, la mayor o menor velocidad con la que se desarrolla la operación dependerá de la correspondiente a la transferencia de las moléculas del adsorbato desde el seno de la fase fluida hasta los centros activos de las superficies de los poros de las partículas de adsorbente. La resistencia a esta transferencia puede considerarse suma de la que dichas moléculas encuentran en las dos etapas sucesivas siguientes:

- Transferencia de las moléculas desde el seno del fluido a la superficie externa de las partículas sólidas.

- Difusión de las moléculas por el interior de los poros de las partículas, desde sus bocas hasta los centros activos de sus superficies.

Dependiendo tanto de las características de cada sistema sólido-líquido como de las condiciones de contacto entre fases, ambas etapas pueden influir igualmente sobre la velocidad del proceso, o bien ser únicamente una de las dos la etapa controlante.

2.6.1 Transferencia de materia en el exterior de las partículas del adsorbente

Esta etapa, común a otras operaciones entre fluidos y sólidos, ha sido muy estudiada, expresándose la resistencia de la misma mediante un coeficiente de transferencia de materia, que representaremos por K_L , función de las propiedades físicas del sistema y de sus condiciones fluidodinámicas.

Como consecuencia del interés de la transferencia de materia sólido-líquido en muchos procesos de importancia industrial, es muy abundante la bibliografía existente sobre el tema (43, 44, 45), en la que se presentan correlaciones para la predicción de estos coeficientes de transferencia de materia. No obstante, dado el habitualmente amplio margen de error de estas correlaciones, se suele optar bien por determinar una correlación de este tipo en la propia instalación en la que se lleva a cabo la experimentación sobre la cinética de adsorción, o bien por eliminar la resistencia externa a la transferencia de materia, utilizando condiciones de agitación adecuadas.

En una investigación previa de este Departamento, llevada a cabo en una instalación experimental idéntica a la utilizada en el presente trabajo, se obtuvo una correlación general para el cálculo de estos coeficientes de transferencia de materia K_L (46). Dicha correlación se encuentra detallada en el apartado 9.3 del Apéndice.

2.6.2 Difusión en el interior del sólido adsorbente. Migración superficial

En la adsorción, la etapa de difusión de las moléculas de adsorbato por el interior de los poros de adsorbente implica realmente dos mecanismos, uno de difusión ordinaria de las moléculas del adsorbato en el seno del fluido que ocupa los poros de las partículas del adsorbente, cuyo coeficiente de difusión se representa por D_p , y otro de migración de dichas moléculas una vez adsorbidas sobre la superficie de los poros, al que se asigna otro coeficiente de difusión, representado por D_s . No obstante, este segundo mecanismo parece ser que no se presenta en todos los sistemas estudiados (47), sino que es característico de aquellos en los que el disolvente es el agua.

En general, los modelos que describen el fenómeno de adsorción necesitan fundamentalmente de tres ecuaciones: una que describa la variación de la concentración de adsorbato con el tiempo en la fase fluida externa a las partículas de adsorbente (balance de soluto en el exterior de las partículas), otra que describa el proceso de difusión en el interior de las partículas, y una tercera que relacione las concentraciones de adsorbato en la superficie externa de las partículas del adsorbente y en la fase fluida externa (condición límite) que se expresa, en el caso de existir resistencia, mediante el correspondiente coeficiente de transferencia de materia, o en caso contrario igualando ambas concentraciones.

Las diferencias en los modelos utilizados por los distintos investigadores radican fundamentalmente en la descripción del proceso de difusión en los poros, siendo dos fundamentalmente los más utilizados.

i) Modelo de difusión en un sólido homogéneo

Este modelo, conocido de forma abreviada como modelo homogéneo (HSDM, "Homogeneous Surface Diffusion Model" en la bibliografía anglosajona), considera que el fenómeno de adsorción tiene lugar en la superficie externa de la partícula, difundiéndose a continuación el adsorbato en su forma adsorbida. Aunque el modelo supone que la partícula es homogénea, esto no implica que no pueda aplicarse a partículas que realmente posean estructura porosa heterogénea. No obstante, el principal inconveniente de este modelo es que no relaciona el proceso de transferencia de materia con la estructura de la partícula, en función de parámetros tales como su área superficial y distribución de tamaño de poros.

En el caso de geometría esférica, Rosen (48), utilizando este tipo de modelo, expresó la ecuación de difusión del siguiente modo:

$$\frac{\delta c}{\delta t} = \frac{D_i}{r^2} \frac{\delta}{\delta r} \left[r^2 \left(\frac{\delta c}{\delta r} \right) \right] \quad [2-9]$$

donde c es la concentración de adsorbato en el interior de las partículas, r la distancia al centro de la mismas, D_i el denominado coeficiente de difusión efectiva en el interior de los poros y t el tiempo.

ii) Modelo de difusión en los poros

Este modelo considera las partículas como una fase sólida con poros de muy pequeño tamaño; la difusión del adsorbato en el interior de estos poros tiene lugar por una parte en el líquido que los llena, caracterizada por el coeficiente de difusión en los mismos, D_p , y por otra una vez adsorbido, a lo largo de la superficie de los poros del sólido, caracterizado por el coe-

ficiente de migración superficial D_s .

Para geometría esférica, la ecuación de difusión en este tipo de modelo sería la siguiente:

$$\frac{\delta c}{\delta t} + \frac{\rho_p}{\alpha_p} \frac{\delta n}{\delta t} = \eta_p \nabla^2 c + \frac{D_s \rho_p}{\alpha_p} \nabla^2 n \quad [2-10]$$

donde n es la concentración de adsorbato en la fase sólida, c_p la densidad aparente de partícula y α_p la porosidad, estando el resto de las variables definidas previamente.

En general, el modelo homogéneo ha sido utilizado menos ampliamente que el de difusión en los poros; no obstante, en el caso de sistemas con isoterma de adsorción lineal ambos modelos conducen a resultados idénticos. En el caso de isoterma de adsorción no lineal pueden presentarse diferencias entre ambos en el caso de concentraciones iniciales de adsorbato relativamente elevadas. Por otra parte, es muy importante el valor de la porosidad α_p puesto que relaciona la porción de superficie externa disponible para la difusión junto a la superficie externa total. La importancia de este factor aumenta conforme decrece este área.

Weber y Chakravorti (49) han realizado un excelente trabajo comparando ambos modelos de difusión, y realizando una revisión bibliográfica sobre el empleo de ambos modelos por diversos autores.

En el caso de isoterma lineal (50), los coeficientes de difusión utilizados en uno y otro modelo pueden relacionarse mediante la ecuación:

$$D_i = D_p + K \cdot \dot{D}_S \quad [2-1]$$

siendo K la razón de equilibrio de adsorción (concentración superficial de adsorbato en el adsorbente concentración de adsorbato en la fase fluida), es decir, la pendiente de la isoterma de adsorción.

Otro modelo de aplicación menos frecuente, es el de -- "partícula dual" (51), en el que se distingue entre el mecanismo de difusión en los macroporos (poros que son grandes en relación con el tamaño molecular del adsorbato y a los que éste accede sin dificultad) y el mecanismo de difusión en los microporos (poros de tamaño similar al de la molécula de adsorbato, donde su difusión puede verse impedida debido a interacciones de tipo estérico). El modelo plantea dos ecuaciones de difusión, cada una con su correspondiente coeficiente de difusión.

La resolución matemática de todos estos modelos en el caso de sistemas con isoterma de adsorción lineal puede abordarse analíticamente, siempre y cuando las condiciones límite así lo permitan. En el caso de sistemas con isoterma no lineal, es necesaria la aplicación de métodos numéricos, ya sea del tipo de incrementos finitos o de colocación ortogonal. (52, 53).

Dada la importancia creciente de la adsorción en la industria química, la bibliografía sobre la cinética del proceso es abundante, existiendo incluso varias revisiones bibliográficas sobre este tema (49, 50, 54). En la tabla 2.2 se presenta un resumen de la aparecida en los últimos diez años.

TABLA 2.2
Revisión Bibliográfica de Modelos Cinéticos

Autores	Instalación	Coeficiente de			Tratamiento Matemático
		Difusión	Isoterma	Matemático	
Komiyama, Smith (1974) (58)	Tanque	Superficial	Freundlich	Númérico	
Furusawa, Smith (1974) (59)	Tanque	Efectivo	Langmuir y Freundlich	Númérico	
Suzuki, Kawazoe (1975) (60)	Tanque	Efectivo	Freundlich	Analítico	
Neretnieks (1976) (61,62,63)	Tanque y lecho en contracorriente	Superficial	Lineal y Freundlich	aproximado Colocación ortogonal	
Liatpis, Rippin (1978) (64)	Tanque	Efectivo	Fritz y Schlunder	Colocación ortogonal	
Blasinski, Amanowicz (1979) (65)	Baño	Efectivo	Lineal	Analítico	
Neretnieks (1980) (66)	Lecho en contracorriente	Superficial	Freundlich	Colocación ortogonal	
Rasmuson (1981) (67)	Lecho fijo	Efectivo	Lineal	Analítico	

TABLA 2.2 (Cont.)
Revisión Bibliográfica de Modelos Cinéticos

Autores	Instalación	Coeficiente de		Isoterma	Tratamiento Matemático
		Difusión	Superficial		
Peel, Benedek (1981) (68)	Tanque		Superficial	Freundlich	Númérico (Crand-Nicholson)
Rice (1982) (69)	Tanque y lecho fijo		Efectivo	Lineal	Analfítico
Suzuki, Fujii (1982) (57)	Célula de difusión		Efectivo	Freundlich	Analfítico
Mansour, Rosenberg (1982) (54)	Lecho fijo		Superficial	Langmuir y Freundlich	Númérico
Garza, Rosales (1983) (55)	Método Gravimétrico		Efectivo	-	Análisis de momentos
Mc Kay, Allen Mc Convey, Walters (1984) (70)	Tanque		Efectivo	Empírica no lineal	Númérico y semianalfítico
Hand, Crittendon, Thacker (1984) (71)	Lecho fijo		Efectivo	Freundlich	Númérico y algebraico simplificado

Los dispositivos experimentales clásicamente utilizados para este fin son tanto los reactores de mezcla completa, en discontinuo, como los lechos fijos, en continuo. En ambos casos, el método de cálculo más habitual, una vez determinada experimentalmente la variación de concentración de adsorbato (en el tanque en el primer caso, y en el efluente del lecho en el segundo) con el tiempo, consiste en la comparación de ésta con la obtenida teóricamente con el modelo matemático utilizado. Este método de determinación del coeficiente de difusión es el que en ocasiones se denomina método dinámico.

Otros métodos utilizan las denominadas técnicas gravimétricas dinámicas (55), en las que los coeficientes de difusión se determinan por el "método de análisis de impulsos o momentos" de las respuestas transitorias del sistema a perturbaciones en la concentración de la alimentación a un lecho fijo (métodos impulso-respuesta cromatográficos, (56)) etc.

En ocasiones, para evitar la complejidad matemática que la resolución del modelo de difusión plantea en el caso de sistemas con isoterma no lineal, se ha recurrido a sofisticados equipos experimentales en los que se consigue trabajar en régimen estacionario, con la consiguiente eliminación de la variable tiempo. Tal es el caso de la célula de difusión tipo Wicke Kallenbach, utilizada por Suzuki y Fuji para la determinación de los coeficientes de difusión superficial del ácido propiónico en carbón activo (57).

2.7 OBJETO Y ALCANCE DE LA PRESENTE INVESTIGACION

La importancia que supone para el diseño de los lechos industriales de adsorción disponer no sólo de los datos de equilibrio adecuados (isotermas de equilibrio), sino también de datos cinéticos fiables (coeficientes de difusión de los adsorbatos en el interior de los poros del adsorbente), unida a la experiencia acumulada en los últimos años en el Departamento de Ingeniería Química, sobre la determinación de tales datos para sistemas sólido-fluido, aconsejaron extender la línea de investigación para determinar los coeficientes de difusión de algunos compuestos orgánicos, en disolución acuosa diluida, en el interior de sólidos porosos adsorbentes, como el carbón activo.

El carbón activo fue elegido como adsorbente en este trabajo dada su extensa utilización en numerosos procesos, principalmente de tratamiento de aguas. Como adsorbatos se eligieron el fenol y el p-nitrofenol, por ser solutos cuyo máximo valor permitido en efluentes industriales es muy bajo, del orden de 0,001 mmol/l, y ser además los compuestos más utilizados en investigaciones de adsorción en fase líquida.

El carbón activo elegido fue de la casa Merck, de elevada pureza y homogeneidad, a fin de evitar posibles dificultades de interpretación de resultados debido a una exagerada dispersión de puntos experimentales, circunstancia que suele ser característica en carbones activos comerciales de menor pureza y homogeneidad (50).

Concretamente, el programa de investigación planteado puede resumirse en las siguientes etapas:

- 1) Puesta a punto del equipo experimental y del sistema

ma de análisis, ambos similares a los utilizados en investigaciones anteriores.

2) Obtención de las isothermas de equilibrio y curvas cinéticas de adsorción de los sistemas fenol/carbón activo y p-nitro fenol/carbón activo a distintas temperaturas.

3) Ajuste de las isothermas de equilibrio experimentales a las ecuaciones teóricas más utilizadas, a fin de seleccionar la que mejor se ajustase para el posterior estudio cinético.

4) Determinación de los coeficientes de difusión interna de ambos adsorbatos en el carbón activo por comparación de las curvas experimentales con las obtenidas con el modelo matemático que se propone.

5) Estudio de la influencia de las distintas variables (recubrimiento, capacidad de adsorción, tipo de adsorbato, temperatura) sobre los valores de los coeficientes de difusión, y correlación de los mismos.

6) Comparación de los resultados obtenidos con los de anteriores trabajos de investigación del Departamento de Ingeniería Química.

3. INSTALACION EXPERIMENTAL

La experimentación se llevó a cabo en dos tipos distintos de instalaciones, una de ellas para la realización de los experimentos de equilibrio (obtención de isothermas de adsorción) y la otra para la realización de los experimentos cinéticos, necesarios para la determinación de los coeficientes de difusión interna del adsorbato correspondiente en el carbón activo.

A continuación se describen brevemente las mismas:

3.1. EXPERIMENTOS DE EQUILIBRIO

La instalación que se esquematiza en la Figura 3.1., consta de las siguientes partes:

- Sistema de contacto y agitación.
- Sistema de refrigeración.
- Sistema de medida y control de la temperatura.

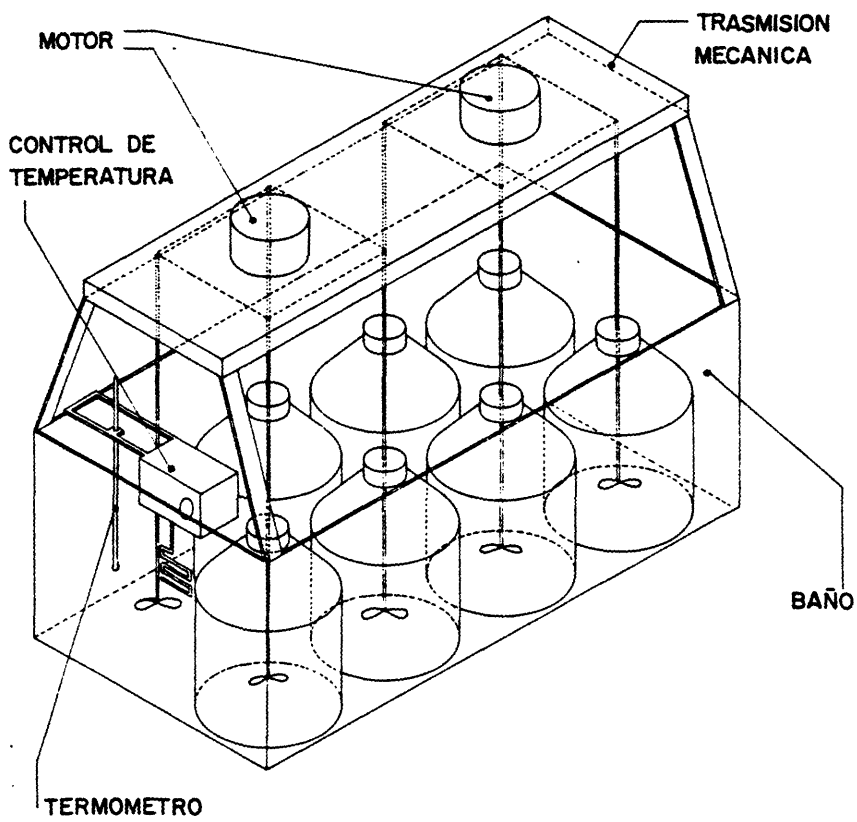


Figura 5.1 - Experimentos de equilibrio. Instalación experimental.

1.1. Sistema de contacto y agitación

El sistema de contacto líquido-sólido constaba de un total catorce recipientes de vidrio, cilíndricos de 1 litro de capacidad, perfectamente agitados.

Todos ellos estaban provistos de un cierre hermético de agitación para evitar la evaporación y posible contaminación de las disoluciones, siendo el vidrio de color topacio para evitar también su posible descomposición por acción de la luz. En cada recipiente se introducía un volumen de 0.750 l. de disolución viscosa del adsorbato con la cantidad de carbón activo correspondiente.

La agitación uniforme y simultánea de los recipientes se seguía mediante cuatro sistemas de engranajes accionados cada uno de ellos por un motor eléctrico. Cada sistema de engranajes tenía simultáneamente cuatro ejes, a los que se encontraban adosados otros tantos agitadores de vidrio de 6 mm. de diámetro, con velocidad de giro de 250 r.p.m. Estos agitadores disponían de cuatro paletas de 21 mm. de diámetro, que proporcionaban una agitación adecuada. Uno de ellos se utilizaba para la agitación del baño termostático en el que se encontraban sumergidos los recipientes.

1.2. Sistemas de calefacción, refrigeración, medida y control de la temperatura

El sistema de calefacción consistía en un baño termostático de agua mantenido a la temperatura conveniente mediante una resistencia eléctrica y un termómetro de contacto conectados a un

relé electrónico modelo SBS T-01. En dicho baño se disponían convenientemente los catorce recipientes de vidrio.

El sistema de refrigeración constaba del baño termostático acabado de indicar, lleno en este caso de una mezcla de agua y -- etanol, que se hacía circular a través de una unidad termocirculadora refrigeradora modelo Lauda K2RD, provista de control de temperatura.

En ambos sistemas la uniformidad de la temperatura del baño termostático se conseguirá mediante la turbulencia proporcionada por un agitador de turbina conectado a uno de los ejes del sistema de engranajes.

Ambos sistemas, de calefacción y de refrigeración, permitían el mantenimiento de la temperatura deseada con un error inferior a $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$.

3.2. EXPERIMENTOS CINÉTICOS

La instalación que se esquematiza en la Figura 3.2, constaba de las siguientes partes:

- Sistema de contacto.
- Sistema de agitación, medida y control de la velocidad de agitación.
- Sistema de calefacción.
- Sistema de refrigeración.
- Sistema de medida y control de la temperatura.

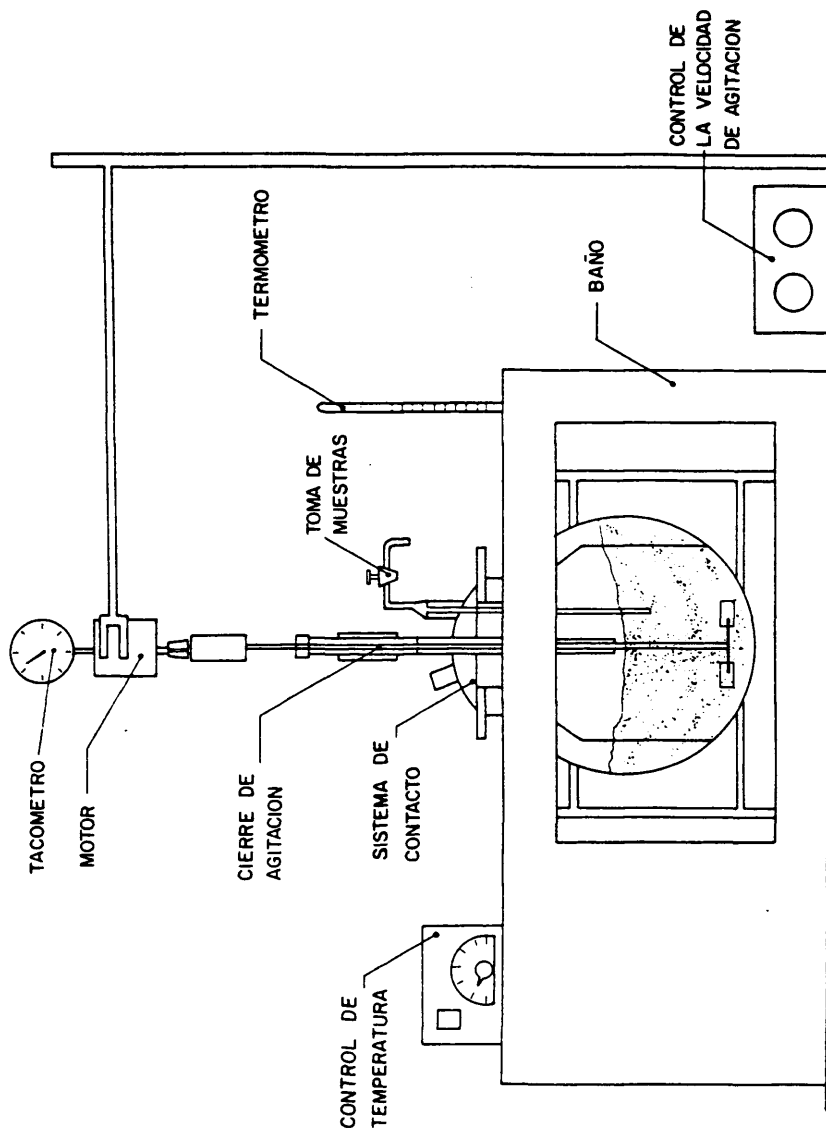


Figura 3.3 - Experimentos cinéticos. Instalación experimental

3.2.1. Sistema de contacto

Estaba constituido por un recipiente de vidrio Pyrex, de forma esférica de 5 litros de capacidad, herméticamente cerrado, con cinco bocas planas esmeriladas (Figura 3.5). En la boca central se acoplaba el sistema de agitación mediante un cierre de vidrio borosilicato consistente en dos cilindros concéntricos esmerilados y lubricados con ftalato de dibutilo, y un tubo guía de agitación. Dos de las bocas restantes se utilizaban para la toma de muestras mediante inyección de aire, utilizándose una de las dos bocas restantes para la introducción del adsorbente en el reactor. La quinta boca, que no era necesaria en este tipo de experimentos, se mantenía siempre cerrada con un tapón esmerilado.

3.2.2. Sistemas de agitación, medida y control de la velocidad de agitación

El sistema de agitación estaba constituido por un motor monofásico modelo Heidolph RZR1 de 1/2 C.V. de potencia a 220 V., provisto de un control eléctrico que permitía regular la velocidad de agitación en un intervalo de 0 a 1500 r.p.m., con un error inferior al 5%. Dicho motor accionaba un agitador de turbina de paletas de chapa de acero de 1.5 mm. de espesor, cuyas características y dimensiones se detallan en la Figura 3.4. La velocidad de agitación se medía mediante un tacómetro acoplado al motor, con un error inferior al 2.5%.

3.2.5. Sistemas de calefacción y refrigeración, medida y control de la temperatura

Estos sistemas eran similares a los utilizados en los experimentos de equilibrio, ya descritos en el apartado 3.1.5.

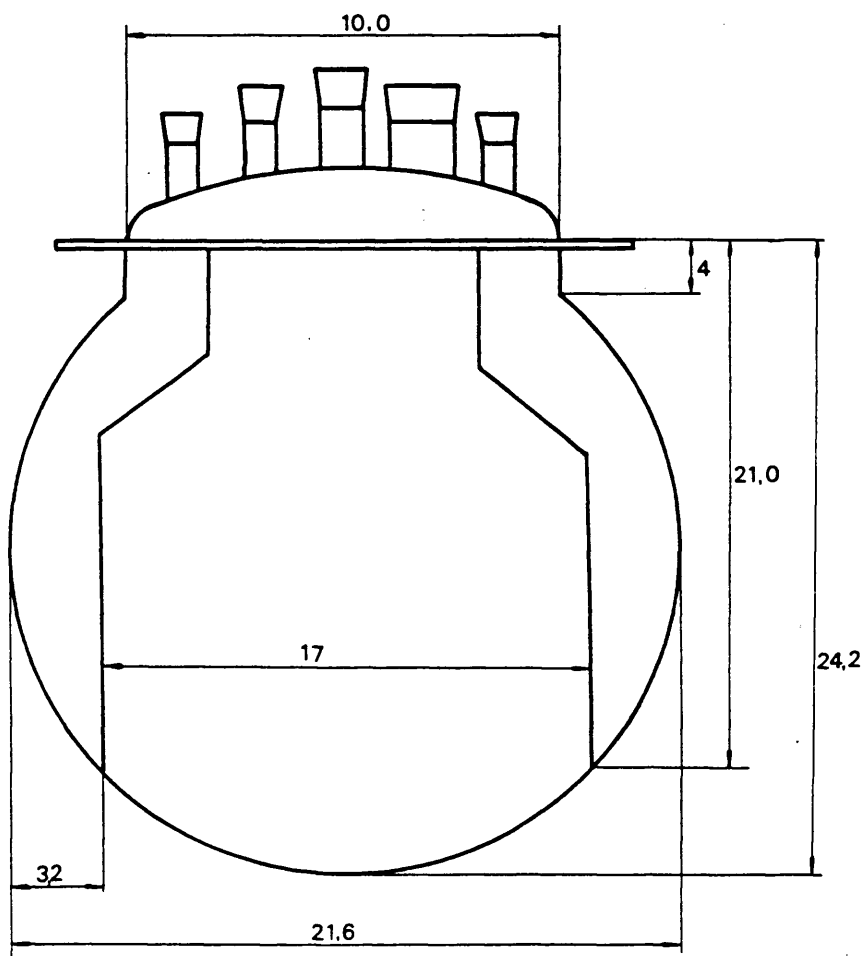


Figura 5.5 - Experimentos cinéticos. Detalle del sistema de contacto.

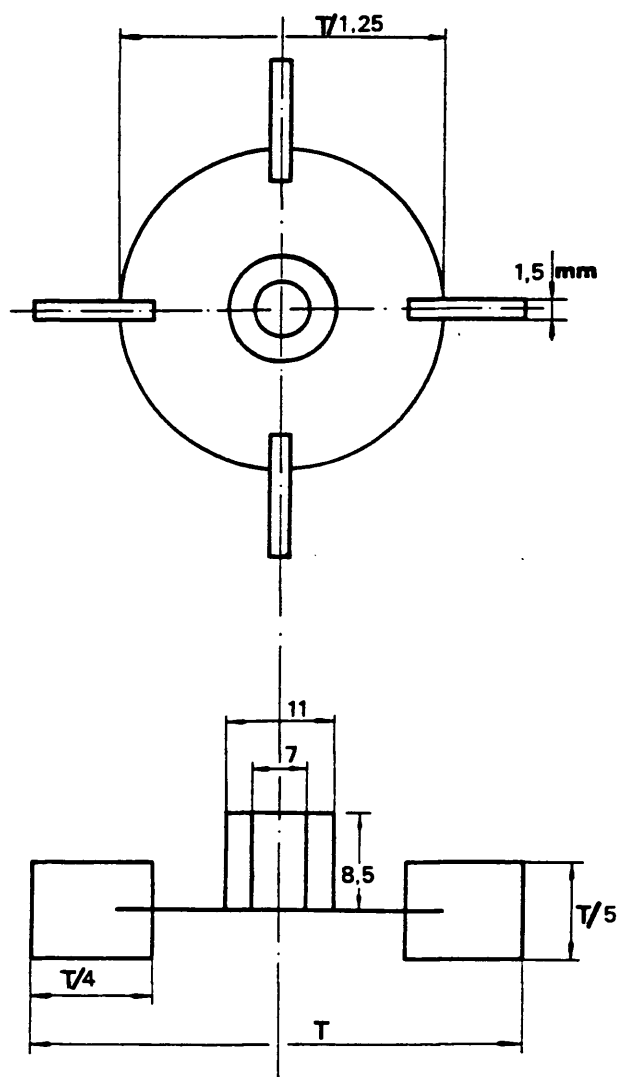


Figura 5.14 - Experimentos cinéticos. Detalle del agitador

2012

4. MATERIALES Y PROCEDIMIENTO

4.1. MATERIALES

4.1.1. Adsorbente

El adsorbente utilizado fue carbón activo granulado de la firma Merck, de 1.5 mm. de diámetro medio de partícula. Las características del mismo se detallan en el Apéndice. El adsorbente -- era sometido a un tratamiento previo, como se indica más adelante.

4.1.2. Adsorbatos

Los compuestos orgánicos utilizados como adsorbatos fueron fenol y p-nitrofenol de la casa Merck, con purezas del 99% y 97% respectivamente. Dichos compuestos se utilizaban directamente en la preparación de las disoluciones acuosas. Para los experimentos de equilibrio se trabajaba preferentemente con concentraciones inferiores a 20 mmol/l. y en los experimentos cinéticos, con con centraciones inferiores a 2 mmol/l.

4.2. PROCEDIMIENTO

Como ya se ha indicado, se realizaron dos tipos de experimentos: los encaminados a la determinación de las isothermas de equilibrio de adsorción; y los cinéticos, dirigidos a la obtención de los coeficientes de difusión interna del adsorbato en el adsorbente. A continuación se detallan los procedimientos seguidos en ambos tipos de experimentos.

4.2.1. Experimentos de equilibrio

En cada uno de los catorce matraces de la instalación correspondiente situados en el baño termostático se ponían en contacto 0.750 l. de disolución recién preparada del adsorbato correspondiente (fenol o p-nitrofenol) de concentración inicial C_0 conocida, y pesos distintos de carbón activo W , con la granulometría de origen y pretratado, determinados por pesada con una precisión de $\pm 10^{-4}$ gramos. Una vez introducidos los agitadores en los recipientes, éstos se cerraban herméticamente y se conectaban al sistema de agitación, permaneciendo así durante un período comprendido entre los 15 y 20 días, tiempo que según los experimentos previos era suficiente para alcanzar el equilibrio. A continuación se analizaban las disoluciones resultantes, tomando muestras de líquido de cada uno de los recipientes. Estas muestras se centrifugaban aproximadamente a 4000 r.p.m. durante unos 10 minutos en una centrífuga modelo ORTO, a fin de eliminar el po

sible polvo del carbón activo en suspensión y evitar así su inter-
ferencia en el análisis. Este se realizaba mediante espectrofotó-
metría UV., en un espectrofotómetro modelo Varian, Super Scan 1,
de doble haz, determinándose la concentración del adsorbato en la
disolución a partir de las medidas experimentales de absorbancia.
La correspondiente concentración de equilibrio en la fase adsorbi-
da se obtenía mediante un balance total de materia:

$$n_e W = V (C_o - C_e) \quad [4-1]$$

en donde:

- n_e : concentración de equilibrio en la fase adsorbida (mmol/g)
- W: peso de adsorbente (g)
- V: volumen de disolución fenólica (l)
- C_o : concentración inicial de adsorbato en la disolución (mmol/l)
- C_e : concentración de equilibrio en la disolución (mmol/l)

La técnica espectrofotométrica consistía fundamentalmente -
en la medida de la absorbancia de la disolución, que multiplicada
por el factor correspondiente, daba directamente el valor de la -
concentración. En aquellos casos en los que la concentración de
soluta sobrepasaba el límite por encima de la cual dejaba de cum-
plirse la ley de Lambert-Beer, la muestra se diluía conveniente-
mente antes de su análisis. Tanto los calibrados como el detalle
del método analítico se describen en el Apéndice 9.1.

4.2.2. Experimentos cinéticos

En la instalación descrita en el Apartado 3.2 se realizaron
dos tipos de experimentos diferentes, siempre con una fracción de

carbón comprendida entre 2 y 1.68 mm. de diámetro de partícula. En el primero se partía de carbón activo virgen, es decir, libre de adsorbato (concentración inicial, n , en la fase sólida, nula). En el segundo se partía de carbón activo con una determinada cantidad de adsorbato previamente adsorbida (concentración inicial, n , distinta de cero, en la fase sólida), de la forma que se indica más adelante.

En el primer tipo de experimentos se preparaban 3050 cm³. de disolución del adsorbato correspondiente y se introducían en el reactor esférico situado en el baño termostático a la temperatura de trabajo, conectando a continuación el sistema de agitación. Una vez alcanzada la temperatura deseada en el interior del reactor, se extraía del mismo una muestra inicial de 50 cm³. de la disolución, que se reservaban para determinar por análisis espectrofotométrico la concentración inicial de adsorbato. Se introducía a continuación una cantidad conocida W (g) de carbón activo previamente tratado, iniciándose en ese momento la medida del tiempo de duración del experimento.

Periódicamente se extraían muestras de 10 cm³., que se centrifugaban como en el caso de las de los experimentos de equilibrio, antes de medir su concentración en el espectrofotómetro. La duración de cada experimento era la suficiente para alcanzar un 90% del grado de aproximación al equilibrio, Z , definido del siguiente modo:

$$Z = \frac{C_0 - C}{C_0 - C_e} \quad [4-2]$$

donde C es la concentración de adsorbato en la disolución, en mmol/l para un tiempo determinado. Dicho tiempo oscilaba entre 4 y 30 horas.

En los experimentos en los que se partía de carbón con cierta concentración inicial de adsorbato, se introducían en el reac-

tor 2050 cm³. de disolución de concentración de adsorbato C₁ conocida, de la cual se extraían 50 cm³. para su análisis inicial. A continuación se introducía en el reactor una cantidad W (g) de carbón activo virgen, y se conectaba el sistema de agitación como en el caso anterior. Se mantenía el reactor en funcionamiento hasta que las variaciones en la concentración de la disolución fuesen inferiores al 1%, lo que se conseguía según los casos, entre 1 y 3 días después de haber puesto en contacto el sistema. Se analizaba entonces la concentración del adsorbato en la disolución, C₂, y se introducían 1000 cm³ más de una disolución de adsorbato de concentración C₃ conocida, a la temperatura deseada, iniciándose en este momento la medida del tiempo, tomando muestras periódicas como en el caso anterior. El experimento se daba por finalizado cuando había transcurrido un tiempo suficiente para alcanzar un 90% del equilibrio. La concentración inicial de adsorbato en la fase líquida, en este tipo de experimentos se calculaba mediante la relación:

$$C_0 = \frac{2 C_2 + C_3}{3} \quad [4-3]$$

La concentración inicial de adsorbato en la fase sólida se calculaba mediante la ecuación del balance de materia deducida de la ecuación [4-1].

$$n_0 = \frac{V}{W} (C_1 - C_2) \quad [4-4]$$

Dado el pequeño volumen de las muestras tomadas, se comprobó que no era necesaria la aplicación de correcciones al valor de n₀, debidas a la disminución del volumen total por las muestras extraídas anteriormente.

El objetivo de este segundo tipo de experimentos era obtener valores del coeficiente de difusión para diferentes concentraciones medias en la fase sólida, siendo en todos los casos la

- 70 -

diferencia de concentraciones inicial y final lo suficientemente pequeña, como para poder considerar aproximadamente constante dicho coeficiente de difusión en ese intervalo de concentraciones.

..C

5. RESULTADOS EXPERIMENTALES

5.1. ISOTERMAS DE EQUILIBRIO

Se resumen a continuación los resultados experimentales sobre el equilibrio de adsorción de los sistemas líquido-sólido estudiados. La nomenclatura utilizada en la presentación de dichos resultados es la siguiente:

- W: peso de adsorbente (g)
- V: volumen de disolución del adsorbato (l)
- C_0 : concentración inicial de adsorbato en la disolución acuosa (mmol/l).
- C: concentración de adsorbato en la disolución acuosa en un determinado momento (mmol/l).
- c_e : concentración de equilibrio del adsorbato en el líquido del interior de los poros del adsorbente (mmol/l).
- n_e : concentración de equilibrio del adsorbato en la fase adsorbida (mmol/g).
- t: tiempo de contacto (h).

Los experimentos se han numerado correlativamente con la siguiente terminología:

- EP: Experimentos previos.
- F: Experimentos de equilibrio del sistema fenol/carbón activo.
- PF: Experimentos de equilibrio del sistema p-nitrofenol/carbón activo.

PH: Experimentos de equilibrio del sistema ácido p-hidroxibenzoico/carbón activo.

Para todos estos sistemas, después de fijar los parámetros necesarios en los experimentos previos, se determinaron las correspondientes isothermas de adsorción a varias temperaturas. Estos resultados se presentan a continuación.

5.1.1. Experimentos previos

Este grupo de experimentos (en total 34) estaba encaminado a determinar las condiciones óptimas de trabajo para obtener las isothermas de adsorción de los sistemas citados. A fin de obtener datos fiables, se hacía necesario comprobar la estabilidad de los compuestos fenólicos en disolución y la influencia del pH, así como asegurar unas condiciones de partida adecuadas para el carbón activo y un tiempo de contacto líquido-sólido suficiente para alcanzar el equilibrio.

i) Estabilidad de las disoluciones

Se realizaron diez experimentos (EP-1 a EP-10) sin adsorbente, a fin de comprobar la estabilidad de las disoluciones fenólicas en las condiciones de operación, y asegurar así la fiabilidad de los experimentos posteriores y del tratamiento de las muestras de los mismos. Cinco experimentos se realizaron a 25°C y otros cinco a 40°C, abarcando un amplio intervalo de concentraciones de fenol.

Las condiciones de operación, junto con los resultados obtenidos se resumen en las Tablas 5.1 y 5.2.

ii) Pretratamiento del carbón activo

De acuerdo con las indicaciones de la bibliografía, se realizaron seis experimentos (EP-11 a EP-16) con objeto de comparar la capacidad de adsorción del carbón activo sometido a dos tratamientos previos diferentes, y determinar cuál de ellos conducía a una mejor reproducibilidad de los experimentos, así como la posible variación en la capacidad de adsorción del carbón activo.

Los dos tratamientos previos probados fueron los siguientes:

- a) - Ebullición con ClH 0.1 N durante 10 minutos.
 - Lavado repetido con agua destilada.
 - Ebullición en agua destilada durante 15 minutos.
 - Secado en estufa a 110°C durante al menos 48 horas.
 - Almacenamiento en desecador a vacío.
 - Ebullición en agua destilada previamente a su adición en las disoluciones fenólicas.

- b) - Secado en estufa a 110°C durante al menos 48 horas.
 - Almacenamiento en desecador a vacío.
 - Ebullición en agua destilada durante 10 minutos -
previamente a su introducción en las disoluciones fenólicas.

En la Tabla 5.3 se resumen las condiciones de operación, así como los resultados obtenidos.

iii) Influencia del pH

Se realizaron seis experimentos (EP-17 a EP-22) para poner de manifiesto la influencia que sobre la capacidad de adsorción ejerce el pH de la disolución y determinar así el intervalo

de valores más conveniente de esta variable. El pH se varió añadiendo a la disolución cantidades determinadas de ClH y NaOH

En la tabla 5.4 se resumen las condiciones de operación así como los resultados obtenidos.

iv) Tiempo de equilibrio

Para determinar el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio en cada uno de los sistemas estudiados se realizaron un total de doce experimentos (EP-23 a EP-34), seis de ellos correspondientes al sistema fenol/carbón activo (a temperaturas de 25, 10 y 1°C) y los otros seis al sistema p-nitrofenol/carbón activo (a temperaturas de 40, 25 y 10°C). Las condiciones de operación y resultados experimentales se encuentran resumidos en las Tablas 5.5 a 5.10.

5.1.2. Sistema fenol/carbón activo

Se realizaron un total de 62 experimentos para la determinación de las isotermas de adsorción de fenol en carbón activo a 3 temperaturas: 25°C (experimentos F-1 a F-26), 10°C (experimentos F-27 a F-46) y 1°C (experimentos F-47 a F-62). En dichos experimentos se variaba tanto la concentración inicial de adsorbato, C_0 , como el peso de carbón activo utilizado, W, permaneciendo invariable el volumen de disolución V. Se realizaron también 18 experimentos a 40°C, que no condujeron a la obtención de la correspondiente isoterma de equilibrio, dada la gran dispersión de los puntos experimentales obtenidos.

Las condiciones experimentales y los resultados obtenidos se encuentran detallados en las Tablas 5.11 a 5.14.

5.1.3. Sistema p-nitro fenol/carbón activo

De forma análoga se realizaron un total de 60 experimentos para la determinación de las isothermas de adsorción del p-nitro--fenol en carbón activo a 40°C (experimentos PF-1 a PF-20), 25°C (experimentos PF-21 a PF-45) y 10°C (experimentos PF-46 a PF-60).

Las condiciones experimentales y los resultados obtenidos se encuentran resumidos en las Tablas 5.15 a 5.17.

5.1.4. Sistema ácido p-hidroxibenzoico/carbón activo

Así mismo se realizaron un total de 23 experimentos (PH-1 a PH-23) para la determinación de la isoterma de ácido p-hidroxibenzoico en carbón activo a 25°C, variándose como en los casos anteriores, tanto la concentración inicial de ácido p-hidroxibenzoico como el peso de adsorbente utilizado. Las condiciones de operación y los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 5.18.

5.2. ESTUDIO CINETICO

Se resumen a continuación los resultados obtenidos en los experimentos cinéticos con los sistemas líquido-sólido estudiados. La nomenclatura utilizada en la presentación de los mismos es coincidente con la utilizada en el caso del equilibrio, y a la

que se añaden:

N : velocidad de agitación (r.p.m.)

C_0 : concentración inicial de adsorbato en la fase líquida del interior de los poros del adsorbente (mmol/l)

Z : grado de aproximación al equilibrio, definido como:

$$Z = \frac{C_0 - C}{C_0 - C_e} \quad [5-1]$$

En cada experimento cinético se determinó la concentración -- del soluto en la fase líquida en función del tiempo, tabulándose los resultados en forma de concentración C (mmol/l) y de grado de aproximación al equilibrio, Z.

Los experimentos se han numerado correlativamente con la siguiente terminología:

IF : Experimentos cinéticos para el estudio de la influencia de las distintas variables con el sistema fenol/carbón activo.

IPF: Experimentos cinéticos para el estudio de la influencia de las distintas variables con el sistema p-nitrofenol/carbón activo.

CF : Experimentos cinéticos con el sistema fenol/carbón activo.

CPF: Experimentos cinéticos con el sistema p-nitrofenol/carbón activo.

5.2.1. Sistema fenol/carbón activo

i) Influencia de las distintas variables

- Reproducibilidad de experimentos

Se realizaron dos experimentos (IF-1 e IF-2) a fin de comprobar dicha reproducibilidad, asegurando así la fiabilidad de experimentos posteriores.

Los resultados obtenidos, junto con las condiciones de operación, se resumen en las Tablas 5.19 y 5.20.

- Velocidad de agitación

Para estudiar la influencia de la velocidad de agitación sobre la velocidad de adsorción se realizaron tres experimentos a 25°C (IF-1, IF-3 e IF-4), variando ésta entre 300 y 500 r.p.m., que se resumen junto con sus condiciones de operación en las tablas 5.19, 5.21 y 5.22.

- Cantidad de adsorbente

Se realizaron cuatro experimentos, a 25°C (IF-1 e IF-5 a IF-7), partiendo de la misma concentración inicial de adsorbato y variando la cantidad de carbón activo utilizado (W), a fin de determinar su influencia sobre la velocidad de adsorción. Estos experimentos, junto con sus condiciones de operación, se resumen en las Tablas 5.23 a 5.25.

- Concentración inicial de adsorbato (cantidad de adsorbente constante)

Se realizaron cuatro experimentos a 25°C, utilizándose en todos ellos la misma cantidad de adsorbente, variando únicamente la concentración inicial de adsorbato.

to (C_0), a fin de estudiar la influencia de esta última sobre la velocidad de adsorción. Estos experimentos, junto con sus condiciones de operación se resumen en las Tablas 5.26 a 5.28.

- Concentración inicial de adsorbato (concentración de equilibrio constante)

Se realizaron cuatro experimentos a 25°C, variándose tanto la concentración inicial de adsorbato (C_0) como la cantidad de adsorbente (W), llegándose en todos los casos a la misma concentración de equilibrio, a fin de estudiar la influencia de ambas variables en esta última condición. Estos experimentos, junto con sus condiciones de operación, se resumen en las Tablas 5.29 a 5.31.

- Diámetro de partícula

Se realizaron tres experimentos a 25°C, variando únicamente el diámetro medio de partícula, cuyos valores fueron 1.83, 1.54 y 1.30 mm., a fin de estudiar su influencia sobre la velocidad de adsorción. Estos experimentos, junto con sus condiciones de operación, se resumen en las Tablas 5.32 y 5.33.

ii) Curvas cinéticas

Se realizaron un total de 37 experimentos para la determinación de dichas curvas cinéticas a 25°C (experimentos CF-1 a CF-12), 10° C (experimentos CF-13 a CF-24) y 1°C (experimentos CF-25 a CF-37). En ellos se variaba tanto la concentración inicial de adsorbato en la disolución como el peso de adsorbente. En algunos de ellos se partió de adsorbente con una cierta cantidad de fenol ya adsorbido ($C_0 \neq 0$), mientras que en los restantes, el

adsorbente estaba virgen inicialmente ($c_0 = 0$), tal como se explicó detalladamente en el apartado 4.2.2. Las condiciones experimentales y los resultados obtenidos se encuentran detallados en las Tablas 5.34 a 5.70.

5.2.2. Sistema p-nitrofenol/carbón activo

i) Influencia de las distintas variables

- Reproducibilidad de los experimentos

Se realizaron dos experimentos a 25°C (IPF-1 e IPF-2) a fin de comprobar dicha reproducibilidad, asegurando así la fiabilidad de experimentos posteriores.

Los resultados obtenidos, junto con las condiciones de operación, se resumen en las Tablas 5.71 y 5.72.

- Velocidad de agitación

Para estudiar la influencia de la velocidad de agitación (N) sobre la velocidad de adsorción se realizaron tres experimentos a 25°C (IPF-1, IPF-3 e IPF-4), variando ésta entre 300 y 500 r.p.m., que se resumen junto con sus condiciones de operación en las Tablas 5.73 y 5.74.

- Cantidad de adsorbente

Se realizaron cuatro experimentos a 25°C (IPF-1 e IPF-5 a IPF-7), partiendo de la misma concentración inicial de adsorbato y variando la cantidad de carbón activo -

utilizado (W), a fin de determinar su influencia sobre la velocidad de adsorción. Estos experimentos junto -- con sus condiciones de operación se resumen en las Tablas 5.75 a 5.77.

- Concentración inicial de adsorbato (cantidad de adsorbente constante)

Se realizaron cuatro experimentos a 25°C (IPF-1 e IPF-8 a IPF-10), utilizándose en todos ellos la misma cantidad de adsorbente, variando únicamente la concentración inicial de adsorbato (C_0), a fin de estudiar la influencia de esta última sobre la velocidad de adsorción. Estos experimentos, junto con sus condiciones de operación, se resumen en las Tablas 5.78 a 5.80.

- Concentración inicial de adsorbato (concentración de -- equilibrio constante)

Se realizaron cuatro experimentos a 25°C, variándose -- tanto la concentración inicial de adsorbato (C_0) como la cantidad de adsorbente (W), llegándose en todos los casos a la misma concentración de equilibrio, a fin de estudiar la influencia de ambas variables en esta última condición. Estos experimentos, junto con sus condiciones de operación, se resumen en las Tablas 5.81 a -- 5.83.

- Diámetro de partícula

Se realizaron tres experimentos a 25°C, variando en -- ellos únicamente el diámetro medio de partícula, cuyos valores fueron nuevamente 1.83, 1.54 y 1.50 mm., a fin de estudiar su influencia sobre la velocidad de adsorción. Estos experimentos, junto con sus condiciones de

operación, se resumen en las Tablas 5.84 y 5.85.

ii) Curvas cinéticas

Se realizaron un total de 37 experimentos para la determinación de dichas curvas cinéticas a 40°C (experimentos CPF-1 a CPF-14), 25°C (experimentos CPF-15 a CPF-23) y 10°C (experimentos CPF-37). En ellos se variaba tanto la concentración inicial de adsorbato en la disolución como el peso de adsorbente.

También en este caso, como en el del fenol, algunos ex-perimentos se realizaron partiendo del adsorbente con una cierta cantidad de p-nitrofenol adsorbida ($c_0 \neq 0$), mientras que en los restantes se partía de adsorbente virgen inicialmente ($c_0 = 0$).

Las condiciones experimentales y los resultados obteni-dos se encuentran detallados en las Tablas 5.86 a 5.122.

TABLA 5.1

Experimentos sin adsorbente a 25°C. (Estabilidad de las disoluciones acuosas de fenol). (V=0.75 l.).

t (hr)	C (mmol/l)				
	Sin asitar EP-1	Sin asitar EP-2	Hermetico EP-3	Sin asitar EP-4	Hermetico EP-5
0	11.361	3.999	3.999	0.847	0.847
24	11.373	3.992	3.929	0.845	0.851
48	11.346	4.012	3.957	0.845	0.849
148	11.401	4.006	3.936	0.847	0.849
192	11.373	3.999	3.943	0.847	0.851
216	11.373	4.012	3.971	0.847	0.849
312	11.456	4.054	3.985	0.849	0.852

TABLA 5.2

Experimentos sin adsorbente a 40°C. (Estabilidad de las disoluciones acuosas de fenol). (V=0.75 l.).

t (hr)	C (mmol/l)				
	Sin asitar EP-1	Sin asitar EP-2	Hermetico EP-3	Sin asitar EP-4	Hermetico EP-5
0	11.361	3.999	3.999	0.847	0.847
24	11.360	3.964	3.984	0.849	0.848
48	11.373	3.978	3.986	0.855	0.849
148	11.360	3.964	3.986	0.854	0.848
192	11.346	3.971	3.989	0.858	0.847
216	11.360	3.971	3.987	0.855	0.849
312	11.401	3.999	3.989	0.861	0.854

TABLA 5.3

*Experimentos de tratamiento previo del carbón activo.
(Influencia del tipo de tratamiento sobre su capacidad
de adsorción). (U=0.75 l; T=25°C).*

Carbón tratado con ClH 0.1 N, lavado, secado a 110°C,
y hervido en asua destilada.

Co = 14.820 mmol/l pH (inicial) = 6.8

Exp.	W (gr.)	c (mmol/l)	n (mmol/s)	pH (final)
EP-11	10.139	0.478	1.061	4.4
EP-12	10.132	0.492	1.061	4.4
EP-13	10.135	0.480	1.061	4.3

Carbón sin tratar con ClH 0.1 N, secado a 110°C, y her-
vido en asua destilada.

Co = 14.820 mmol/l pH (inicial) = 6.8

Exp.	W (gr.)	c (mmol/l)	n (mmol/s)	pH (final)
EP-14	10.152	0.153	1.086	6.7
EP-15	10.134	0.159	1.083	6.7
EP-16	10.124	0.157	1.085	6.6

TABLA 5.4

*Influencia del pH en el grado de adsorción.
(U=0.75 l.; T=25°C).*

Co = 14.453 mmol/l				
Exp.	W (g.)	c (mmol/l)	n (mmol/g)	pH
EP-17	10.125	0.554	1.030	1.5
EP-18	10.119	0.495	1.035	1.9
EP-19	10.127	0.157	1.059	5.0
EP-20	10.129	0.135	1.060	7.8
EP-21	10.135	0.137	1.059	8.2
EP-22	10.124	0.710	1.018	11.3

TABLA 5.5

Tendencia al equilibrio del sistema fenol/carbón activo a 25°C. (V=0.75 l.).

Co = 10.003 mmol/l W = 8.171 g		
Exp. EP-23	t (h)	c (mmol/l)
	0	10.003
	209	0.159
	257	0.144
	330	0.116
	339	0.123
	355	0.120

Co = 11.949 mmol/l W = 15.237 g		
Exp. EP-24	t (h)	c (mmol/l)
	0	11.949
	183	0.058
	258	0.043
	307	0.038
	330	0.037
	354	0.036
	360	0.040

TABLA 5.6

Tendencia al equilibrio del sistema fenol/carbón activo a 10°C. (V=0.75 l.).

Co = 14.976 mmol/l		W = 10.995 g
Exp. EP-25	t (h)	c (mmol/l)
	0	14.976
	152	0.251
	247	0.237
	336	0.218
	384	0.206
	408	0.203
	430	0.207

Co = 15.183 mmol/l		W = 11.130 g
Exp. EP-26	t (h)	c (mmol/l)
	0	15.183
	153	0.011
	240	0.008
	264	0.006
	312	0.005
	360	0.005

TABLA 5.7

Tendencia al equilibrio del sistema fenol/carbón activo a 1°C. (V=0.75 l.).

Co = 11.671 mmol/l		W = 6.651 g
Exp. EP-27	t (h)	c (mmol/l)
	0	11.671
	261	0.595
	307	0.573
	334	0.571
	403	0.563

Co = 11.671 mmol/l		W = 8.952 g
Exp. EP-28	t (h)	c (mmol/l)
	0	11.671
	261	0.221
	307	0.212
	334	0.212
	403	0.210

TABLA 5.8

Tendencia al equilibrio del sistema p-nitrofenol/carbón activo a 40°C. (V=0.75 l.).

Co = 15.141 mmol/l		W = 6.618 s
Exp. EP-29	t (h)	c (mmol/l)
	0	15.141
	150	0.403
	240	0.372
	264	0.356
	288	0.361
	312	0.367

Co = 18.873 mmol/l		W = 8.279 s
Exp. EP-30	t (h)	c (mmol/l)
	0	18.873
	240	0.363
	336	0.346
	360	0.343
	408	0.353

TABLA 5.9

Tendencia al equilibrio del sistema p-nitrofenol/carbón activo a 25°C. (V=0.75 l.).

Co = 19.443 mmol/l		W = 9.560 s
Exp. EP-31	t (h)	c (mmol/l)
	0	19.443
	184	0.143
	208	0.141
	232	0.140
	258	0.140
	303	0.143

Co = 34.360 mmol/l		W = 8.150 s
Exp. EP-32	t (h)	c (mmol/l)
	0	34.360
	258	3.903
	282	3.861
	306	3.835
	354	3.841

TABLA 5.10

Tendencia al equilibrio del sistema p-nitrofenol/carbón activo a 10°C. (V=0.75 l.).

Co = 15.183 mmol/l		W = 9.792 g
Exp. EP-33	t (h)	c (mmol/l)
	0	15.183
	288	0.129
	336	0.129
	360	0.116
	404	0.119

Co = 14.417 mmol/l		W = 8.977 g
Exp. EP-34	t (h)	c (mmol/l)
	0	14.417
	329	1.202
	353	1.202
	402	1.202

TABLA 5.11

*Experimentos de equilibrio del sistema fenol/
carbón activo a 25°C. (V=0.75 l.).*

EXP	Co (mmol/l)	t (h)	W (g)	ce (mmol/l)	ne (mmol/g)
F- 1			14.696	0.032	0.508
F- 2			12.590	0.038	0.593
F- 3			12.747	0.040	0.586
F- 4	10.003	355	9.571	0.081	0.777
F- 5			8.171	0.120	0.907
F- 6			5.739	0.287	1.269
F- 7			3.967	0.984	1.705
F- 8			15.476	0.079	0.790
F- 9			14.038	0.091	0.870
F-10			12.460	0.141	0.978
F-11			11.566	0.165	1.052
F-12			10.662	0.216	1.138
F-13	16.392	350	9.124	0.351	1.318
F-14			8.286	0.462	1.441
F-15			7.054	0.804	1.657
F-16			5.793	1.511	1.926
F-17			3.423	5.025	2.490
F-18			10.947	0.158	1.037
F-19			10.038	0.190	1.128
F-20			9.835	0.209	1.150
F-21			9.588	0.210	1.179
F-22	15.294	360	9.474	0.230	1.192
F-23			8.131	0.404	1.373
F-24			6.404	0.912	1.684
F-25			5.052	1.834	1.998
F-26			4.445	2.370	2.180

TABLA 5.12

*Experimentos de equilibrio del sistema fenol/
carbón activo a 10°C. (V=0.75 l.).*

Exp	Co (mmol/l)	t (h)	W (g)	ce (mmol/l)	ne (mmol/g)
F-27			13.787	0.104	0.809
F-28			12.480	0.129	0.892
F-29			10.995	0.204	1.007
F-30	14.976	432	7.625	0.735	1.400
F-31			6.814	1.116	1.528
F-32			5.178	2.049	1.872
F-33			12.486	0.058	0.663
F-34			11.387	0.078	0.726
F-35			9.792	0.121	0.844
F-36	11.109	404	8.039	0.211	1.016
F-37			6.806	0.330	1.187
F-38			5.073	0.885	1.511
F-39			11.753	0.093	0.778
F-40			8.966	0.224	1.009
F-41			8.042	0.303	1.118
F-42			6.547	0.551	1.345
F-43	12.298	469	5.209	1.071	1.616
F-44			4.934	1.312	1.669
F-45			3.875	2.357	1.924
F-46			2.437	4.903	2.275

TABLA 5-13

*Experimentos de equilibrio del sistema fenol/
carbón activo a 1°C. (V=0.75l.).*

Exp	Co (mmol/l)	t (h)	W (g)	ce (mmol/l)	ne (mmol/g)
F-47			12.292	0.077	0.707
F-48			8.951	0.200	0.961
F-49			8.279	0.265	1.033
F-50			6.651	0.537	1.255
F-51	11.671	404	4.953	1.366	1.560
F-52			4.182	2.116	1.713
F-53			3.352	3.188	1.897
F-54			2.287	5.358	2.069
F-55			13.003	0.117	0.811
F-56			10.718	0.215	0.977
F-57			9.794	0.285	1.064
F-58			8.101	0.545	1.262
F-59	14.187	447	7.352	0.708	1.374
F-60			5.926	1.406	1.617
F-61			5.137	2.049	1.772
F-62			3.309	4.715	2.146

TABLA 5.14

*Experimentos de equilibrio del sistema fenol/
carbón activo a 40°C. (V=0.75 l.).*

Exp	Co (mmol/l)	t (h)	W (g)	ce (mmol/l)	ne (mmol/g)
F-63			15.246	0.033	0.586
F-64			11.552	0.059	0.771
F-65			8.097	0.162	1.091
F-66	11.948	360	10.216	0.181	0.863
F-67			6.703	0.433	1.288
F-68			5.068	1.048	1.612
F-69			3.574	1.966	2.094
F-70			17.522	0.035	0.585
F-71			14.615	0.038	0.701
F-72			12.710	0.073	0.804
F-73			9.942	0.101	1.026
F-74			13.886	0.110	0.734
F-75	13.712	445	11.048	0.112	0.923
F-76			9.279	0.124	1.098
F-77			7.155	0.279	1.408
F-78			5.947	0.559	1.658
F-79			4.548	2.332	1.876
F-80			3.223	3.973	2.265

TABLA 5.15

*Experimentos de equilibrio del sistema
p-nitrofenol/carbón activo a 40°C.
(U=0.75 l.).*

EXP	Co (mmol/l)	t (h)	W (g)	ce (mmol/l)	ne (mmol/g)
PF- 1			15.758	0.011	0.720
PF- 2			13.554	0.018	0.836
PF- 3			12.367	0.027	0.916
PF- 4			10.371	0.061	1.091
PF- 5			8.960	0.095	1.259
PF- 6	15.140	288	7.911	0.148	1.421
PF- 7			6.618	0.375	1.673
PF- 8			4.825	1.295	2.151
PF- 9			4.300	1.950	2.300
PF-10			3.088	4.161	2.666
PF-11			14.898	0.033	0.948
PF-12			13.711	0.045	1.029
PF-13			11.441	0.092	1.231
PF-14			10.533	0.129	1.334
PF-15			9.206	0.208	1.520
PF-16	18.872	408	8.279	0.353	1.677
PF-17			6.728	0.789	2.015
PF-18			5.665	1.511	2.298
PF-19			4.279	3.491	2.695
PF-20			3.409	5.554	2.930

TABLA 5.16

*Experimentos de equilibrio del sistema
p-nitrofenol/carbón activo a 25°C.
(U=0.75 l.).*

Exp	C ₀ (mmol/l)	t (h)	W (g)	c _e (mmol/l)	n _e (mmol/g)
PF-21			15.578	0.004	0.580
PF-22			14.043	0.004	0.644
PF-23			12.526	0.005	0.721
PF-24			10.066	0.014	0.897
PF-25	12.063	305	7.043	0.060	1.278
PF-26			6.297	0.091	1.425
PF-27			5.298	0.196	1.679
PF-28			3.814	0.811	2.214
PF-29			12.146	0.051	1.255
PF-30			10.366	0.106	1.468
PF-31			15.054	0.161	1.514
PF-32			13.973	0.200	1.629
PF-33			7.974	0.383	1.891
PF-34	30.552	380	9.369	1.131	2.355
PF-35			6.293	1.166	2.334
PF-36			8.606	1.712	2.513
PF-37			5.100	2.787	2.721
PF-38			7.319	3.135	2.809
PF-39			11.823	0.063	1.261
PF-40			11.217	0.066	1.328
PF-41			9.560	0.141	1.553
PF-42	19.942	327	7.693	0.398	1.905
PF-43			6.535	0.863	2.189
PF-44			5.474	1.717	2.496
PF-45			4.588	3.043	2.762

TABLA 5.17

*Experimentos de equilibrio del sistema
p-nitrofenol/carbón activo a 10°C.
(V=0.75 l.).*

Exp	Co (mmol/l)	t (h)	W (g)	ce (mmol/l)	ne (mmol/g)
PF-46			12.251	0.010	0.928
PF-47			6.442	0.138	1.751
PF-48	15.183	360	5.521	0.333	2.017
PF-49			4.462	0.886	2.402
PF-50			8.472	0.167	1.806
PF-51			7.815	0.218	1.953
PF-52			6.556	0.554	2.290
PF-53	20.576	450	5.408	1.262	2.678
PF-54			4.591	2.311	2.983
PF-55			3.502	4.638	3.412
PF-56			14.638	0.003	0.738
PF-57			9.391	0.024	1.149
PF-58	14.417	401	6.556	0.121	1.635
PF-59			5.966	0.194	1.787
PF-60			4.048	1.137	2.460

TABLA 5.18

*Experimentos de equilibrio del sistema ácido
p-hidroxibenzoico/carbón activo a 25°C.
(V=0.75 l.).*

Exp	Co (mmol/l)	t (h)	W (g)	ce (mmol/l)	ne (mmol/g)
PH- 1	13.522	302	12.062	0.074	0.836
PH- 2			7.969	0.273	1.246
PH- 3			5.847	0.794	1.632
PH- 4	15.475	357	11.985	0.098	0.962
PH- 5			10.895	0.154	1.054
PH- 6			8.415	0.417	1.342
PH- 7			7.221	0.776	1.544
PH- 8			6.914	0.837	1.587
PH- 9			5.332	2.362	1.844
PH-10			3.899	4.379	2.133
PH-11	11.672	286	11.584	0.036	0.753
PH-12			8.810	0.154	0.980
PH-13			7.082	0.305	1.203
PH-14			6.289	0.467	1.336
PH-15			5.330	0.934	1.510
PH-16			3.599	2.418	1.928
PH-17	9.695	290	11.476	0.031	0.631
PH-18			10.375	0.040	0.697
PH-19			8.919	0.057	0.810
PH-20			7.398	0.148	0.967
PH-21			5.873	0.273	1.203
PH-22			5.003	0.523	1.374
PH-23			3.882	1.092	1.661

TABLA 5-19

*Reproducibilidad de los experimentos.
Experimento cinético IF-1.
Sistema fenol/carbón activo a 25°C.*

N(r.p.m.)= 400 C0(mmol/l)= 1.045
V(l)= 3.000 c0(mmol/l)= 0.000
W(s)= 9.525 ce(mmol/l)= 0.014

t (min)	C (mmol/l)	Z
0	1.045	0.000
10	0.740	0.295
20	0.595	0.437
30	0.493	0.535
40	0.428	0.598
60	0.338	0.686
80	0.278	0.744
100	0.237	0.783
120	0.194	0.826
150	0.164	0.855
180	0.148	0.870
210	0.132	0.885
244	0.117	0.900
300	0.104	0.913
360	0.087	0.929
420	0.079	0.937
480	0.068	0.948

TABLA 5-20

*Reproducibilidad de los experimentos.
Experimento cinético IF-2.
Sistema fenol/carbón activo a 25°C.*

N(r.p.m.)= 400 C0(mmol/l)= 1.044
V(l)= 3.000 co(mmol/l)= 0.000
W(s)= 9.530 ce(mmol/l)= 0.014

t (min)	C (mmol/l)	Z
0	1.044	0.000
10	0.748	0.287
20	0.593	0.438
30	0.495	0.533
40	0.430	0.596
60	0.337	0.687
80	0.279	0.743
100	0.235	0.785
120	0.192	0.828
150	0.162	0.856
180	0.147	0.871
210	0.130	0.887
242	0.117	0.900
300	0.100	0.917
360	0.086	0.930
420	0.077	0.939
480	0.066	0.949

TABLA 5.21

*Influencia de la velocidad de agitación.
Experimento cinético IF-3.
Sistema fenol/carbón activo a 25°C.*

$N(\text{r.p.m.}) = 300$ $C_0(\text{mmol/l}) = 1.050$
 $V(\text{l}) = 3.000$ $c_0(\text{mmol/l}) = 0.000$
 $W(\text{s}) = 9.523$ $c_e(\text{mmol/l}) = 0.014$

t (min)	C (mmol/l)	Z
0	1.050	0.000
10	0.758	0.282
20	0.608	0.426
30	0.509	0.522
40	0.439	0.590
60	0.345	0.680
80	0.289	0.734
100	0.242	0.780
120	0.210	0.811
150	0.177	0.843
180	0.153	0.865
210	0.136	0.882
240	0.122	0.896
300	0.102	0.915
360	0.089	0.928
420	0.080	0.936
450	0.074	0.942

TABLA 5.22

*Influencia de la velocidad de agitación.
Experimento cinético IF-4.
Sistema fenol/carbón activo a 25°C.*

$\underline{N(\text{r.p.m.}) = 500}$ $\text{C}_0(\text{mmol/l}) = 1.050$
 $\underline{V(\text{l}) = 3.000}$ $\text{c}_0(\text{mmol/l}) = 0.000$
 $\underline{W(\text{g}) = 9.654}$ $\text{c}_e(\text{mmol/l}) = 0.014$

t (min)	C (mmol/l)	Z
0	1.050	0.000
10	0.741	0.298
20	0.584	0.450
30	0.487	0.543
40	0.423	0.605
60	0.330	0.694
80	0.275	0.748
100	0.232	0.789
120	0.201	0.819
150	0.170	0.849
180	0.149	0.870
210	0.133	0.885
240	0.122	0.895
300	0.102	0.914
360	0.090	0.926
420	0.083	0.933
450	0.079	0.937

TABLA 5.23

*Influencia de la cantidad de adsorbente.
Experimento cinético IF-5.
Sistema fenol/carbón activo a 25°C.*

N(r.p.m.)= 400 C₀(mmol/l)= 1.040
V(l)= 3.000 c₀(mmol/l)= 0.000
W(g)= 4.914 c_e(mmol/l)= 0.043

t (min)	C (mmol/l)	Z
0	1.040	0.000
10	0.873	0.167
20	0.777	0.264
30	0.709	0.332
40	0.655	0.386
60	0.575	0.466
80	0.516	0.525
100	0.471	0.571
120	0.439	0.603
150	0.398	0.644
180	0.360	0.681
210	0.340	0.702
240	0.319	0.723
300	0.284	0.758
380	0.254	0.788
420	0.242	0.800
480	0.223	0.819
530	0.212	0.830

TABLA 5.24

*Influencia de la cantidad de adsorbente.
Experimento cinético IF-6.
Sistema fenol/carbón activo a 25°C.*

$N(\text{r.p.m.}) = 400$ $C_0(\text{mmol/l}) = 1.038$
 $V(\text{l}) = 3.000$ $c_0(\text{mmol/l}) = 0.000$
 $W(\text{g}) = 6.391$ $c_e(\text{mmol/l}) = 0.027$

t (min)	C (mmol/l)	Z
0	1.038	0.000
10	0.829	0.206
20	0.708	0.327
30	0.628	0.405
40	0.569	0.464
60	0.486	0.545
80	0.422	0.609
100	0.376	0.654
120	0.341	0.689
150	0.300	0.729
180	0.272	0.757
210	0.249	0.779
240	0.229	0.800
300	0.199	0.829
380	0.174	0.854
420	0.160	0.868
480	0.149	0.879
540	0.140	0.887

TABLA 5.25

*Influencia de la cantidad de adsorbente.
Experimento cinético IF-7.
Sistema fenol/carbón activo a 25°C.*

$N(\text{r.p.m.}) = 400$ $C_0(\text{mmol/l}) = 1.047$
 $V(\text{l}) = 3.000$ $c_0(\text{mmol/l}) = 0.000$
 $W(\text{g}) = 13.698$ $c_e(\text{mmol/l}) = 0.008$

t (min)	C (mmol/l)	Z
0	1.047	0.000
10	0.652	0.380
20	0.471	0.554
30	0.368	0.654
40	0.307	0.712
60	0.218	0.798
80	0.171	0.843
100	0.145	0.868
120	0.122	0.890
150	0.100	0.911
180	0.091	0.920
210	0.083	0.928
240	0.065	0.945
300	0.062	0.948
360	0.054	0.956
420	0.045	0.964
480	0.048	0.962
505	0.044	0.965

TABLA 5-26

*Influencia de la concentración inicial de adsorbato, cantidad de adsorbente constante.
Experimento cinético IF-6.
Sistema fenol/carbón activo a 25°C.*

$N(\text{r.p.m.}) = 400$ $C_0(\text{mmol/l}) = 0.601$
 $V(\text{l}) = 3.000$ $c_0(\text{mmol/l}) = 0.000$
 $W(\text{g}) = 9.564$ $c_e(\text{mmol/l}) = 0.006$

t (min)	C (mmol/l)	Z
0	0.601	0.000
10	0.418	0.307
20	0.321	0.471
30	0.258	0.577
40	0.217	0.646
60	0.162	0.739
80	0.127	0.796
100	0.104	0.835
120	0.090	0.859
150	0.074	0.885
180	0.064	0.903
210	0.056	0.916
240	0.048	0.930
300	0.041	0.941
360	0.036	0.949
420	0.032	0.957

TABLA 5.27

*Influencia de la concentración inicial de adsorbato, cantidad de adsorbente constante.
Experimento cinético IF-9.
Sistema fenol/carbón activo a 25°C.*

$N(\text{r.p.m.}) = 400$ $C_0(\text{mmol/l}) = 0.808$
 $V(\text{l}) = 3.000$ $c_0(\text{mmol/l}) = 0.000$
 $W(\text{g}) = 9.549$ $c_e(\text{mmol/l}) = 0.010$

t (min)	C (mmol/l)	Z
0	0.808	0.000
10	0.568	0.300
20	0.445	0.454
30	0.363	0.557
40	0.306	0.628
60	0.237	0.714
80	0.192	0.771
100	0.159	0.813
120	0.138	0.839
150	0.116	0.866
180	0.097	0.890
210	0.084	0.906
240	0.076	0.917
300	0.065	0.930
360	0.055	0.943
420	0.050	0.949
450	0.046	0.953

TABLA 5.28

*Influencia de la concentración inicial de adsorbato, cantidad de adsorbente constante.
Experimento cinético IF-10.
Sistema fenol/carbón activo a 25°C.*

$N(\text{r.p.m.}) = 400$ $C_0(\text{mmol/l}) = 1.443$
 $V(\text{l}) = 3.000$ $c_0(\text{mmol/l}) = 0.000$
 $W(\text{g}) = 9.542$ $c_e(\text{mmol/l}) = 0.024$

t (min)	C (mmol/l)	Z
0	1.443	0.000
10	1.032	0.289
20	0.842	0.423
30	0.720	0.509
40	0.628	0.574
60	0.511	0.656
80	0.424	0.717
100	0.368	0.757
120	0.326	0.786
150	0.285	0.816
180	0.249	0.841
210	0.224	0.858
240	0.204	0.872
300	0.173	0.894
350	0.162	0.902
420	0.142	0.916
470	0.134	0.922
540	0.124	0.929

TABLA 5.29

*Influencia de la concentración inicial de adsorbato, concentración de equilibrio constante.
Experimento cinético IF-11.
Sistema fenol/carbón activo a 25°C.*

$N(\text{r.p.m.}) = 400$ $C_0(\text{mmol/l}) = 0.337$
 $V(\text{l}) = 3.000$ $c_0(\text{mmol/l}) = 0.000$
 $W(\text{g}) = 3.000$ $c_e(\text{mmol/l}) = 0.014$

t (min)	C (mmol/l)	Z
0	0.337	0.000
10	0.292	0.138
20	0.266	0.219
40	0.240	0.301
100	0.182	0.480
137	0.149	0.581
157	0.136	0.623
190	0.123	0.663
210	0.116	0.684
240	0.108	0.707
270	0.104	0.720
350	0.083	0.785
400	0.082	0.790
480	0.070	0.826
510	0.067	0.836

TABLA 5.30

Influencia de la concentración inicial de adsorbato, concentración de equilibrio constante.

*Experimento cinético IF-12,
Sistema fenol/carbón activo a 25°C.*

$N(\text{r.p.m.}) = 400$ $C_0(\text{mmol/l}) = 0.823$
 $V(\text{l}) = 3.000$ $c_0(\text{mmol/l}) = 0.000$
 $W(\text{g}) = 7.477$ $c_e(\text{mmol/l}) = 0.014$

t (min)	C (mmol/l)	Z
0	0.823	0.000
10	0.626	0.243
20	0.524	0.368
30	0.450	0.460
40	0.398	0.525
60	0.328	0.611
80	0.279	0.672
100	0.241	0.719
135	0.198	0.772
155	0.172	0.804
190	0.155	0.825
210	0.144	0.839
240	0.131	0.855
270	0.120	0.869
350	0.096	0.898
400	0.087	0.910
480	0.078	0.920
510	0.076	0.923

TABLA 5.31

Influencia de la concentración inicial de adsorbato, concentración de equilibrio constante.
Experimento cinético IF-13.
Sistema fenol/carbón activo a 25°C.

$N(\text{r.p.m.}) = 400$ $C_0(\text{mmol/l}) = 1.504$
 $V(\text{l}) = 3.000$ $c_0(\text{mmol/l}) = 0.000$
 $W(\text{g}) = 13.665$ $c_e(\text{mmol/l}) = 0.014$

t (min)	C (mmol/l)	Z
0	1.504	0.000
10	0.908	0.400
20	0.694	0.543
30	0.558	0.635
40	0.462	0.699
60	0.348	0.776
80	0.280	0.821
100	0.233	0.853
120	0.197	0.877
150	0.164	0.899
180	0.142	0.914
210	0.125	0.925
240	0.114	0.933
300	0.096	0.945
376	0.079	0.956
420	0.074	0.959
485	0.072	0.961



TABLA 5.32

*Influencia del diámetro de partícula.
Experimento cinético IF-14.
Sistema fenol/carbón activo a 25°C.
Diámetro medio de partículas 1.54 μ m.*

N(r.p.m.)= 400 CO(mmol/l)= 1.077
V(l)= 3.000 co(mmol/l)= 0.000
W(g)= 9.555 ce(mmol/l)= 0.015

t (min)	C (mmol/l)	Z
0	1.077	0.000
10	0.734	0.322
20	0.570	0.477
30	0.470	0.571
40	0.400	0.637
60	0.309	0.723
80	0.253	0.776
100	0.215	0.811
120	0.187	0.838
150	0.156	0.867
180	0.140	0.882
210	0.121	0.900
240	0.109	0.911
300	0.100	0.920
350	0.085	0.934
420	0.078	0.940
470	0.075	0.943
540	0.070	0.948

TABLA 5.33

*Influencia del diámetro de partícula.
Experimento cinético IF-15.
Sistema fenol/carbón activo a 25°C.
Diámetro medio de partícula: 1.30 μ m.*

N(r.p.m.)= 400 CO(mmol/l)= 1.050
V(l)= 3.000 co(mmol/l)= 0.000
W(g)= 9.516 ce(mmol/l)= 0.014

t (min)	C (mmol/l)	Z
0	1.050	0.000
10	0.665	0.371
20	0.490	0.540
30	0.388	0.639
40	0.317	0.707
60	0.243	0.779
80	0.191	0.829
100	0.161	0.858
120	0.138	0.880
150	0.117	0.901
180	0.102	0.915
210	0.094	0.923
240	0.077	0.939
300	0.067	0.949
360	0.057	0.958
480	0.055	0.961
505	0.051	0.964

TABLA 5.34

*Experimento cinético CF-1.
Sistema fenol/carbón activo a 25°C.*

N(r.p.m.)= 400 C₀(mmol/l)= 0.445
V(l)= 3.000 c₀(mmol/l)= 0.000
W(s)= 14.733 c_e(mmol/l)= 0.002

t (min)	C (mmol/l)	Z
0	0.445	0.000
5	0.324	0.272
10	0.249	0.443
15	0.200	0.553
20	0.162	0.639
30	0.117	0.740
40	0.089	0.804
50	0.072	0.842
60	0.059	0.872
70	0.051	0.889
80	0.043	0.908
90	0.039	0.917
102	0.036	0.924
120	0.030	0.938
140	0.027	0.944

TABLA 5.35

*Experimento cinético CF-2.
Sistema fenol/carbón activo a 25°C.*

N(r.p.m.)= 400 C₀(mmol/l)= 1.999
V(l)= 3.000 c₀(mmol/l)= 0.000
W(g)= 11.331 c_e(mmol/l)= 0.032

t (min)	C (mmol/l)	Z
0	1.999	0.000
10	1.435	0.286
20	1.271	0.370
30	0.933	0.542
45	0.773	0.623
60	0.661	0.680
80	0.561	0.731
100	0.485	0.769
120	0.433	0.796
150	0.382	0.821
183	0.333	0.847
210	0.293	0.867
240	0.265	0.881
276	0.245	0.891
360	0.209	0.910
420	0.188	0.920
513	0.182	0.923
595	0.166	0.932
678	0.155	0.937

TABLA 5.36

*Experimento cinético CF-3,
Sistema fenol/carbón activo a 25°C.*

N(r.p.m.)= 400 C0(mmol/l)= 2.991
V(l)= 3.000 c0(mmol/l)= 0.000
W(g)= 10.302 ce(mmol/l)= 0.090

t (min)	C (mmol/l)	Z
0	2.991	0.000
10	2.301	0.238
20	1.885	0.381
40	1.501	0.513
60	1.282	0.589
80	1.129	0.642
100	1.008	0.683
120	0.933	0.709
150	0.832	0.744
180	0.760	0.769
241	0.639	0.810
300	0.583	0.830
360	0.531	0.848
480	0.466	0.870
660	0.417	0.887
1014	0.369	0.903
1563	0.342	0.913
1738	0.339	0.914

TABLA 5.37

*Experimento cinético CF-4.
Sistema fenol/carbón activo a 25°C.*

N(r.p.m.)= 400 C₀(mmol/l)= 3.037
V(l)= 3.000 c₀(mmol/l)= 0.000
W(s)= 8.662 c_e(mmol/l)= 0.143

t (min)	C (mmol/l)	Z
0	3.037	0.000
10	2.388	0.224
20	2.119	0.317
41	1.709	0.458
65	1.512	0.526
90	1.336	0.587
120	1.183	0.640
150	1.033	0.692
181	0.947	0.722
241	0.837	0.760
302	0.758	0.787
366	0.693	0.809
437	0.652	0.824
578	0.598	0.842
1230	0.522	0.869
1487	0.509	0.873

TABLA 5.38

*Experimento cinético CF-5.
Sistema fenol/carbón activo a 25°C.*

N(r.p.m.)= 400 C0(mmol/l)= 3.051
V(l)= 3.000 co(mmol/l)= 0.000
W(g)= 12.791 ce(mmol/l)= 0.058

t (min)	C (mmol/l)	Z
0	3.051	0.000
10	2.093	0.320
20	1.721	0.444
30	1.458	0.532
45	1.205	0.616
60	1.030	0.675
90	0.842	0.738
120	0.711	0.781
150	0.623	0.811
190	0.547	0.836
240	0.484	0.857
298	0.432	0.875
404	0.383	0.891
486	0.356	0.900
570	0.335	0.907
717	0.323	0.911
766	0.321	0.912

TABLA 5.39

*Experimento cinético CF-6.
Sistema fenol/carbon activo a 25°C.*

N(r.p.m.)= 400 C0(mmol/l)= 0.430
V(l)= 3.000 c0(mmol/l)= 0.094
W(g)= 10.192 ce(mmol/l)= 0.122

t (min)	C (mmol/l)	Z
0	0.430	0.000
5	0.380	0.162
10	0.347	0.270
20	0.309	0.392
30	0.283	0.477
40	0.265	0.537
60	0.240	0.615
80	0.225	0.664
100	0.211	0.709
120	0.197	0.756
151	0.192	0.773
181	0.182	0.805
240	0.173	0.833
300	0.167	0.854
363	0.163	0.865
420	0.159	0.877
527	0.155	0.892
600	0.150	0.907

TABLA 5.40

*Experimento cinético CF-7.
Sistema fenol/carbón activo a 25°C.*

$N(\text{r.p.m.}) = 400$ $C_0(\text{mmol/l}) = 0.397$
 $V(\text{l}) = 3.000$ $c_0(\text{mmol/l}) = 0.071$
 $W(\text{g}) = 10.341$ $c_e(\text{mmol/l}) = 0.092$

t (min)	C (mmol/l)	Z
0	0.397	0.000
5	0.362	0.116
10	0.328	0.228
20	0.284	0.372
31	0.257	0.458
40	0.240	0.516
60	0.212	0.607
80	0.194	0.665
100	0.178	0.719
151	0.133	0.865
181	0.126	0.889
210	0.120	0.908
240	0.113	0.930
300	0.105	0.956
360	0.100	0.973

TABLA 5.41

*Experimento cinético CF-8.
Sistema fenol/carbón activo a 25°C.*

N(r.p.m.)= 400 C0(mmol/l)= 0.775
V(l)= 3.000 co(mmol/l)= 0.086
W(s)= 8.668 ce(mmol/l)= 0.158

t (min)	C (mmol/l)	Z
0	0.775	0.000
5	0.606	0.273
10	0.553	0.359
20	0.484	0.471
30	0.437	0.548
60	0.356	0.679
80	0.324	0.730
100	0.301	0.768
120	0.283	0.797
151	0.265	0.827
180	0.256	0.841
214	0.248	0.853
246	0.238	0.869
301	0.226	0.890
361	0.211	0.913
435	0.199	0.932
495	0.195	0.939

TABLA 5.42

*Experimento cinético CF-9.
Sistema fenol/carbon activo a 25 °C.*

N(r.p.m.)= 400 C0(mmol/l)= 0.448
V(l)= 3.000 co(mmol/l)= 0.053
W(g)= 8.186 ce(mmol/l)= 0.079

t (min)	C (mmol/l)	Z
0	0.448	0.000
5	0.380	0.186
10	0.344	0.282
20	0.297	0.410
30	0.270	0.483
40	0.243	0.555
63	0.213	0.638
83	0.188	0.704
100	0.174	0.742
123	0.161	0.777
153	0.147	0.815
180	0.140	0.834
217	0.132	0.856
261	0.119	0.891
301	0.115	0.904
361	0.113	0.907

TABLA 5.43

*Experimento cinético CF-10.
Sistema fenol/carbón activo a 25°C.*

N(r.p.m.)= 400 C0(mmol/l)= 0.584
V(l)= 3.000 co(mmol/l)= 0.256
W(g)= 9.097 ce(mmol/l)= 0.322

t (min)	C (mmol/l)	Z
0	0.584	0.000
5	0.539	0.173
10	0.516	0.260
20	0.488	0.366
30	0.469	0.439
40	0.454	0.496
60	0.433	0.577
80	0.418	0.634
100	0.408	0.672
120	0.398	0.709
150	0.388	0.747
181	0.382	0.770
210	0.376	0.795
240	0.374	0.802
301	0.364	0.840
410	0.353	0.880

TABLA 5.44

*Experimento cinético CF-11.
Sistema fenol/carbón activo a 25°C.*

N(r.p.m.)= 400 C_0 (mmol/l)= 0.701
V(l)= 0.003 c_0 (mmol/l)= 0.180
W(g)= 9.564 c_e (mmol/l)= 0.262

t (min)	C (mmol/l)	Z
0	0.701	0.000
5	0.591	0.250
10	0.553	0.338
20	0.500	0.458
30	0.462	0.544
40	0.435	0.605
63	0.399	0.688
84	0.377	0.737
100	0.360	0.776
128	0.342	0.817
150	0.333	0.839
180	0.321	0.866
246	0.301	0.911
303	0.291	0.934
360	0.279	0.962

TABLA 5.45

*Experimento cinético CF-12.
Sistema fenol/carbón activo a 25°C.*

N(r.p.m.)= 400 C0(mmol/l)= 0.802
V(l)= 3.000 co(mmol/l)= 0.112
W(s)= 9.504 ce(mmol/l)= 0.192

t (min)	C (mmol/l)	Z
0	0.802	0.000
5	0.659	0.233
10	0.602	0.327
20	0.537	0.434
30	0.491	0.509
40	0.454	0.569
60	0.407	0.647
81	0.369	0.710
100	0.347	0.745
124	0.326	0.779
154	0.307	0.810
180	0.290	0.838
210	0.279	0.857
240	0.268	0.875
313	0.248	0.907
401	0.223	0.949
470	0.215	0.961

TABLA 5.46

*Experimento cinético CF-13,
Sistema fenol/carbón activo a 10°C.*

N(r.p.m.)= 400 C₀(mmol/l)= 0.966
V(l)= 3.000 c₀(mmol/l)= 0.000
W(g)= 10.605 c_e(mmol/l)= 0.009

t (min)	C (mmol/l)	Z
0	0.966	0.000
10	0.718	0.259
20	0.582	0.401
30	0.493	0.495
40	0.424	0.567
60	0.332	0.663
80	0.270	0.727
100	0.227	0.772
120	0.196	0.805
153	0.159	0.843
180	0.138	0.866
210	0.120	0.884
240	0.106	0.898
267	0.095	0.910
305	0.086	0.919
360	0.075	0.931
428	0.065	0.941
480	0.061	0.946
513	0.057	0.950

TABLA 5.47

*Experimento cinético CF-14.
Sistema Fenol/Carbon activo a 10°C.*

N(r.p.m.)= 400 C0(mmol/l)= 0.971
V(l)= 3.000 co(mmol/l)= 0.000
W(g)= 5.352 ce(mmol/l)= 0.034

t (min)	C (mmol/l)	Z
0	0.971	0.000
10	0.837	0.142
20	0.753	0.232
30	0.691	0.298
41	0.629	0.364
60	0.562	0.436
90	0.493	0.510
121	0.428	0.579
150	0.388	0.621
180	0.349	0.663
210	0.315	0.699
240	0.301	0.714
283	0.272	0.746
360	0.233	0.787
420	0.211	0.811
480	0.194	0.828
570	0.176	0.847
660	0.157	0.868
763	0.144	0.882
1430	0.100	0.929
1680	0.090	0.940

TABLA 5.48

*Experimento cinético CF-15.
Sistema fenol/carbón activo a 10°C.*

N(r.p.m.)= 400 C₀(mmol/l)= 0.557
V(l)= 3.000 c₀(mmol/l)= 0.000
W(g)= 14.992 c_e(mmol/l)= 0.002

t (min)	C (mmol/l)	Z
0	0.557	0.000
5	0.424	0.239
10	0.362	0.351
15	0.309	0.446
20	0.263	0.530
25	0.228	0.593
30	0.198	0.647
35	0.174	0.690
40	0.154	0.725
50	0.125	0.777
60	0.100	0.823
80	0.080	0.860
100	0.058	0.898
120	0.047	0.919
151	0.036	0.939
180	0.031	0.948
215	0.028	0.954
259	0.023	0.962

TABLA 5.49

*Experimento cinético CF-16.
Sistema fenol/carbón activo a 10°C.*

N(r.p.m.)= 400 C0(mmol/l)= 2.036
V(l)= 3.000 c0(mmol/l)= 0.000
W(g)= 8.531 ce(mmol/l)= 0.067

t (min)	C (mmol/l)	Z
0	2.036	0.000
10	1.596	0.223
20	1.361	0.342
30	1.239	0.404
45	1.116	0.467
60	1.006	0.523
90	0.844	0.605
120	0.734	0.661
150	0.648	0.704
180	0.582	0.738
240	0.489	0.785
300	0.416	0.822
360	0.368	0.846
420	0.334	0.864
487	0.302	0.880
580	0.271	0.896
670	0.247	0.908
1022	0.189	0.938
1425	0.157	0.954
1980	0.133	0.966

TABLA 5.50

*Experimento cinético CF-17.
Sistema fenol/carbon activo a 10°C.*

N(r.p.m.)= 400 C0(mmol/l)= 2.123
V(l)= 3.000 co(mmol/l)= 0.000
W(g)= 6.766 ce(mmol/l)= 0.134

t (min)	C (mmol/l)	Z
0	2.123	0.000
10	1.797	0.163
20	1.619	0.253
30	1.395	0.366
45	1.306	0.410
60	1.183	0.472
90	1.016	0.556
120	0.929	0.600
150	0.845	0.642
190	0.753	0.688
230	0.689	0.720
271	0.629	0.751
328	0.569	0.781
390	0.518	0.806
492	0.465	0.833
591	0.414	0.859
660	0.384	0.874
753	0.359	0.886
1493	0.260	0.936
1731	0.238	0.947
1860	0.233	0.950

TABLA 5.51

*Experimento cinético CF-18,
Sistema fenol/carbon activo a 10°C.*

N(r.p.m.)= 400 C0(mmol/l)= 0.446
V(l)= 3.000 c0(mmol/l)= 0.046
W(g)= 9.905 ce(mmol/l)= 0.071

t (min)	C (mmol/l)	Z
0	0.446	0.000
5	0.401	0.120
10	0.372	0.198
23	0.316	0.346
30	0.282	0.438
40	0.259	0.500
60	0.222	0.598
90	0.189	0.685
100	0.184	0.698
120	0.164	0.752
150	0.123	0.861
181	0.110	0.896
220	0.099	0.924
241	0.092	0.943
307	0.080	0.975
360	0.076	0.987

TABLA 5.52

*Experimento cinético CF-19,
Sistema fenol/carbón activo a 10°C.*

N(r.p.m.)= 400 C₀(mmol/l)= 0.450
V(l)= 3.000 c₀(mmol/l)= 0.124
W(g)= 10.013 c_e(mmol/l)= 0.166

t (min)	C (mmol/l)	Z
0	0.450	0.000
5	0.418	0.113
10	0.392	0.203
20	0.362	0.309
30	0.336	0.402
40	0.320	0.455
62	0.292	0.554
81	0.271	0.628
101	0.255	0.684
120	0.242	0.730
150	0.229	0.776
180	0.218	0.813
220	0.209	0.848
268	0.194	0.899
300	0.185	0.931
361	0.176	0.964
421	0.168	0.989

TABLA 5.53

*Experimento cinético CF-20.
Sistema fenol/carbón activo a 10°C.*

N(r.p.m.)= 400 CO(mmol/l)= 0.663
V(l)= 3.000 co(mmol/l)= 0.416
W(g)= 7.728 ce(mmol/l)= 0.500

t (min)	C (mmol/l)	Z
0	0.663	0.000
5	0.627	0.220
10	0.616	0.289
20	0.597	0.402
30	0.583	0.486
40	0.573	0.551
60	0.556	0.656
80	0.545	0.725
100	0.537	0.773
120	0.524	0.850
150	0.514	0.914
189	0.501	0.991

TABLA 5.54

*Experimento cinético CF-21,
Sistema fenol/carbón activo a 10°C.*

N(r.p.m.)= 400 C0(mmol/l)= 0.510
V(l)= 3.000 c0(mmol/l)= 0.242
W(g)= 8.970 ce(mmol/l)= 0.301

t (min)	C (mmol/l)	Z
0	0.510	0.000
5	0.472	0.180
10	0.453	0.272
20	0.430	0.385
30	0.409	0.483
40	0.396	0.545
60	0.375	0.646
80	0.359	0.725
100	0.345	0.788
120	0.336	0.835
150	0.326	0.882
179	0.316	0.926
214	0.306	0.976

TABLA 5.55

*Experimento cinético DF-22.
Sistema fenol/carbon activo a 10°C.*

N(r.p.m.)= 400 C0(mmol/l)= 0.866
V(l)= 3.000 co(mmol/l)= 0.117
W(g)= 9.464 ce(mmol/l)= 0.231

t (min)	C (mmol/l)	Z
0	0.866	0.000
5	0.734	0.207
10	0.684	0.286
20	0.617	0.392
30	0.572	0.462
41	0.530	0.529
61	0.479	0.609
88	0.431	0.684
111	0.403	0.729
145	0.371	0.779
181	0.346	0.818
219	0.325	0.852
242	0.315	0.867
301	0.293	0.902
370	0.277	0.926
450	0.260	0.954

TABLA 5.56

*Experimento cinético CF-23.
Sistema fenol/carbón activo a 10°C.*

N(r.p.m.)= 400 C₀(mmol/l)= 0.397
V(l)= 0.003 c₀(mmol/l)= 0.087
W(g)= 10.064 c_e(mmol/l)= 0.116

t (min)	C (mmol/l)	Z
0	0.397	0.000
5	0.348	0.176
10	0.323	0.265
20	0.286	0.397
30	0.265	0.472
40	0.244	0.546
60	0.215	0.647
81	0.197	0.714
100	0.186	0.753
122	0.171	0.806
150	0.161	0.839
180	0.153	0.870
245	0.138	0.923
300	0.126	0.964

TABLA 5.57

*Experimento cinético CF-24.
Sistema fenol/carbón activo a 10°C.*

N(r.p.m.)= 400 C₀(mmol/l)= 0.766
V(l)= 3.000 c₀(mmol/l)= 0.212
W(g)= 9.663 c_e(mmol/l)= 0.389

t (min)	C (mmol/l)	Z
0	0.766	0.000
5	0.675	0.241
10	0.647	0.316
20	0.609	0.415
30	0.582	0.486
40	0.562	0.542
61	0.533	0.617
80	0.515	0.665
100	0.499	0.708
120	0.486	0.742
150	0.470	0.784
180	0.459	0.814
210	0.450	0.839
239	0.444	0.853
316	0.426	0.902
380	0.420	0.918
449	0.408	0.948

TABLA 5.58

*Experimento cinético CF-25.
Sistema fenol/carbón activo a 1°C.*

N(r.p.m.)= 400 C0(mmol/l)= 0.538
V(l)= 3.000 c0(mmol/l)= 0.000
W(g)= 15.904 ce(mmol/l)= 0.003

t (min)	C (mmol/l)	Z
0	0.538	0.000
5	0.424	0.213
10	0.359	0.334
16	0.300	0.445
20	0.267	0.506
30	0.208	0.616
40	0.165	0.698
50	0.136	0.752
60	0.109	0.802
76	0.086	0.845
92	0.069	0.876
109	0.056	0.900
131	0.047	0.917
150	0.038	0.934
180	0.029	0.950
210	0.023	0.963
240	0.019	0.969
275	0.019	0.970
300	0.018	0.971

TABLA 5.59

*Experimento científico CF-26.
Sistema fenol/carbón activo a 1°C.*

N(r.p.m.)= 400 C₀(mmol/l)= 1.020
V(l)= 3.000 c₀(mmol/l)= 0.000
W(g)= 10.572 c_e(mmol/l)= 0.013

t (min)	C (mmol/l)	Z
0	1.020	0.000
10	0.774	0.244
20	0.649	0.368
30	0.560	0.456
45	0.462	0.554
60	0.391	0.624
80	0.324	0.691
100	0.274	0.740
120	0.237	0.777
150	0.197	0.817
183	0.160	0.854
210	0.145	0.869
240	0.122	0.891
278	0.103	0.910
360	0.086	0.927
420	0.080	0.933
513	0.073	0.940
596	0.067	0.946
678	0.063	0.950

TABLA 5.60

*Experimento cinético CF-27.
Sistema fenol/carbón activo a 1°C.*

N(r.p.m.)= 400 C₀(mmol/l)= 1.972
V(l)= 3.000 c₀(mmol/l)= 0.000
W(g)= 9.661 c_e(mmol/l)= 0.053

t (min)	C (mmol/l)	Z
0	1.972	0.000
10	1.599	0.194
20	1.501	0.245
40	1.172	0.416
60	1.008	0.502
80	0.948	0.533
100	0.860	0.579
120	0.784	0.619
150	0.699	0.663
180	0.628	0.700
241	0.519	0.757
300	0.451	0.792
360	0.397	0.820
480	0.322	0.859
660	0.255	0.894
1011	0.193	0.927
1563	0.145	0.952
1737	0.135	0.957

TABLA 5.61

*Experimento cinético CF-28.
Sistema fenol/carbón activo a 1°C.*

N(r.p.m.)= 400 C₀(mmol/l)= 1.946
V(l)= 3.000 c₀(mmol/l)= 0.000
W(g)= 12.967 c_e(mmol/l)= 0.028

t (min)	C (mmol/l)	Z
0	1.946	0.000
10	1.479	0.243
20	1.249	0.363
30	1.073	0.454
40	0.987	0.499
60	0.809	0.592
80	0.683	0.658
100	0.589	0.707
120	0.518	0.744
153	0.430	0.790
180	0.377	0.818
210	0.332	0.841
240	0.297	0.859
300	0.246	0.886
362	0.209	0.905
430	0.176	0.923
480	0.167	0.927
530	0.152	0.935

TABLA 5.62

*Experimento cinético CF-29,
Sistema fenol/carbón activo a 1°C.*

N(r.p.m.)= 400 C₀(mmol/l)= 2.970
 V(l)= 3.000 c₀(mmol/l)= 0.000
 W(g)= 11.469 c_e(mmol/l)= 0.095

t (min)	C (mmol/l)	Z
0	2.970	0.000
9	2.433	0.186
20	2.082	0.308
30	1.983	0.343
40	1.731	0.430
60	1.501	0.511
90	1.282	0.587
120	1.129	0.640
151	0.949	0.702
170	0.883	0.725
241	0.712	0.785
300	0.615	0.819
360	0.540	0.845
425	0.487	0.863
509	0.440	0.880
620	0.403	0.892
1284	0.292	0.931
1540	0.267	0.940

TABLA 5.63

*Experimento cinético CF-30,
Sistema fenol/carbón activo a 1°C.*

N(r.p.m.)= 400 C0(mmol/l)= 1.906
V(l)= 3.000 co(mmol/l)= 0.071
W(s)= 9.937 ce(mmol/l)= 0.359

t (min)	C (mmol/l)	Z
0	1.906	0.000
11	1.655	0.162
21	1.556	0.226
31	1.435	0.304
40	1.369	0.347
61	1.271	0.411
90	1.194	0.460
132	1.052	0.552
172	0.883	0.661
261	0.756	0.743
311	0.701	0.779
380	0.651	0.811
475	0.603	0.842
620	0.560	0.870
1304	0.434	0.951
1490	0.414	0.964
1796	0.399	0.974

TABLA 5.64

*Experimento cinético CF-31.
Sistema fenol/carbón activo a 1°C.*

N(r.p.m.)= 400 C₀(mmol/l)= 0.568
V(l)= 3.000 c₀(mmol/l)= 0.053
W(s)= 8.554 c_e(mmol/l)= 0.097

t (min)	C (mmol/l)	Z
0	0.568	0.000
5	0.525	0.092
10	0.491	0.164
20	0.439	0.273
30	0.404	0.349
40	0.375	0.410
60	0.335	0.495
80	0.303	0.564
100	0.278	0.615
118	0.263	0.647
185	0.218	0.744
240	0.192	0.800
315	0.169	0.847
378	0.154	0.879
460	0.142	0.904
500	0.138	0.914

TABLA 5.65

*Experimento cinético CF-32.
Sistema fenol/carbón activo a 1°C.*

N(r.p.m.)= 400 C0(mmol/l)= 0.451
V(l)= 3.000 c0(mmol/l)= 0.031
W(g)= 7.578 ce(mmol/l)= 0.057

t (min)	C (mmol/l)	Z
0	0.451	0.000
6	0.408	0.108
10	0.386	0.163
20	0.345	0.267
33	0.311	0.353
41	0.293	0.398
60	0.263	0.477
81	0.237	0.542
121	0.201	0.632
150	0.183	0.679
180	0.168	0.718
210	0.153	0.754
240	0.144	0.779
300	0.124	0.829
360	0.109	0.868
421	0.098	0.895
475	0.092	0.911

TABLA 5.66

*Experimento cinético CF-33.
Sistema fenol/carbón activo a 1°C.*

N(r.p.m.)= 400 C0(mmol/l)= 0.543
 V(l)= 3.000 c0(mmol/l)= 0.201
 W(g)= 8.427 ce(mmol/l)= 0.276

t (min)	C (mmol/l)	Z
0	0.543	0.000
5	0.523	0.073
10	0.502	0.153
20	0.473	0.261
30	0.455	0.330
40	0.433	0.410
60	0.407	0.508
80	0.389	0.575
100	0.372	0.642
120	0.362	0.679
150	0.343	0.748
193	0.322	0.827
210	0.320	0.837
255	0.303	0.899
300	0.288	0.956

TABLA 5.67

*Experimento cinético DF-34.
Sistema fenol/carbón activo a 1°C.*

N(r.p.m.)= 400 C0(mmol/l)= 0.218
 V(l)= 3.000 co(mmol/l)= 0.146
 W(s)= 7.579 ce(mmol/l)= 0.159

t (min)	C (mmol/l)	Z
0	0.218	0.000
5	0.207	0.189
10	0.203	0.257
20	0.196	0.370
30	0.195	0.381
40	0.192	0.449
60	0.182	0.606
80	0.179	0.663
100	0.174	0.742
120	0.172	0.787
150	0.168	0.854
181	0.167	0.866
210	0.166	0.888
240	0.163	0.945

TABLA 5.68

*Experimento cinético CF-35.
Sistema fenol/carbón activo a 1°C.*

N(r.p.m.)= 400 C0(mmol/l)= 0.559
V(l)= 3.000 co(mmol/l)= 0.087
W(g)= 9.852 ce(mmol/l)= 0.137

t (min)	C (mmol/l)	Z
0	0.559	0.000
5	0.508	0.121
10	0.468	0.216
20	0.422	0.324
30	0.391	0.397
40	0.366	0.456
60	0.328	0.547
80	0.305	0.601
100	0.281	0.659
120	0.263	0.702
150	0.242	0.751
180	0.228	0.785
210	0.214	0.818
241	0.201	0.849
302	0.184	0.889
360	0.172	0.917
435	0.159	0.948
475	0.151	0.966

TABLA 5.69

*Experimento cinético CF-36.
Sistema fenol/carbon activo a 1°C.*

N(r.p.m.)= 400 C0(mmol/l)= 0.821
V(l)= 3.000 co(mmol/l)= 0.522
W(s)= 10.401 ce(mmol/l)= 0.623

t (min)	C (mmol/l)	Z
0	0.821	0.000
5	0.783	0.194
10	0.765	0.283
20	0.741	0.403
30	0.723	0.496
40	0.708	0.569
61	0.684	0.692
80	0.667	0.778
100	0.646	0.884
122	0.637	0.928
150	0.627	0.981

TABLA 5.70

*Experimento cinético CF-37.
Sistema fenol/carbón activo a 1°C.*

N(r.p.m.)= 400 C0(mmol/l)= 0.831
V(l)= 3.000 c0(mmol/l)= 0.229
W(g)= 9.745 ce(mmol/l)= 0.367

t (min)	C (mmol/l)	Z
0	0.831	0.000
5	0.752	0.169
10	0.717	0.245
20	0.667	0.354
30	0.634	0.425
40	0.603	0.492
59	0.559	0.585
80	0.532	0.645
120	0.487	0.741
152	0.461	0.797
180	0.441	0.841
222	0.416	0.893
256	0.406	0.917
325	0.400	0.930

TABLA 5.71

*Reproducibilidad de los experimentos.
Experimento cinético I/F-1
Sistema p-nitrofenol/carbón activo a 25°C.*

N(r.p.m.)= 400 C0(mmol/l)= 1.092
V(l)= 3.000 c0(mmol/l)= 0.000
W(s)= 8.441 ce(mmol/l)= 1.498E-03

t (min)	C (mmol/l)	Z
0	1.092	0.000
10	0.688	0.369
20	0.527	0.517
30	0.402	0.632
40	0.314	0.713
60	0.214	0.804
80	0.139	0.873
100	0.095	0.913
120	0.069	0.937
140	0.052	0.953
160	0.040	0.964
180	0.032	0.971
210	0.025	0.977
240	0.020	0.982
270	0.017	0.985
299	0.014	0.987
360	0.011	0.990
420	0.009	0.992
487	0.008	0.993

TABLA 5.72

*Reproducibilidad de los experimentos.
Experimento Cinético IPF-2
Sistema p-nitrofenol/carbón activo a 25°C.*

N(r.p.m.)= 400 C₀(mmol/l)= 1.082
V(l)= 3.000 c₀(mmol/l)= 0.000
W(g)= 8.539 c_e(mmol/l)= 1.431E-03

t (min)	C (mmol/l)	Z
0	1.082	0.000
10	0.676	0.375
20	0.478	0.558
30	0.362	0.665
40	0.302	0.721
60	0.186	0.829
80	0.121	0.888
100	0.088	0.919
120	0.064	0.941
140	0.049	0.955
160	0.038	0.965
180	0.030	0.973
210	0.023	0.979
240	0.019	0.983
270	0.017	0.985
300	0.014	0.987
360	0.012	0.990
420	0.010	0.991
480	0.009	0.992

TABLA 5.73

*Influencia de la velocidad de agitación.
Experimento cinético IPF-3.
Sistema p-nitrofenol /carbón activo a 25°C.*

$N(\text{r.p.m.}) = 300$ $C_0(\text{mmol/l}) = 1.108$
 $V(\text{l}) = 3.000$ $c_0(\text{mmol/l}) = 0.000$
 $W(\text{g}) = 8.458$ $c_e(\text{mmol/l}) = 1.533\text{E-}03$

t (min)	C (mmol/l)	Z
0	1.108	0.000
10	0.768	0.306
20	0.572	0.483
30	0.444	0.600
40	0.345	0.689
60	0.233	0.790
80	0.161	0.855
100	0.111	0.900
120	0.081	0.928
140	0.061	0.946
160	0.046	0.959
180	0.036	0.968
210	0.028	0.975
240	0.022	0.980
270	0.019	0.983
297	0.016	0.986
360	0.012	0.990
420	0.009	0.992
484	0.008	0.993

TABLA 5.74

*Influencia de la velocidad de agitación.
Experimento cinético IPF-4.
Sistema p-nitrofenol/carbón activo a 25°C.*

\overline{N} (r.p.m.)= 500 C_0 (mmol/l)= 1.118
 \overline{V} (l)= 3.000 c_0 (mmol/l)= 0.000
 \overline{W} (s)= 8.386 c_e (mmol/l)= 1.582E-03

t (min)	C (mmol/l)	Z
0	1.118	0.000
10	0.674	0.397
20	0.474	0.576
30	0.353	0.684
40	0.312	0.721
60	0.189	0.831
80	0.125	0.889
100	0.094	0.916
120	0.072	0.936
140	0.060	0.947
160	0.045	0.961
180	0.036	0.968
210	0.030	0.973
240	0.023	0.980
270	0.017	0.986
360	0.012	0.990
420	0.011	0.991
504	0.009	0.992

TABLA 5.75

*Influencia de la cantidad de adsorbente.
Experimento cinético IPF-5.
Sistema p-nitrofenol/carbón activo a 25°C.*

N(r.p.m.)= 400 C₀(mmol/l)= 1.070
V(l)= 3.000 c₀(mmol/l)= 0.000
W(g)= 5.309 c_e(mmol/l)= 3.942E-03

t (min)	C (mmol/l)	Z
0	1.070	0.000
10	0.824	0.230
20	0.679	0.366
30	0.572	0.466
40	0.502	0.532
60	0.387	0.639
100	0.179	0.835
120	0.160	0.852
140	0.146	0.866
162	0.123	0.887
190	0.103	0.906
210	0.091	0.917
241	0.076	0.931
272	0.064	0.943
300	0.055	0.951
330	0.049	0.957
360	0.042	0.963
420	0.034	0.971

TABLA 5.76

*Influencia de la cantidad de adsorbente.
Experimento cinético IPF-8.
Sistema p-nitrofenol/carbón activo a 25°C.*

N(r.p.m.)= 400 C₀(mmol/l)= 1.107
V(l)= 3.000 c₀(mmol/l)= 0.000
W(g)= 12.395 c_e(mmol/l)= 7.856E-04

t (min)	C (mmol/l)	Z
0	1.107	0.000
20	0.318	0.712
40	0.145	0.869
50	0.108	0.902
62	0.075	0.932
91	0.037	0.967
120	0.020	0.981
150	0.013	0.988
182	0.011	0.990
214	0.008	0.992
255	0.006	0.994
320	0.005	0.995

TABLA 5.77

*Influencia de la cantidad de adsorbente.
Experimento cinético IPF-7.
Sistema p-nitrofenol/carbón activo a 25°C.*

N(r.p.m.)= 400 C₀(mmol/l)= 1.064
V(l)= 3.000 c₀(mmol/l)= 0.000
W(g)= 15.067 c_e(mmol/l)= 5.431E-04

t (min)	C (mmol/l)	Z
0	1.064	0.000
10	0.511	0.520
20	0.282	0.735
30	0.154	0.855
40	0.099	0.907
50	0.064	0.940
60	0.042	0.960
80	0.024	0.977
100	0.015	0.985
120	0.012	0.989
142	0.010	0.991
160	0.008	0.992
180	0.008	0.992
210	0.006	0.994
280	0.004	0.995
340	0.004	0.996
410	0.002	0.997

TABLA 5.78

*Influencia de la concentración inicial de adsorbato, cantidad de adsorbente constante.
Experimento cinético IFF-8.
Sistema p-nitrofenol/carbón activo a 25°C.*

N(r.p.m.)= 400 $C_0(\text{mmol/l})= 1.432$
V(l)= 3.000 $c_0(\text{mmol/l})= 0.000$
W(g)= 8.589 $c_e(\text{mmol/l})= 2.506E-03$

t (min)	C (mmol/l)	Z
0	1.432	0.000
10	0.960	0.330
21	0.704	0.508
32	0.541	0.623
40	0.447	0.688
60	0.319	0.778
80	0.212	0.853
100	0.144	0.900
120	0.115	0.920
140	0.090	0.938
160	0.073	0.950
180	0.060	0.959
218	0.044	0.970
240	0.038	0.974
270	0.031	0.979
300	0.027	0.982
362	0.021	0.986
420	0.017	0.989

TABLA 5.79

*Influencia de la concentración inicial de adsorbato, cantidad de adsorbente constante.
Experimento cinético IPF-9.
Sistema p-nitrofenol/carbon activo a 25°C.*

N(r.p.m.)= 400 $C_0(\text{mmol/l})= 0.887$
V(l)= 3.000 $c_0(\text{mmol/l})= 0.000$
W(g)= 8.532 $c_e(\text{mmol/l})= 1.010E-03$

t (min)	C (mmol/l)	Z
0	0.887	0.000
5	0.703	0.208
10	0.566	0.362
15	0.487	0.451
20	0.408	0.540
30	0.309	0.651
40	0.223	0.748
60	0.136	0.847
80	0.090	0.899
100	0.061	0.932
120	0.043	0.952
140	0.032	0.964
160	0.025	0.972
180	0.019	0.979
223	0.014	0.984
240	0.011	0.987
270	0.009	0.990
300	0.008	0.991
360	0.006	0.993

TABLA 5.80

*Influencia de la concentración inicial de adsorbato, cantidad de adsorbente constante.
Experimento cinético IPF-10.
Sistema p-nitrofenol/carbón activo a 25°C.*

N(r.p.m.)= 400 $C_0(\text{mmol/l})= 0.698$
V(l)= 3.000 $c_0(\text{mmol/l})= 0.000$
W(g)= 8.391 $c_e(\text{mmol/l})= 7.048E-04$

t (min)	C (mmol/l)	Z
0	0.698	0.000
5	0.562	0.194
10	0.460	0.341
15	0.372	0.467
40	0.159	0.771
50	0.123	0.824
62	0.091	0.869
80	0.060	0.914
100	0.039	0.944
120	0.028	0.960
140	0.020	0.971
162	0.015	0.978
180	0.012	0.982
212	0.008	0.988
240	0.007	0.990
270	0.006	0.992
300	0.005	0.993

TABLA 5.81

Influencia de la concentración inicial de adsorbato, concentración de equilibrio constante. Experimento cinético IPF-11. Sistema p-nitrofenol/carbón activo a 25°C.

$N(\text{r.p.m.}) = 400$ $C_0(\text{mmol/l}) = 1.420$
 $V(\text{l}) = 3.000$ $c_0(\text{mmol/l}) = 0.000$
 $W(\text{g}) = 11.560$ $c_e(\text{mmol/l}) = 1.349\text{E-}03$

t (min)	C (mmol/l)	Z
0	1.420	0.000
10	0.824	0.419
21	0.525	0.630
30	0.386	0.728
40	0.284	0.800
60	0.144	0.899
82	0.094	0.934
100	0.065	0.954
120	0.047	0.967
140	0.036	0.975
160	0.029	0.980
180	0.024	0.983
219	0.019	0.987
240	0.016	0.989
270	0.014	0.990
300	0.012	0.992
362	0.010	0.993
420	0.009	0.994

TABLA 5.82

Influencia de la concentración inicial de adsorbato, concentración de equilibrio constante. Experimento cinético, IPF-12. Sistema p-nitrofenol/carbón activo a 25°C.

$N(\text{r.p.m.}) = 400$ $C_0(\text{mmol/l}) = \underline{0.859}$
 $V(\text{l}) = 3.000$ $c_0(\text{mmol/l}) = 0.000$
 $W(\text{s}) = \underline{7.040}$ $c_e(\text{mmol/l}) = 1.344\text{E-}03$

t (min)	C (mmol/l)	Z
0	0.859	0.000
5	0.694	0.192
10	0.604	0.297
15	0.539	0.372
20	0.467	0.456
30	0.370	0.569
40	0.304	0.646
60	0.208	0.758
80	0.136	0.842
100	0.100	0.884
120	0.076	0.912
140	0.058	0.932
170	0.046	0.947
180	0.036	0.959
220	0.026	0.970
240	0.021	0.976
270	0.017	0.980
300	0.014	0.984
360	0.011	0.988

TABLA 5.83

Influencia de la concentración inicial de adsorbato, concentración de equilibrio constante. Experimento cinético IPF-13. Sistema p-nitrofenol/carbón activo a 25°C.

$N(\text{r.p.m.}) = 400$ $C_0(\text{mmol/l}) = 0.716$
 $V(l) = 3.000$ $c_0(\text{mmol/l}) = 0.000$
 $W(g) = 5.085$ $c_e(\text{mmol/l}) = 1.764E-03$

t (min)	C (mmol/l)	Z
0	0.716	0.000
5	0.622	0.132
10	0.542	0.243
15	0.498	0.305
20	0.449	0.373
30	0.375	0.477
40	0.330	0.540
50	0.277	0.614
60	0.235	0.672
80	0.162	0.774
100	0.128	0.822
120	0.102	0.858
141	0.082	0.886
160	0.067	0.908
180	0.055	0.924
210	0.041	0.943
241	0.033	0.956
270	0.026	0.965
300	0.022	0.970

TABLA 5.84

*Influencia del diámetro de partícula.
Experimento cinético IPF-14.
Sistema p-nitrofenol/carbón activo a 25°C.
Diámetro medio de partícula: 1.54 μ m.*

N(r.p.m.)= 400 C0(mmol/l)= 1.047
V(l)= 3.000 c0(mmol/l)= 0.000
W(s)= 8.551 ce(mmol/l)= 1.350E-03

t (min)	C (mmol/l)	Z
0	1.047	0.000
10	0.675	0.355
20	0.478	0.544
30	0.348	0.667
40	0.268	0.744
60	0.153	0.854
80	0.106	0.899
100	0.074	0.930
120	0.053	0.950
142	0.037	0.965
160	0.030	0.972
180	0.025	0.977
210	0.019	0.982
240	0.016	0.985
280	0.014	0.987
340	0.011	0.990
410	0.008	0.993

TABLA 5.85

*Influencia del diámetro de partícula.
Experimento Cinético IFF-15.
Sistema p-nitrofenol/carbón activo a 25°C.
Diámetro medio de partícula: 1.30 mm.*

N(r.p.m.)= 400 C₀(mmol/l)= 1.113
V(l)= 3.000 c₀(mmol/l)= 0.000
W(g)= 8.407 c_e(mmol/l)= 1.564E-03

t (min)	C (mmol/l)	Z
0	1.113	0.000
10	0.622	0.442
20	0.408	0.634
30	0.273	0.755
40	0.192	0.828
50	0.142	0.873
60	0.107	0.904
80	0.067	0.940
100	0.045	0.960
120	0.032	0.972
140	0.025	0.978
160	0.021	0.982
180	0.017	0.985
211	0.014	0.988
241	0.012	0.990
283	0.010	0.991

TABLA 5.86

*Experimento cinético CPF-10
Sistema p-nitrofenol/carbón activo a 40°C.*

N(r.p.m.)= 400 C0(mmol/l)= 1.113
V(l)= 3.000 c0(mmol/l)= 0.000
W(g)= 8.938 ce(mmol/l)= 2.733E-03

t (min)	C (mmol/l)	Z
0	1.113	0.000
10	0.665	0.403
20	0.438	0.607
31	0.284	0.746
40	0.212	0.811
60	0.114	0.899
80	0.070	0.939
100	0.048	0.958
120	0.035	0.970
140	0.028	0.976
160	0.023	0.981
183	0.019	0.984
210	0.016	0.988
240	0.013	0.990
270	0.011	0.991
300	0.010	0.992
360	0.008	0.994

TABLA 5.87

*Experimento cinético CPF-2.
Sistema p-nitrofenol/carbón activo a 40°C.*

N(r.p.m.)= 400 C0(mmol/l)= 0.651
V(l)= 3.000 co(mmol/l)= 0.000
W(g)= 10.358 ce(mmol/l)= 9.178E-04

t (min)	C (mmol/l)	Z
0	0.651	0.000
5	0.442	0.321
10	0.335	0.486
15	0.242	0.628
20	0.186	0.714
30	0.110	0.830
40	0.069	0.895
50	0.044	0.932
60	0.030	0.954
80	0.017	0.974
100	0.011	0.983
120	0.008	0.988
140	0.007	0.990
160	0.005	0.992
180	0.005	0.993
211	0.004	0.994
268	0.003	0.995

TABLA 5.88

*Experimento cinético CPF-3.
Sistema p-nitrofenol/carbón activo a 40°C.*

N(r.p.m.)= 400 C0(mmol/l)= 1.316
V(l)= 3.000 co(mmol/l)= 0.000
W(s)= 6.163 ce(mmol/l)= 8.845E-03

t (min)	C (mmol/l)	Z
0	1.316	0.000
15	0.755	0.428
30	0.529	0.601
45	0.400	0.700
60	0.308	0.770
90	0.199	0.854
121	0.143	0.897
151	0.108	0.924
180	0.086	0.940
210	0.071	0.952
242	0.060	0.960
321	0.044	0.972
364	0.037	0.978
419	0.032	0.981
494	0.028	0.985
568	0.025	0.987

TABLA 5.89

*Experimento cinético CPF-4.
Sistema p-nitrofenol/carbón activo a 40°C.*

N(r.p.m.)= 400 C0(mmol/l)= 2.039
V(l)= 3.000 c0(mmol/l)= 0.000
W(s)= 9.009 ce(mmol/l)= 1.039E-02

t (min)	C (mmol/l)	Z
0	2.039	0.000
10	1.223	0.402
21	0.862	0.579
30	0.676	0.671
45	0.476	0.770
61	0.349	0.832
92	0.210	0.901
120	0.154	0.928
150	0.113	0.949
183	0.087	0.961
240	0.062	0.974
300	0.039	0.985
420	0.034	0.988
488	0.030	0.990
580	0.027	0.991
625	0.025	0.992

TABLA 5.90

*Experimento cinético CPF-5.
Sistema p-nitrofenol/carbón activo a 40°C.*

N(r.p.m.)= 400 C0(mmol/l)= 2.026
V(l)= 3.000 c0(mmol/l)= 0.000
W(g)= 7.384 ce(mmol/l)= 1.831E-02

t (min)	C (mmol/l)	Z
0	2.026	0.000
10	1.346	0.338
20	1.044	0.489
30	0.848	0.586
45	0.660	0.680
60	0.527	0.746
90	0.359	0.830
120	0.262	0.878
150	0.206	0.906
190	0.151	0.933
231	0.121	0.948
270	0.100	0.959
328	0.080	0.968
390	0.067	0.975
490	0.055	0.981
590	0.048	0.985
640	0.047	0.985

TABLA 5.91

*Experimento cinético CPF-6.
Sistema p-nitrofenol/carbón activo a 40°C.*

N(r.p.m.)= 400 C0(mmol/l)= 1.109
V(l)= 3.000 co(mmol/l)= 0.000
W(g)= 6.320 ce(mmol/l)= 5.491E-03

t (min)	C (mmol/l)	Z
0	1.109	0.000
10	0.734	0.339
20	0.553	0.504
30	0.429	0.615
40	0.335	0.701
60	0.228	0.798
80	0.159	0.860
100	0.128	0.888
120	0.098	0.916
150	0.074	0.937
180	0.055	0.954
210	0.044	0.964
240	0.037	0.970
315	0.026	0.980
380	0.021	0.985

TABLA 5.92

*Experimento cinético CPF-7.
Sistema p-nitrofenol/carbón activo a 40°C.*

N(r.p.m.)= 400 C0(mmol/l)= 2.462
V(l)= 3.000 c0(mmol/l)= 0.000
W(s)= 5.957 ce(mmol/l)= 7.836E-02

t (min)	C (mmol/l)	Z
0	2.462	0.000
10	1.703	0.318
20	1.448	0.425
40	1.136	0.556
60	0.946	0.635
90	0.761	0.713
125	0.638	0.765
150	0.565	0.795
180	0.473	0.834
240	0.420	0.856
300	0.362	0.880
405	0.315	0.900
497	0.299	0.907
627	0.277	0.916
955	0.235	0.934

TABLA 5.93

*Experimento cinético GPF-8.
Sistema p-nitrofenol/carbón activo a 40°C.*

N(r.p.a.)= 400 C0(mmol/l)= 2.059
V(l)= 3.000 co(mmol/l)= 0.000
W(g)= 5.461 ce(mmol/l)= 5.477E-02

t (min)	C (mmol/l)	Z
0	2.059	0.000
10	1.529	0.264
20	1.279	0.389
30	1.107	0.474
45	0.942	0.557
60	0.777	0.639
80	0.641	0.707
110	0.518	0.768
130	0.454	0.800
160	0.377	0.839
200	0.306	0.874
240	0.259	0.898
305	0.201	0.926
360	0.174	0.940
420	0.160	0.947
483	0.148	0.953
555	0.136	0.959
635	0.126	0.964
686	0.122	0.966
937	0.107	0.973

TABLA 5.94

*Experimento cinético CPF-P.
Sistema p-nitrofenol/carbón activo a 40°C.*

N(r.p.m.)= 400 C0(mmol/l)= 2.118
V(l)= 3.000 co(mmol/l)= 0.029
W(g)= 6.346 ce(mmol/l)= 3.538E-02

t (min)	C (mmol/l)	Z
0	2.118	0.000
10	1.468	0.312
20	1.180	0.450
30	1.006	0.534
45	0.808	0.628
60	0.670	0.695
80	0.543	0.755
100	0.437	0.807
120	0.371	0.838
150	0.297	0.874
180	0.239	0.902
210	0.208	0.916
240	0.181	0.929
300	0.138	0.950
360	0.119	0.959
420	0.107	0.965
480	0.098	0.969
541	0.091	0.973

TABLA 5.95

*Experimento cinético CPF-10.
Sistema p-nitrofenol/carbón activo a 40°C.*

N(r.p.m.)= 400 C0(mmol/l)= 0.561
V(l)= 3.000 co(mmol/l)= 0.034
W(g)= 9.463 ce(mmol/l)= 5.289E-02

t (min)	C (mmol/l)	Z
0	0.561	0.000
10	0.423	0.271
20	0.355	0.405
30	0.308	0.496
40	0.281	0.549
60	0.217	0.675
98	0.164	0.781
119	0.152	0.803
153	0.130	0.846
180	0.118	0.871
239	0.100	0.906
373	0.082	0.942
418	0.078	0.949
478	0.075	0.956
550	0.072	0.961
628	0.069	0.967

TABLA 5.96

*Experimento cinético CPF-11.
Sistema p-nitrofenol/carbón activo a 40°C.*

N(r.p.m.)= 400 C₀(mmol/l)= 0.397
V(l)= 3.000 c₀(mmol/l)= 0.034
W(g)= 10.064 c_e(mmol/l)= 5.016E-02

t (min)	C (mmol/l)	Z
0	0.397	0.000
5	0.301	0.274
10	0.258	0.398
22	0.194	0.583
30	0.158	0.686
40	0.152	0.705
60	0.122	0.792
80	0.103	0.846
100	0.089	0.886
120	0.080	0.913
151	0.071	0.938
176	0.066	0.953
245	0.058	0.975
300	0.054	0.988
375	0.050	0.999

TABLA 5.97

*Experimento cinético CPF-12.
Sistema p-nitrofenol/carbón activo a 40°C.*

N(r.p.m.)= 400 C0(mmol/l)= 0.547
V(l)= 3.000 co(mmol/l)= 0.016
W(g)= 7.346 ce(mmol/l)= 3.676E-02

t (min)	C (mmol/l)	Z
0	0.547	0.000
5	0.446	0.198
10	0.390	0.307
20	0.319	0.446
32	0.258	0.565
40	0.230	0.621
60	0.187	0.705
80	0.145	0.786
121	0.105	0.864
150	0.088	0.899
210	0.068	0.938
240	0.061	0.952
300	0.053	0.966
360	0.047	0.978
422	0.044	0.984
460	0.042	0.988

TABLA 5.98

*Experimento cinético CPF-13.
Sistema p-nitrofenol/carbón activo a 40°C.*

N(r.p.m.)= 400 C0(mmol/l)= 0.406
V(l)= 3.000 c0(mmol/l)= 0.075
W(g)= 7.126 ce(mmol/l)= 1.150E-01

t (min)	C (mmol/l)	Z
0	0.406	0.000
5	0.342	0.218
10	0.310	0.328
20	0.264	0.487
30	0.235	0.586
40	0.212	0.665
60	0.187	0.751
80	0.176	0.788
100	0.162	0.837
120	0.158	0.849
152	0.159	0.848
180	0.154	0.865
214	0.151	0.875
240	0.149	0.881
315	0.145	0.894
404	0.142	0.904

TABLA 5.99

*Experimento cinético CPF-14.
Sistema p-nitrofenol/carbón activo a 40 °C.*

N(r.p.m.)= 400 C0(mmol/l)= 1.187
V(l)= 3.000 co(mmol/l)= 0.031
W(s)= 9.991 ce(mmol/l)= 9.943E-02

t (min)	C (mmol/l)	Z
0	1.187	0.000
5	0.957	0.211
10	0.807	0.349
20	0.636	0.506
30	0.517	0.616
40	0.454	0.673
60	0.358	0.762
80	0.300	0.815
100	0.263	0.848
121	0.234	0.876
150	0.201	0.906
180	0.167	0.937
209	0.151	0.952
240	0.142	0.960
322	0.127	0.974

TABLA 5.100

*Experimento cinético CPF-15.
Sistema p-nitrofenol/carbón activo a 25°C.*

N(r.p.m.)= 400 C0(mmol/l)= 1.063
V(l)= 3.000 co(mmol/l)= 0.000
W(g)= 4.993 ce(mmol/l)= 4.551E-03

t (min)	C (mmol/l)	Z
0	1.063	0.000
10	0.864	0.187
20	0.706	0.336
42	0.529	0.504
60	0.426	0.602
80	0.349	0.673
100	0.319	0.703
120	0.271	0.747
150	0.224	0.792
190	0.154	0.858
245	0.110	0.899
300	0.082	0.926
360	0.064	0.943
421	0.054	0.952
454	0.049	0.957
483	0.046	0.960

TABLA 5.101

*Experimento cinético CPF-16.
Sistema p-nitrofenol/carbón activo a 25°C.*

N(r.p.m.)= 400 C0(mmol/l)= 0.548
V(l)= 3.000 co(mmol/l)= 0.000
W(s)= 14.968 ce(mmol/l)= 2.301E-04

t (min)	C (mmol/l)	Z
0	0.548	0.000
5	0.386	0.295
10	0.264	0.517
15	0.192	0.649
20	0.121	0.779
30	0.063	0.884
40	0.035	0.935
50	0.021	0.961
60	0.014	0.974
70	0.009	0.983
80	0.006	0.987
90	0.005	0.990
100	0.004	0.991
120	0.004	0.993
143	0.003	0.993

TABLA 5.102

*Experimento cinético CPF-17.
Sistema p-nitrofenol/carbón activo a 25°C.*

N(r.p.m.)= 400 C0(mmol/l)= 1.767
V(l)= 3.000 co(mmol/l)= 0.000
W(g)= 6.745 ce(mmol/l)= 8.370E-03

t (min)	C (mmol/l)	Z
0	1.767	0.000
10	1.366	0.227
20	1.156	0.347
30	0.982	0.446
44	0.848	0.522
80	0.665	0.626
100	0.563	0.684
120	0.442	0.753
150	0.366	0.796
180	0.302	0.832
210	0.257	0.858
240	0.217	0.881
300	0.160	0.913
360	0.122	0.935
420	0.100	0.947
480	0.084	0.956
540	0.074	0.962
580	0.068	0.965

TABLA 5.103

*Experimento cinético CPF-18.
Sistema p-nitrofenol/carbón activo a 25°C.*

N(r.p.m.)= 400 C0(mmol/l)= 3.159
V(l)= 3.000 co(mmol/l)= 0.000
W(g)= 9.541 ce(mmol/l)= 1.911E-02

t (min)	C (mmol/l)	Z
0	3.159	0.000
10	2.186	0.309
20	1.772	0.441
30	1.515	0.523
40	1.304	0.590
60	1.026	0.679
90	0.742	0.769
120	0.544	0.832
151	0.419	0.872
180	0.334	0.899
240	0.232	0.932
300	0.178	0.949
360	0.143	0.960
430	0.120	0.967
480	0.107	0.971
507	0.102	0.973

TABLA 5.104

*Experimento cinético CPF-19.
Sistema p-nitrofenol/carbón activo a 25°C.*

N(r.p.m.)= 400 C0(mmol/l)= 3.094
V(l)= 3.000 co(mmol/l)= 0.000
W(s)= 7.997 ce(mmol/l)= 3.549E-02

t (min)	C (mmol/l)	Z
0	3.094	0.000
10	2.286	0.264
20	1.902	0.389
40	1.554	0.503
60	1.210	0.616
90	0.949	0.701
120	0.769	0.760
155	0.605	0.813
185	0.506	0.845
234	0.398	0.881
305	0.296	0.914
360	0.239	0.933
420	0.187	0.950
481	0.162	0.958
578	0.134	0.967
640	0.119	0.972

TABLA 5.105

*Experimento cinético CPF-20.
Sistema p-nitrofenol/carbón activo a 25 °C.*

N(r.p.m.)= 400 C0(mmol/l)= 3.104
V(l)= 3.000 c0(mmol/l)= 0.000
W(g)= 6.995 ce(mmol/l)= 6.312E-02

t (min)	C (mmol/l)	Z
0	3.104	0.000
10	2.315	0.259
20	2.022	0.355
40	1.629	0.484
60	1.360	0.573
90	1.103	0.658
120	0.931	0.714
150	0.772	0.766
180	0.669	0.800
241	0.503	0.855
300	0.415	0.884
360	0.342	0.908
423	0.282	0.928
477	0.246	0.939
538	0.217	0.949
581	0.196	0.956
693	0.182	0.960

TABLA 5.106

*Experimento cinético CPF-21.
Sistema p-nitrofenol/carbón activo a 25°C.*

N(r.p.m.)= 400 C0(mmol/l)= 0.498
V(l)= 3.000 c0(mmol/l)= 0.025
W(g)= 7.374 ce(mmol/l)= 4.906E-02

t (min)	C (mmol/l)	Z
0	0.498	0.000
5	0.447	0.112
10	0.423	0.168
20	0.374	0.275
30	0.348	0.334
40	0.321	0.394
60	0.273	0.501
80	0.240	0.573
100	0.210	0.640
120	0.196	0.672
150	0.165	0.739
187	0.149	0.777
218	0.134	0.810
240	0.124	0.831
300	0.106	0.871
360	0.094	0.899
420	0.082	0.924

TABLA 5.107

*Experimento cinético CPF-22.
Sistema p-nitrofenol/carbón activo a 25°C.*

N(r.p.m.)= 400 C0(mmol/l)= 1.915
V(l)= 3.000 c0(mmol/l)= 0.003
W(g)= 8.643 ce(mmol/l)= 2.677E-03

t (min)	C (mmol/l)	Z
0	1.915	0.000
5	1.550	0.190
10	1.313	0.314
20	1.154	0.398
30	0.980	0.488
40	0.845	0.559
60	0.671	0.650
80	0.552	0.712
100	0.459	0.761
120	0.390	0.797
150	0.304	0.842
180	0.251	0.869
222	0.195	0.899
240	0.178	0.908
300	0.114	0.941
360	0.099	0.949
428	0.075	0.961
475	0.062	0.968

TABLA 5.108

*Experimento cinético CPF-23.
Sistema p-nitrofenol/carbón activo a 25°C.*

N(r.p.m.)= 400 C0(mmol/l)= 0.873
V(l)= 3.000 co(mmol/l)= 0.012
W(s)= 9.249 ce(mmol/l)= 1.188E-02

t (min)	C (mmol/l)	Z
0	0.873	0.000
5	0.683	0.219
10	0.583	0.336
20	0.452	0.487
30	0.365	0.590
40	0.302	0.662
60	0.218	0.760
80	0.172	0.813
100	0.133	0.858
120	0.110	0.885
150	0.084	0.915
181	0.068	0.934
211	0.055	0.948
240	0.048	0.957
321	0.033	0.975
414	0.024	0.985

TABLA 5.109

*Experimento cinético CPF-24.
Sistema p-nitrofenol/carbón activo a 10°C.*

N(r.p.m.)= 400 C₀(mmol/l)= 1.115
V(l)= 3.000 c₀(mmol/l)= 0.000
W(s)= 8.375 c_e(mmol/l)= 9.687E-04

t (min)	C (mmol/l)	Z
0	1.115	0.000
10	0.835	0.251
20	0.670	0.399
30	0.547	0.510
41	0.462	0.586
60	0.351	0.685
80	0.262	0.765
100	0.199	0.822
120	0.151	0.864
140	0.118	0.894
170	0.082	0.926
210	0.055	0.950
240	0.041	0.963
270	0.033	0.970
300	0.027	0.976
360	0.020	0.982
420	0.015	0.986
480	0.012	0.989

TABLA 5.110

*Experimento cinético CPF-25.
Sistema p-nitrofenol/carbón activo a 10°C.*

N(r.p.m.)= 400 C0(mmol/l)= 0.415
V(l)= 3.000 co(mmol/l)= 0.000
W(s)= 9.201 ce(mmol/l)= 1.927E-04

t (min)	C (mmol/l)	Z
0	0.415	0.000
5	0.329	0.206
10	0.282	0.319
20	0.208	0.498
30	0.165	0.603
40	0.126	0.695
60	0.077	0.813
80	0.047	0.885
100	0.030	0.927
120	0.019	0.952
140	0.013	0.966
161	0.009	0.976
182	0.007	0.982
210	0.005	0.987
240	0.003	0.991
317	0.002	0.994
380	0.002	0.995

TABLA 5.111

*Experimento cinético CPF-26.
Sistema p-nitrofenol/carbón activo a 10°C.*

N(r.p.m.)= 400 C0(mmol/l)= 2.908
V(l)= 3.000 co(mmol/l)= 0.000
W(g)= 5.921 ce(mmol/l)= 6.380E-02

t (min)	C (mmol/l)	Z
0	2.908	0.000
10	2.545	0.127
20	2.405	0.176
40	2.050	0.301
60	1.874	0.363
90	1.740	0.410
126	1.519	0.488
150	1.412	0.526
180	1.314	0.560
240	1.045	0.654
300	0.960	0.684
406	0.779	0.748
498	0.699	0.776
627	0.596	0.812
956	0.460	0.860
1359	0.395	0.883
1623	0.369	0.892
1944	0.340	0.902

TABLA 5.112

*Experimento cinético CPF-27.
Sistema p-nitrofenol/carbón activo a 10°C.*

N(r.p.m.)= 400 C0(mmol/l)= 1.100
V(l)= 3.000 co(mmol/l)= 0.000
W(g)= 6.331 ce(mmol/l)= 1.814E-03

t (min)	C (mmol/l)	Z
0	1.100	0.000
10	0.920	0.163
20	0.799	0.274
40	0.647	0.412
60	0.525	0.523
80	0.424	0.615
100	0.360	0.673
130	0.293	0.734
159	0.253	0.770
200	0.195	0.823
240	0.133	0.880
295	0.095	0.914
360	0.068	0.939
420	0.052	0.953
480	0.041	0.963
503	0.036	0.968
533	0.033	0.971

TABLA 5.113

*Experimento cinético CPF-28.
Sistema p-nitrofenol/carbón activo a 10°C.*

N(r.p.m.)= 400 C0(mmol/l)= 2.599
V(l)= 3.000 co(mmol/l)= 0.000
W(g)= 5.371 ce(mmol/l)= 5.930E-02

t (min)	C (mmol/l)	Z
0	2.599	0.000
10	2.200	0.156
20	2.019	0.228
30	1.883	0.281
45	1.780	0.322
60	1.636	0.378
80	1.475	0.442
110	1.317	0.504
130	1.236	0.536
160	1.136	0.575
200	1.009	0.625
241	0.924	0.659
305	0.779	0.716
360	0.694	0.750
420	0.630	0.775
484	0.558	0.803
555	0.484	0.832
634	0.426	0.855
937	0.250	0.924
1415	0.159	0.960
1724	0.143	0.966
1984	0.121	0.975

TABLA 5.114

*Experimento cinético CPF-29.
Sistema p-nitrofenol/carbón activo a 10°C.*

N(r.p.m.)= 400 C0(mmol/l)= 1.512
V(l)= 3.000 co(mmol/l)= 0.000
W(g)= 6.717 ce(mmol/l)= 3.518E-03

t (min)	C (mmol/l)	Z
0	1.512	0.000
10	1.169	0.227
21	0.997	0.341
30	0.897	0.407
45	0.759	0.499
60	0.676	0.554
80	0.583	0.615
100	0.484	0.681
120	0.406	0.733
150	0.328	0.784
180	0.270	0.823
210	0.222	0.854
240	0.195	0.872
300	0.130	0.915
360	0.096	0.938
420	0.074	0.952
480	0.059	0.963
542	0.048	0.969

TABLA 5.115

*Experimento cinético CPF-30.
Sistema p-nitrofenol/carbón activo a 10°C.*

N(r.p.m.)= 400 C0(mmol/l)= 1.561
V(l)= 3.000 co(mmol/l)= 0.000
W(g)= 5.520 ce(mmol/l)= 7.127E-03

t (min)	C (mmol/l)	Z
0	1.561	0.000
10	1.292	0.173
20	1.147	0.266
30	1.042	0.334
46	0.899	0.426
60	0.808	0.484
81	0.708	0.548
100	0.636	0.595
125	0.554	0.647
150	0.484	0.693
180	0.413	0.738
211	0.349	0.779
240	0.304	0.808
300	0.235	0.852
360	0.190	0.882
420	0.154	0.905
480	0.126	0.923
543	0.104	0.937
601	0.089	0.947
660	0.076	0.955
693	0.073	0.957

TABLA 5.116

*Experimento cinético CPF-31.
Sistema p-nitrofenol/carbón activo a 10°C.*

N(r.p.m.)= 400 C0(mmol/l)= 2.419
V(l)= 3.000 co(mmol/l)= 0.000
W(g)= 5.645 ce(mmol/l)= 3.547E-02

t (min)	C (mmol/l)	Z
0	2.419	0.000
10	1.854	0.237
20	1.702	0.301
56	1.388	0.432
80	1.236	0.496
100	1.125	0.542
140	0.975	0.605
180	0.859	0.654
210	0.821	0.670
242	0.730	0.708
300	0.629	0.751
365	0.585	0.769
460	0.456	0.823
602	0.368	0.860
698	0.335	0.874
967	0.277	0.898

TABLA 5.117

*Experimento cinético CPF-32.
Sistema p-nitrofenol/carbón activo a 10°C.*

N(r.p.m.)= 400 C0(mmol/l)= 3.180
V(l)= 3.000 c0(mmol/l)= 0.000
W(g)= 9.077 ce(mmol/l)= 1.574E-02

t (min)	C (mmol/l)	Z
0	3.180	0.000
10	2.393	0.248
20	2.093	0.343
30	1.874	0.412
45	1.624	0.491
60	1.445	0.548
90	1.179	0.632
120	0.972	0.697
150	0.822	0.744
190	0.669	0.793
240	0.535	0.835
299	0.394	0.880
405	0.264	0.921
486	0.200	0.941
570	0.156	0.955
718	0.111	0.969
766	0.100	0.973

TABLA 5.118

*Experimento cinético CPF-33.
Sistema p-nitrofenol/carbón activo a 10°C.*

N(r.p.m.)= 400 C0(mmol/l)= 3.122
V(l)= 3.000 co(mmol/l)= 0.000
W(s)= 7.863 ce(mmol/l)= 2.354E-02

t (min)	C (mmol/l)	Z
0	3.122	0.000
10	2.422	0.226
20	2.175	0.305
40	1.808	0.424
60	1.565	0.502
90	1.333	0.577
120	1.160	0.633
155	0.976	0.692
185	0.846	0.734
234	0.696	0.782
305	0.539	0.833
360	0.460	0.859
420	0.389	0.882
481	0.296	0.911
576	0.239	0.930
642	0.196	0.944

TABLA 5.119

*Experimento cinético CPF-34.
Sistema p-nitrofenol/carbón activo a 10°C.*

N(r.p.m.)= 400 C0(mmol/l)= 1.847
V(l)= 3.000 c0(mmol/l)= 0.005
W(g)= 9.913 ce(mmol/l)= 3.767E-02

t (min)	C (mmol/l)	Z
0	1.847	0.000
5	1.515	0.183
10	1.395	0.249
20	1.192	0.362
30	1.038	0.446
40	0.944	0.499
60	0.790	0.584
80	0.678	0.646
100	0.590	0.694
120	0.515	0.735
150	0.437	0.779
182	0.371	0.815
242	0.292	0.859
304	0.230	0.893
376	0.183	0.919
425	0.163	0.930
487	0.140	0.943
555	0.121	0.953

TABLA 5.120

*Experimento cinético CPF-35.
Sistema p-nitrofenol/carbón activo a 10°C.*

N(r.p.m.)= 400 C₀(mmol/l)= 0.295
V(l)= 3.000 c₀(mmol/l)= 0.029
W(g)= 9.724 c_e(mmol/l)= 3.882E-02

t (min)	C (mmol/l)	Z
0	0.295	0.000
5	0.269	0.102
30	0.156	0.543
40	0.135	0.623
60	0.109	0.726
80	0.090	0.799
100	0.079	0.843
120	0.070	0.878
151	0.061	0.912
180	0.055	0.936
211	0.050	0.953
242	0.046	0.968

TABLA 5.121

*Experimento cinético CPF-36.
Sistema p-nitrofenol/carbón activo a 10%.*

N(r.p.m.)= 400 CO(mmol/l)= 0.828
V(l)= 3.000 co(mmol/l)= 0.016
W(g)= 10.609 ce(mmol/l)= 3.556E-02

t (min)	C (mmol/l)	Z
0	0.828	0.000
5	0.672	0.196
10	0.590	0.299
20	0.485	0.432
30	0.408	0.529
42	0.344	0.610
60	0.276	0.696
80	0.214	0.773
100	0.169	0.830
120	0.153	0.851
150	0.124	0.887
183	0.103	0.914
210	0.089	0.932
239	0.079	0.945

TABLA 5.122

*Experimento cinético CPF-37.
Sistema p-nitrofenol/carbón activo a 10°C.*

N(r.p.m.)= 400 C0(mmol/l)= 0.803
V(l)= 3.000 c0(mmol/l)= 0.000
W(g)= 8.895 ce(mmol/l)= 5.313E-04

t (min)	C (mmol/l)	Z
0	0.803	0.000
5	0.695	0.134
10	0.602	0.249
20	0.471	0.412
30	0.373	0.534
40	0.297	0.630
50	0.244	0.695
60	0.201	0.750
80	0.138	0.828
100	0.107	0.867
125	0.065	0.918
150	0.051	0.936
180	0.031	0.961
210	0.023	0.971
238	0.018	0.977
295	0.012	0.984

6. DISCUSION DE RESULTADOS

6.1. EQUILIBRIO

6.1.1. Experimentos previos

i) Estabilidad de las disoluciones

Los experimentos resumidos en las tablas 5.1 y 5.2 se realizaron con objeto de comprobar la estabilidad de las disoluciones fenólicas, y establecer así las condiciones óptimas de operación en las que llevar a cabo el resto de los experimentos. Los resultados obtenidos indicaron que tras 15 días (312 horas) de permanencia en los recipientes de vidrio, las disoluciones fenólicas eran estables en todo el intervalo de concentraciones investigado a 25 y a 40°C, no observándose degradación alguna por efecto de la luz o los posibles microorganismos; y que el sistema de cierre utilizado en los recipientes agitados del equipo experimental proporcionaba una adecuada hermeticidad al sistema. De esta forma, se aseguró la fiabilidad de los resultados posteriores.

ii) Pretratamiento del carbón activo

El tratamiento previo del carbón activo era de gran importancia para lograr una buena reproducibilidad de experimentos. La capacidad de adsorción de un carbón activo es función de la superficie específica disponible para la adsorción y de la naturaleza química de la misma. En consecuencia, la presencia de posibles impurezas adsorbidas podría alterar la capacidad del adsorbente como tal.

Si bien en la bibliografía se reseñan tratamientos previos bastante exhaustivos (25,37,60), su utilización está indicada en el caso de carbones activos industriales, en los que las impurezas son mucho mayores que en el caso de un carbón activo para uso de laboratorio, como lo es el utilizado en la presente investigación.

Se probaron los dos tratamientos previos descritos en el apartado 5.1.1., el primero de ellos similar al utilizado con carbones activos para uso industrial, y el segundo, semejante al utilizado en investigaciones anteriores de este Departamento sobre adsorción de compuestos fenólicos sobre carbón activo.

Los resultados obtenidos, resumidos en la tabla 5.3., indican que si bien la reproducibilidad es bastante buena en ambos casos, la capacidad de adsorción del carbón activo tratado con clorhídrico resultó sensiblemente menor. Ello se debía a la parcial retención del ácido en el adsorbente, pese a los sucesivos lavados con agua destilada a los que era sometido, ya que, como se comenta más adelante, el pH influye sobre dicha capacidad de adsorción.

Ante esta disminución del grado de adsorción en el caso del lavado previo con ácido clorhídrico se optó por prescindir del mismo, ya que la elevada pureza inicial del carbón activo utilizado no lo justificaba.

Por todo ello, en lo sucesivo el tratamiento previo se limitó siempre a una desgasificación y secado en estufa a 110°C con posterior ebullición en agua destilada, antes de ser añadido a las disoluciones, tal como se indica detalladamente en el ya citado apartado 5.1.1.

iii) Influencia del pH

Como se ha indicado en el apartado 2.3.2., el pH es uno de los factores que más influye sobre la adsorción de los adsorbatos disociables en un carbón activo. Esta influencia es debida tanto al desplazamiento del equilibrio de ionización del adsorbato, como a los cambios producidos en la superficie del adsorbente, por la adsorción de protones sobre la misma.

Los resultados obtenidos (Tabla 5.4), muestran una clara disminución de la cantidad adsorbida, tanto a pH elevados como bajos, circunstancia coincidente con lo observado por Snoeyink y col. (72) para la adsorción tanto de fenol como de p-nitrofenol. Por otra parte, para pH comprendido entre 6 y 8, apenas se observó variación en las cantidades adsorbidas (Figura 6.1).

La disminución de la capacidad de adsorción del carbón activo para pH elevados en el caso de estos adsorbatos fenólicos, se supone debida al desplazamiento del equilibrio de disociación hacia la forma aniónica, que se adsorbe más difícilmente sobre el carbón activo como consecuencia de su carga negativa - - ($C_6H_5OH + OH^- \rightleftharpoons C_6H_5O^- + H_2O$). La disminución a pH bajos se atribuyó a la fuerte adsorción de los iones hidronio sobre la propia superficie del carbón activo, entrando en competencia con la adsorción del adsorbato fenólico.

El carbón activo utilizado en esta investigación, de carácter ligeramente ácido, proporcionaba tras su adición a las disoluciones fenólicas un pH entre 6 y 7. Este pH variaba a su vez en menos de una unidad durante el desarrollo de los experimentos de equilibrio. Puesto que estos valores del pH se encontraban dentro del intervalo del mismo en el que se comprobó su práctica falta de influencia sobre la capacidad de adsorción ($5 < pH < 8$), no se consideró necesario tamponar las disoluciones fenólicas, puesto que además el propio tampón disminuiría dicha capacidad de adsorción.

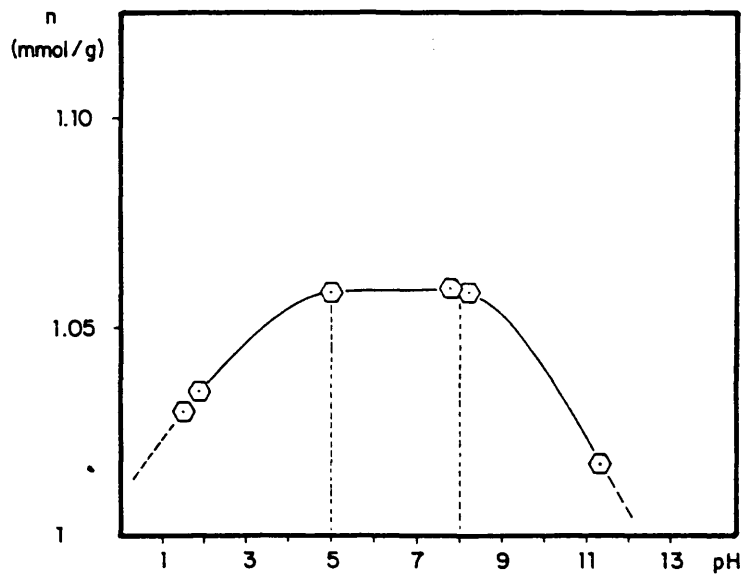


Figura 6.1 - Variación del grado de adsorción del fenol con el pH de la disolución (Tabla 5.1)

iv) Tiempo de equilibrio

Según la bibliografía (37,66,73,80), el tiempo necesario para alcanzarse el equilibrio de adsorción, aún para un mismo adsorbato, es muy variable según el tipo de carbón activo utilizado, oscilando desde algunas horas hasta varias semanas, según los casos. Por tanto, las conclusiones a este respecto no son extrapolables a otros sistemas, dada la gran variedad de carbones activos existentes.

De los experimentos realizados para la determinación de este tiempo de equilibrio (Tablas 5.5 a 5.10), en los que se seguía la variación de la concentración de soluto en la disolución con el tiempo, se dedujo un valor medio del mismo de 350 horas para el fenol y de 300 horas para el p-nitrofenol. Estos valores se obtuvieron para el caso más desfavorable (menor cantidad de adsorbente con la máxima concentración inicial de adsorbato en la disolución), asegurándose así de que se alcanzaba también el equilibrio en los restantes casos.

Se observó que tanto para el p-nitrofenol como para el ácido p-hidroxibenzoico el equilibrio se alcanzaba pronto y de forma clara, mientras que en el caso del fenol la disminución de concentración proseguía, aunque de modo casi inapreciable, -- continuamente con el tiempo. Esta lenta pero continua disminución hizo pensar en un principio en la posible descomposición del fenol en las condiciones de trabajo, posibilidad que fue posteriormente rechazada a la vista de los experimentos sobre estabilidad explicados en el apartado i) precedente. Para este sistema, por lo tanto, se consideró alcanzado el equilibrio a efectos prácticos cuando en 48 horas la disminución de concentración era similar al error de análisis del método espectrofotométrico utilizado. Este mismo efecto ha sido observado por R. Johanson y J. Neretnieks (66), y puede explicarse teniendo en cuenta el muy elevado porcentaje de

microporos del carbón activo utilizado y su distribución (Apartado 9.4.4. del apéndice), así como el menor tamaño de la molécula de fenol en comparación con el de las moléculas de los otros dos adsorbatos. Así, al poder acceder el fenol a microporos de mucho menor tamaño (que representan una gran proporción del volumen total de poros), su difusión en ellos resulta especialmente lenta, con lo que el equilibrio termodinámico riguroso es prácticamente inalcanzable, debiendo quizá hablarse en estos casos de "pseudoequilibrio".

6.1.2. Isotermas experimentales.- Ajuste a las ecuaciones teóricas

Aunque en principio se eligieron 3 temperaturas (40,25 y 10°C) para la obtención de las respectivas isotermas de equilibrio del fenol y del p-nitrofenol en carbón activo, se observó en el caso del fenol a 40°C una disminución continua y progresiva de su concentración en la disolución con el tiempo, así como la aparición de unos hongos en suspensión, causantes de una considerable dispersión de los puntos experimentales obtenidos. A la vista de esta degradación microbiológica del fenol (que se comenta más ampliamente en el apartado 6.1.3), no pudo determinarse su isoterma de adsorción a 40°C, por lo que se eligió para el mismo, como tercera temperatura, la de 1°C. Respecto de los demás adsorbatos, no se observó en ningún caso ninguna interferencia similar.

Las siete isotermas de adsorción, tres del fenol (25,10 y 1°C), tres del p-nitrofenol (40,25 y 10°C) y una del ácido p-hidroxibenzoico (25°C), obtenidas mediante los 163 experimentos resumidos en las Tablas 5.11 a 5.18, se ajustaron a diversas ecuaciones teóricas, como se indica a continuación.

Todas ellas pertenecen al tipo L-2 de la clasificación de Giles (33). Los puntos experimentales se ajustaron mediante el algoritmo de Marquard de regresión no lineal (Apartado 9.5 del Apéndice) a las ecuaciones teóricas de Langmuir, Freundlich, Prausnitz y Weber (expuestas en el apartado 2.5.2.), resumidas en la Tabla 6.1, obteniéndose así los valores de los parámetros característicos de las mismas.

En la Tabla 6.2 se presenta un resumen de dichos parámetros, incluyendo el error medio correspondiente a cada ajuste. Para las tres primeras isothermas dicho error medio, \bar{e}_n , se calculó como:

$$\bar{e}_n = \frac{\sum_{i=1}^N |(n_{cal})_i - (n_{exp})_i|}{N} \quad [6-1]$$

siendo N el número de puntos de equilibrio introducidos en el ajuste, (n_{exp}) el valor experimental de la concentración de adsorbato en la fase sólida y (n_{cal}) el valor de la misma reproducido por la ecuación correspondiente. En el caso de la isoterma de Weber, este error medio \bar{e}_c se calculó como:

$$\bar{e}_c = \frac{\sum_{i=1}^N |(c_{cal})_i - (c_{exp})_i|}{N} \quad [6-2]$$

estando aquí referido a las concentraciones experimental, (c_{exp}) y calculada (c_{cal}) en la fase líquida.

Los puntos experimentales, junto con los ajustes de cada una de las ecuaciones teóricas se representan en las figuras 6.2 a 6.8. En ellas, dada la absoluta coincidencia entre los ajustes proporcionados por las ecuaciones de Prausnitz y Weber, se representan ambos con una única curva.

i) Ecuación de Langmuir

La reproducción con esta ecuación de los datos de equilibrio de sistemas sólido-líquido es, en general, tal como se indicó en la introducción, francamente defectuosa. En efecto, en el caso de la adsorción de fenol y ácido p-hidroxibenzoico reproduce los puntos experimentales con un error medio muy próximo al 10%, llegando hasta el 18% en el caso del p-nitrofenol. Las desviaciones son especialmente elevadas en los extremos de la curva de equilibrio: en el caso de concentraciones bajas por la mayor dispersión de los puntos experimentales en ese intervalo motivada por los mayores errores en los análisis, y en la zona de concentraciones elevadas debido a la tendencia asintótica saturante de la ecuación teórica.

Todo ello es lógico ya que los sistemas estudiados no satisfacen las hipótesis de Langmuir: el carbón activo se caracteriza por su heterogeneidad superficial, para concentraciones elevadas puede formarse multicapa y por último también se producen interacciones adsorbato-adsorbato.

ii) Ecuación de Freundlich

Esta isoterma, una de las primeras aplicadas a sistemas sólido-líquido, reproduce bastante bien los puntos experimentales de equilibrio, excepción hecha de los correspondientes a los intervalos de concentraciones tanto muy bajas como elevadas. Esto es debido a que si bien las hipótesis de Freundlich de heterogeneidad de la superficie y de existencia de interacciones entre las moléculas de adsorbato, son más realistas que las de Langmuir, su ecuación se separa también de la ley de Henry en la zona de concentraciones bajas. No obstante, la reproducción es muy similar a la de las isotermas de Prausnitz y Weber, incluso para estas concentraciones bajas. Los errores medios de los ajustes a es

TABLA 6.1

Ecuaciones de las isothermas de adsorción utilizadas para el ajuste de los datos experimentales

Isoterma	Ecuación	Parámetros ajustables
Langmuir	$n = \frac{Q \cdot k \cdot c}{1 + k \cdot c}$	k, Q
Freundlich	$n = b \cdot c^{1/e}$	b, e
Prausnitz	$\frac{1}{n} = \frac{1}{A c} + \frac{1}{B c^\beta}$	A, B, β
Weber	$c = a_1 \cdot n (a_2 n^{a_3} + a_4)$	a_1, a_2, a_3, a_4

ta ecuación, resumidos también en la tabla 6.2, oscilaron entre el 2.4% y el 5.0% según los casos.

iii) Ecuación de Prausnitz

Como se comentó (Apartado 2.5.2), esta ecuación es en realidad una combinación de las dos anteriores junto con la ley de Henry para adsorción.

Al ser válida para todo tipo de superficies, tener en cuenta las interacciones entre las moléculas de adsorbato, y coincidir con la ley de Henry para bajas concentraciones, se ajusta mucho mejor que las dos ecuaciones anteriores a los datos experimentales, siendo necesario como contrapartida el cálculo de un tercer parámetro adicional en comparación con ellas. A diferencia de la ecuación de Freundlich, reproduce correctamente los puntos experimentales de equilibrio en todo el intervalo de concentraciones, incluidos los valores extremos. El error medio oscila, según los sistemas, entre el 1.2% y el 2.7% solamente.

iv) Ecuación de Weber

A diferencia de las ecuaciones anteriores, la de Weber es totalmente empírica, y expresa la concentración de adsorbato en la fase líquida como función explícita de la existente en la fase sólida, lo que en determinados casos puede resultar ventajoso. No obstante, presenta la desventaja de necesitar el cálculo de un cuarto parámetro.

Aparentemente, a la vista de los errores medios de la Tabla 6.2 (desde un 5% hasta incluso un 54% en el caso de la adsorción de p-nitrofenol a 40°C), la reproducción sería incluso peor que con la isoterma de Langmuir. Realmente esto no es así, ya que el ajuste con la ecuación de Weber es prácticamente coin-

TABLA 6.2.

Ajuste de los datos experimentales de equilibrio a las isoterms teóricas:
Parámetros de ajuste y errores medios.

Adsorbato	Temperatura (°C)	Langmuir			Freundlich			Prausnitz			Weber					
		Q	K	\bar{e}_n	b	1/b	\bar{e}_n	A	B	β	\bar{e}_h	a ₁	a ₂	a ₃	a ₄	\bar{e}_c
Fenol	25	2.179	5.620	9.3	1.697	0.273	5.6	37.333	1.630	0.203	1.5	0.153	0.714	0.945	2.128	6.4
	10	1.966	5.409	9.6	1.527	0.268	2.5	54.068	1.596	0.231	1.2	0.213	0.787	0.673	2.446	5.2
	1	2.004	4.094	8.3	1.440	0.244	2.4	38.602	1.529	0.205	1.3	0.176	1.422	-0.360	3.373	17.3
p-nitrofenol	40	2.461	11.921	16.5	2.042	0.213	2.6	315.575	2.078	0.196	1.8	0.012	4.907	-0.361	2.417	54.8
	25	2.519	14.734	17.8	2.251	0.205	3.7	608.164	2.269	0.188	1.5	0.018	2.212	0.243	2.163	9.0
	10	2.842	12.087	18.8	2.513	0.203	3.1	958.914	2.523	0.195	2.3	0.012	0.676	0.177	4.020	12.7
a. p-hidroxí benzoico	25	1.807	10.051	11.3	1.581	0.226	3.9	78.116	1.637	0.190	2.7	0.127	3.554	0.276	0.300	12.2

cidente con el proporcionado con la ecuación de Prausnitz. Como ya se ha indicado previamente, este error está referido a la concentración de adsorbato en la fase líquida, lo que motiva errores relativos grandes en el intervalo de valores pequeños de la misma, dada la elevada pendiente de la curva de equilibrio en esa zona.

Puede resumirse, por tanto, que la ecuación más adecuada para la reproducción de los datos de equilibrio obtenidos resultó ser la de Prausnitz, de acuerdo con investigaciones anteriores para los mismos sistemas(74).

Como se verá más adelante, en el modelo cinético en el que se linealiza la isoterma de adsorción, son necesarios los puntos de equilibrio reproducidos por la ecuación teórica utilizada, y éstos se calcularían con bastante error si se utilizase la ecuación de Freundlich, ya que como se ha visto, no ajusta bien los puntos de equilibrio correspondientes a concentraciones bajas, y es justamente en esa zona de la isoterma donde se realizaron los experimentos cinéticos. Sin embargo, cuando no se lleva a cabo tal linealización resulta más cómoda la utilización de la isoterma de Freundlich, dada la sencillez de sus derivadas. En este caso, para la determinación de los parámetros de la ecuación de Freundlich se ajustaron únicamente los puntos experimentales situados dentro del intervalo de concentraciones en que se realizaron los experimentos cinéticos; el ajuste así realizado proporciona una reproducción de los datos de equilibrio con un error inferior al 2.5% en todos los casos. Dichos parámetros, junto con los errores medios definidos como en la ecuación 6.1, se resumen en la tabla 6.3.

TABLA 6.3

Ajuste de los datos experimentales de equilibrio a las isoter_{mas} de adsorción de Freundlich, en el intervalo de concentra_{ciones} del estudio cinético.

Adsorbato	Temperatura °C	b	1/e	\bar{c}
Fenol	25	1.914	0.340	2.4
	10	1.671	0.322	1.1
	1	1.566	0.308	0.3
p-nitrofenol	40	2.169	0.240	1.5
	25	2.355	0.220	2.2
	10	2.669	0.228	2.1

TABLA 6.4

Calores isostéricos de adsorción, $(\Delta H)_{ads}$, del sistema p-nitro_{fenol}/carbón activo para distintos grados de adsorción,

n (mmol/g)	$(\Delta H)_{ads}$ (cal/mol)
0	6495.3
0.05	6469.1
0.1	6485.0
0.3	6414.8
0.5	6339.3
0.7	6245.3
1.0	6100.9
1.5	5940.7
2.0	5870.0
2.5	5831.1

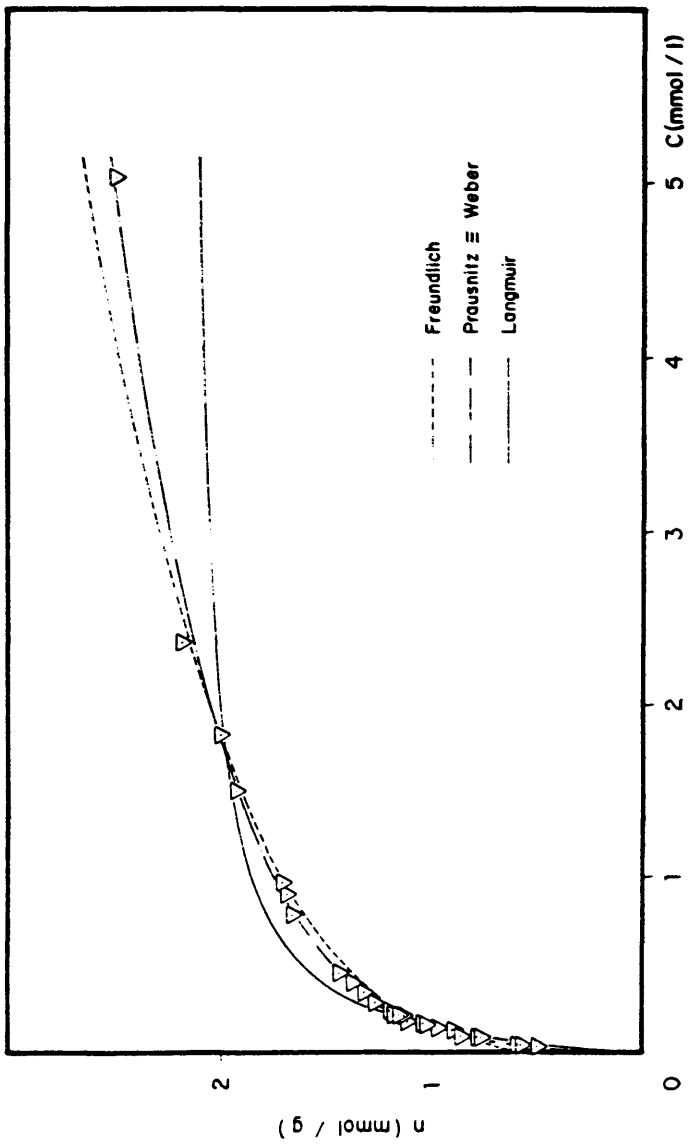


Figura 6.3. Modelo de adsorción de Zn(II) en un suelo a 25°C. Ajuste de los factores de adsorción teóricos a los puntos experimentales.

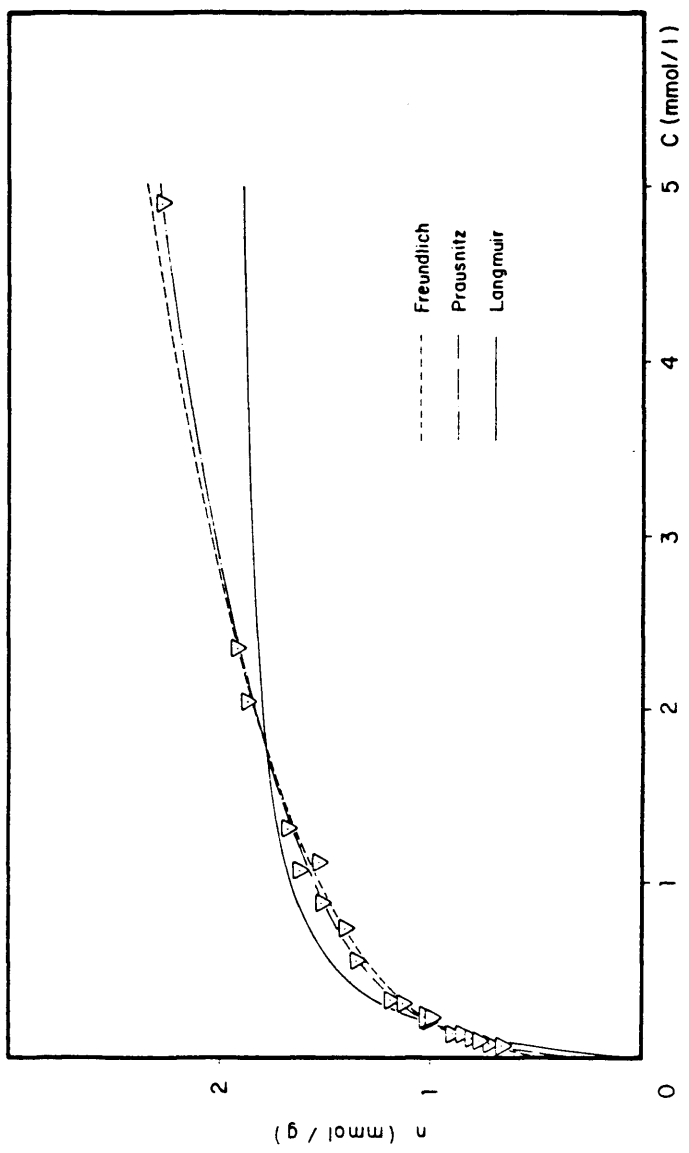


Figura 1.1. Sistema terno Carbono activado - HCN. Ajuste de Las Isotermas de adsorción teóricas a los puntos de equilibrio experimental de n .

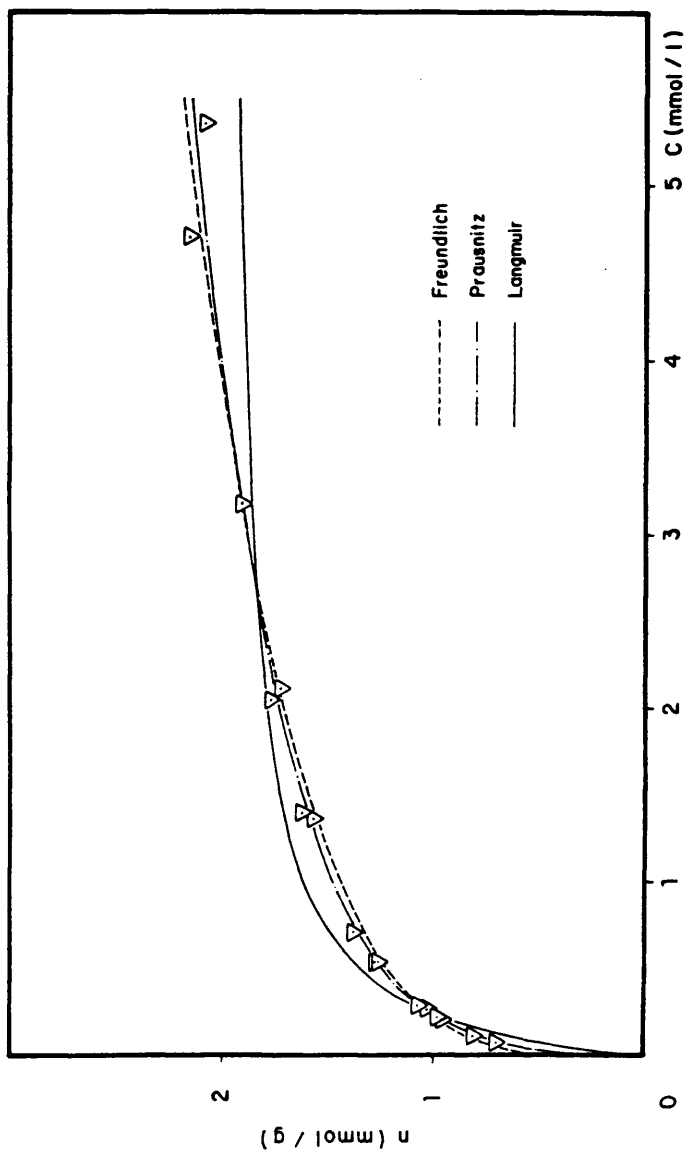


Figura 6.4 - Sistema fenol/carbón activo a 19°C. Ajuste de las isotermas de adsorción teóricas a los puntos de equilibrio experimentales.

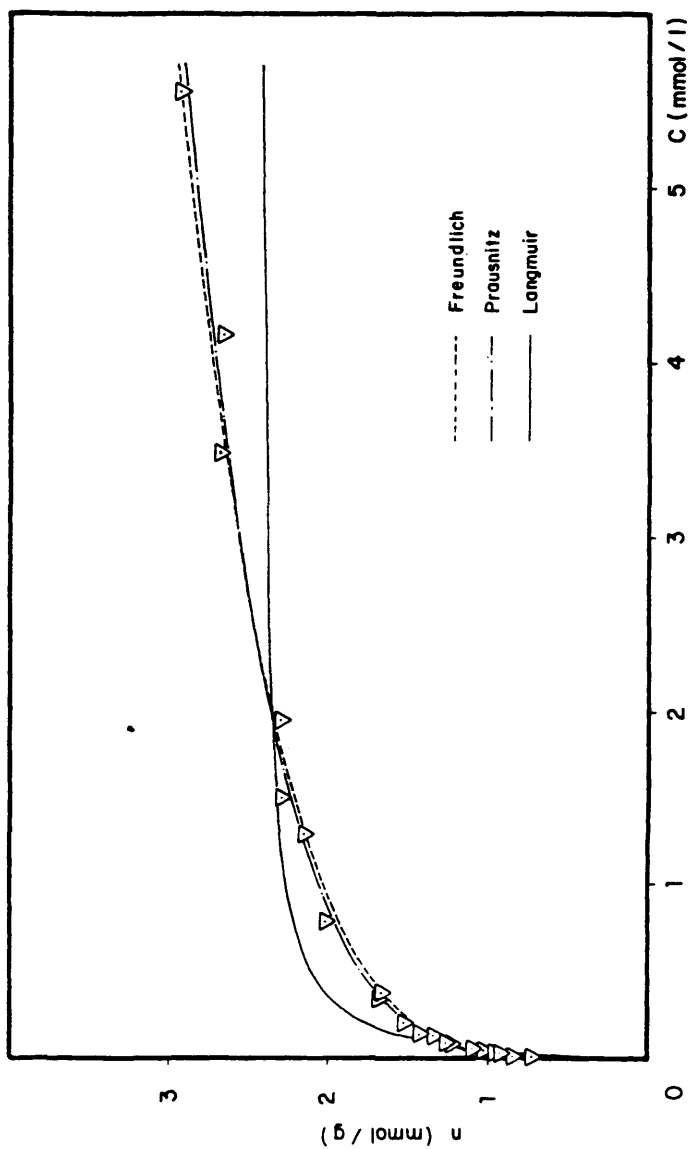


Figura 0.5 - Sistema p-nitrofenol/carbón activo a 10°C. Ajuste de las isotermas de adsorción teóricas a los puntos de equilibrio experimentales.

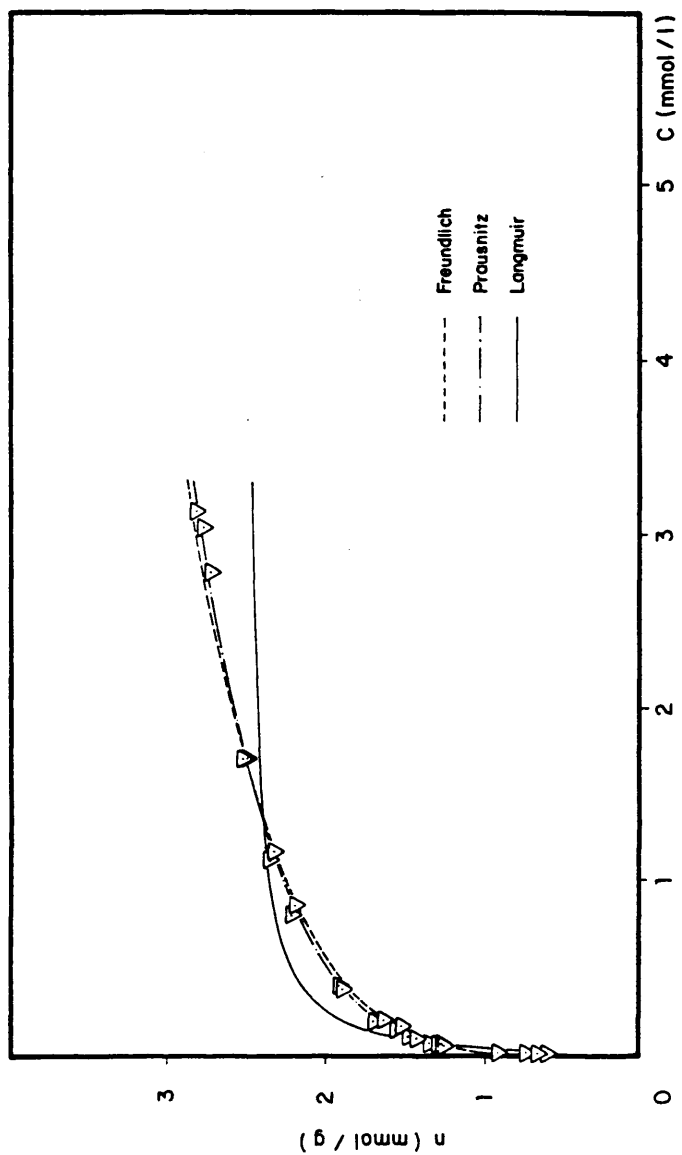


Figura 6.6 - Sistema p-nitrofenol/carbón activo a 25°C. Ajuste de las isotermas de adsorción teóricas a los puntos de equilibrio experimentales.

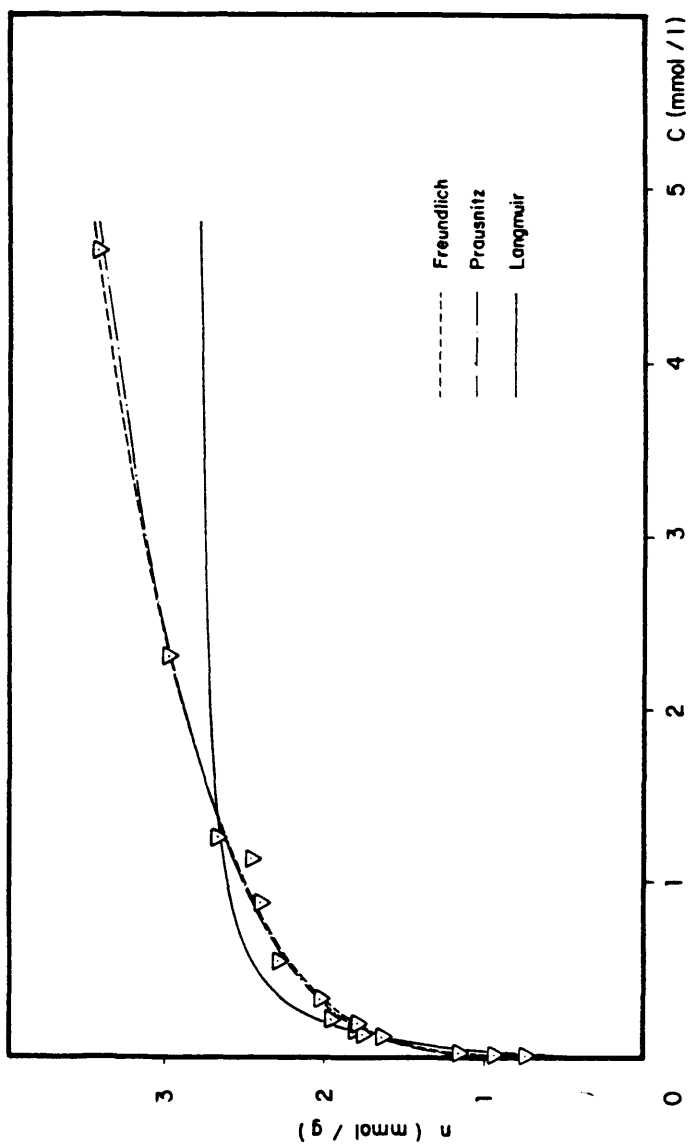


Figura 6.7 - Sistema p-nitrofenol/carbón activo a 102°C. Ajuste de las isotermas de adsorción teóricas a los puntos de equilibrio experimentales.

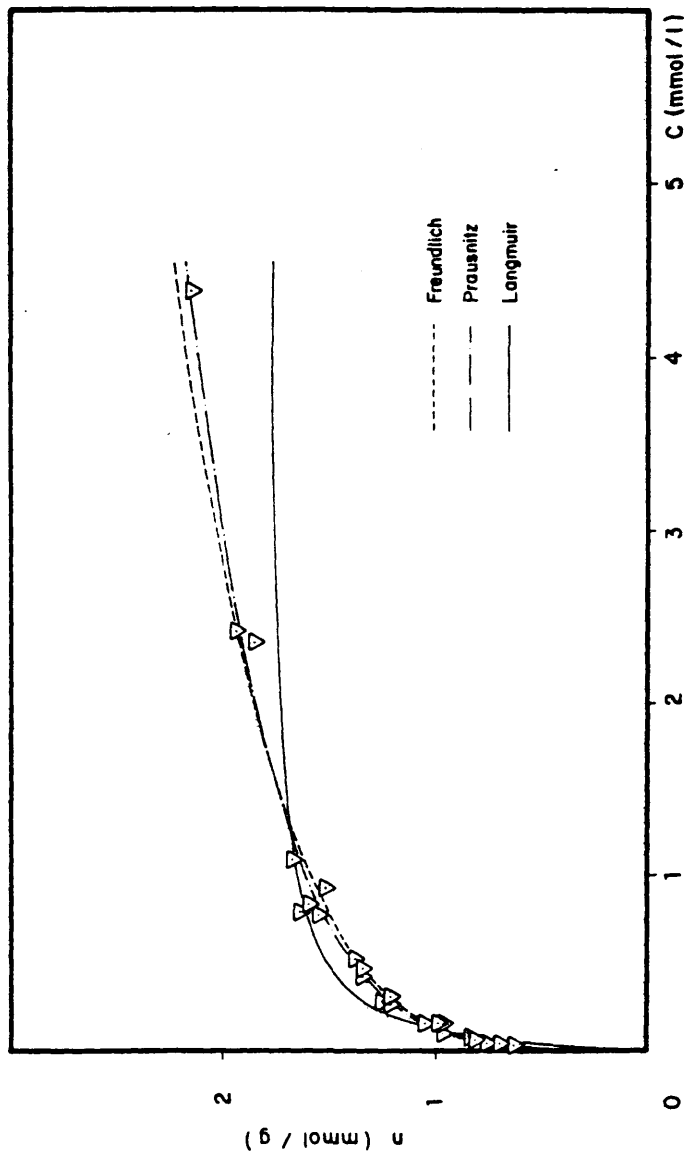


Figura 0.8 - Sistema ac. p-hidroxibenzoico/carbón activo a 25°C.- Ajuste de las isotermas de adsorción teóricas a los puntos de equilibrio experimentales.

6.1.3. Influencia de la temperatura

i) Sistema fenol-carbón activo

Como ya se ha indicado, en el caso de los experimentos de adsorción de fenol a 40°C, se observó en ocasiones una disminución continua y no decreciente de la concentración del mismo - en la fase líquida, lo que provocaba una gran dispersión en los puntos experimentales obtenidos (Figura 6.9).

Incluso cuando se mantenía en contacto la disolución fenólica con el carbón activo a esta temperatura durante tiempos superiores a los 15 días, se observó la aparición en el seno de la misma de asociaciones de microorganismos en forma de micelios. Estos microorganismos fueron analizados en el Centro de Estudios del Agua, adscrito al C.S.I.C., resultando ser hongos del tipo fi comiceto, capaces de formar micelios macroscópicos. Estos hongos aerobios degradan el fenol utilizando como sustrato al propio car bón activo (75). Su presencia no se detectó sin embargo a otras temperaturas, ni tampoco en las disoluciones de los otros dos ad sorbatos utilizados (p-nitrofenol y ácido p-hidroxibenzoico).

El hecho de no aparecer hongos con el fenol a otras tem peraturas parece ser debido a la gran influencia de esta variable sobre el crecimiento de estos microorganismos. En cuanto a su - - ausencia en el caso del p-nitrofenol a 40°C es debido al carácter fungicida de éste.

Al no ser posible, pues, la obtención de la isoterma de adsorción de fenol a 40°C, se optó por obtener la correspondiente a 1°C, como ya se ha indicado, a fin de disponer de datos de equi librio a tres temperaturas diferentes.

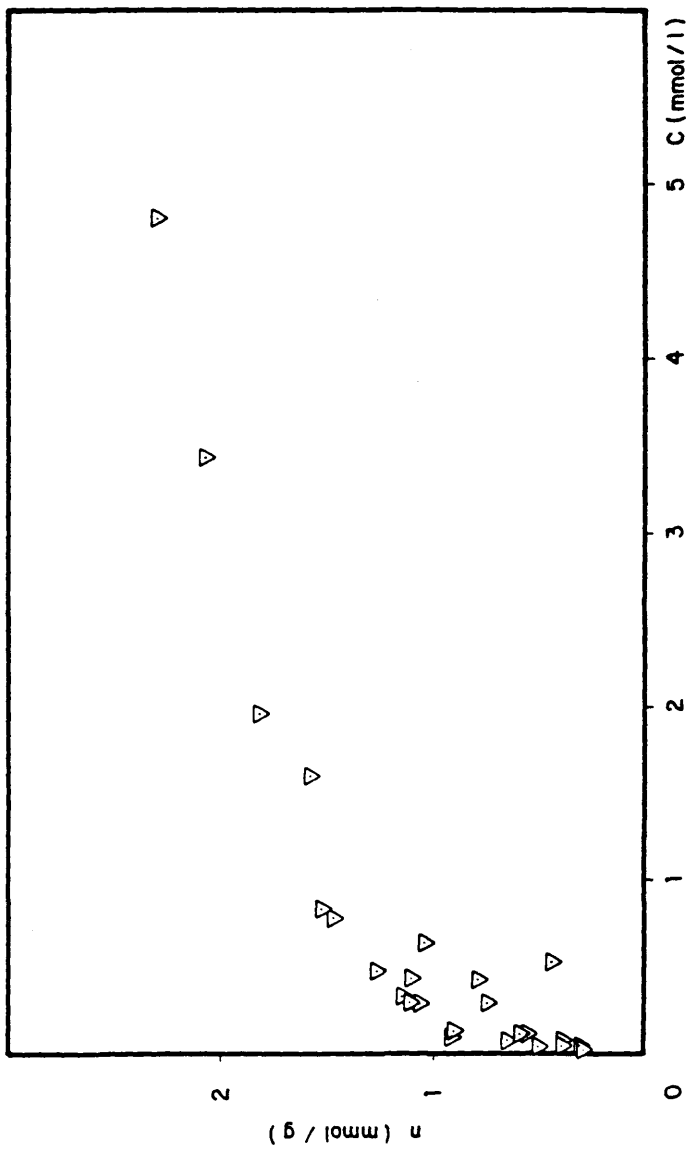


Figura 6.9 - Supuestos puntos experimentales de equilibrio del fenol a 402 C.

En la Figura 6.10 se han representado los ajustes de las isotermas experimentales de equilibrio de este sistema a la ecuación de Prausnitz, habiéndose prescindido de la representación de los puntos de equilibrio para una mayor claridad.

Como puede observarse, la capacidad de adsorción de fenol del carbón activo aumentó al hacerle la temperatura, lo que es contrario a lo observado en otros trabajos para sistemas similares (24, 37, 50). Por otra parte, si se trata de calcular teóricamente el calor de adsorción con la ecuación de Van't Hoff a partir de las isosteras, correspondientes a la Figura 6.10, se observa que el proceso resultaría endotérmico, mientras que determinado experimentalmente de modo cualitativo el proceso es exotérmico (como todo proceso de adsorción, en general). Esta aparente contradicción puede explicarse por el hecho de que las isotermas obtenidas son de "pseudoequilibrio" y no de equilibrio real, debido, como ya se ha indicado, a que una elevada proporción del área específica del carbón activo utilizado (71%) corresponde a poros de diámetro inferior a los 20 Å, a los que el fenol puede acceder (a diferencia de los otros adsorbatos utilizados), estando favorecida su difusión en los mismos con el aumento de la temperatura. No debe extrañar que en el caso de otros carbones activos con distinta distribución de tamaño de poros (menor porcentaje de microporos) no se produzca la citada inversión de las isotermas con la temperatura, pues ya no serían tan significativas las resistencias a la difusión en los poros de menor tamaño (50).

Cuando se trabaja a temperaturas aún más elevadas que en nuestro caso, también se observa un aumento de la capacidad de adsorción con la temperatura Seidel y col. lo justifican teniendo en cuenta la disminución del volumen específico molar del adsorbato a temperaturas superiores a su punto de fusión (80).

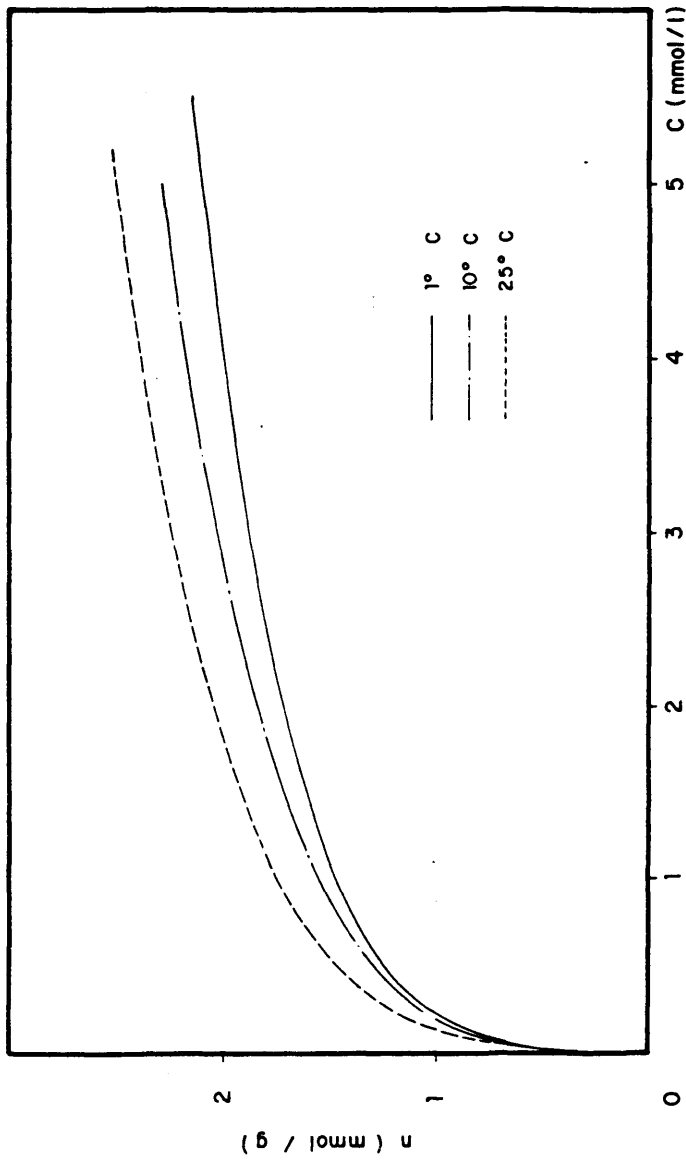


Figura 6.10 - Sistema fenol/carbón activo. Curvas de ajuste de los puntos experimentales a la ecuación de Prausnitz a 3 temperaturas. (25, 10 y 1°C)

Puesto que el contacto entre la disolución de fenol y el adsorbente se interrumpía cuando la disminución de la concentración de adsorbato en 48 horas era inferior al error de análisis, como ya se ha indicado, el punto así obtenido era de "pseudoequilibrio". No resultaba viable mantener más tiempo en contacto las disoluciones de fenol con el carbón activo, debido a los problemas que surgían por disgregación de las partículas de carbón en polvo, de muy difícil eliminación incluso por centrifugación, que afectaban al método de análisis ya que, ni siquiera con tiempos 10 veces superiores (alrededor de 2 meses) se llegaría a un estado de auténtico equilibrio (66).

En la Figura 6.11 se representa el ajuste a la ecuación de Prausnitz de las isothermas reducidas de este sistema a las tres temperaturas a las que se ha trabajado. En ellas se representa la cantidad adsorbida (en milimoles por gramo de adsorbente) frente a la concentración reducida, definida como el cociente:

$$c_r = \frac{c}{c_s} \quad [6-7]$$

siendo c_s la concentración de saturación en la disolución a esa temperatura.

Según la regla de Traube (24) cuya expresión matemática es:

$$k \cdot c_s = \text{constante} \quad [6-8]$$

donde k es el coeficiente de reparto del adsorbato entre fase líquida y fase adsorbida, las isothermas reducidas de un mismo sistema deberían superponerse para distintas temperaturas, ya que al normalizar la concentración del modo indicado se elimina la influencia de las interacciones con el disolvente. Esta circunstancia no se da en el sistema fenol/carbón activo, lo que demuestra que la adsorción no es meramente física, lo que está de acuerdo con el mecanismo de formación de enlaces donador-acep-

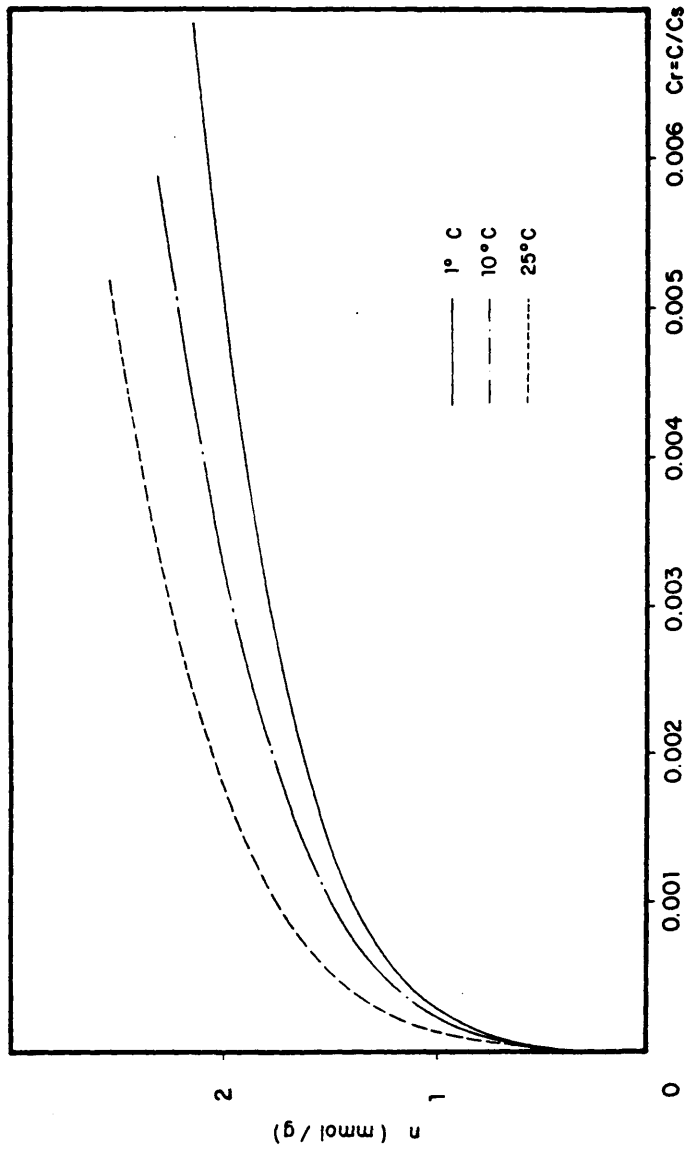


Figura 6.11 - Sistema fenol/carbón activo. Isotermas de equilibrio reducidas a tres temperaturas (25, 10 y 1°C)

tor entre los grupos superficiales del carbón activo y el anillo aromático del fenol, como ya se indicó en el apartado 2.4 (13).

ii) Sistema p-nitrofenol/carbón activo

En la Figura 6.12 se han representado los ajustes de los datos de equilibrio experimentales de este sistema a la ecuación de Prausnitz, prescindiendo como en el caso del fenol de la representación de los propios puntos experimentales, para una mayor claridad.

Como puede observarse, en este sistema no se produce inversión de la capacidad de adsorción con la temperatura, como en el caso del fenol, encontrándose como en la mayoría de los casos, con sistemas similares (13,72) que la capacidad de adsorción decrece con la temperatura.

Puesto que la adsorción de p-nitrofenol sobre carbón activo se comprobó cualitativamente que era exotérmica, lógicamente un incremento de la temperatura desplazaba la isoterma hacia un menor grado de recubrimiento para una concentración de equilibrio dada en la fase líquida.

Por otra parte, se calculó también cuantitativamente este calor de adsorción a partir de la ecuación de Van't Hoff:

$$(\Delta H)_{\text{ads}} = R \left(\frac{d \ln c}{d(1/T)} \right)_n \quad [6-9]$$

en la que $(\Delta H)_{\text{ads}}$ representa el calor isostérico de adsorción, T la temperatura en K, y R la constante universal de los gases ideales.

En la Figura 6.13 se representan las isosteras de adsorción de este sistema para distintos grados de recubrimiento y en la tabla 6.4 se dan los correspondientes valores de los calo-

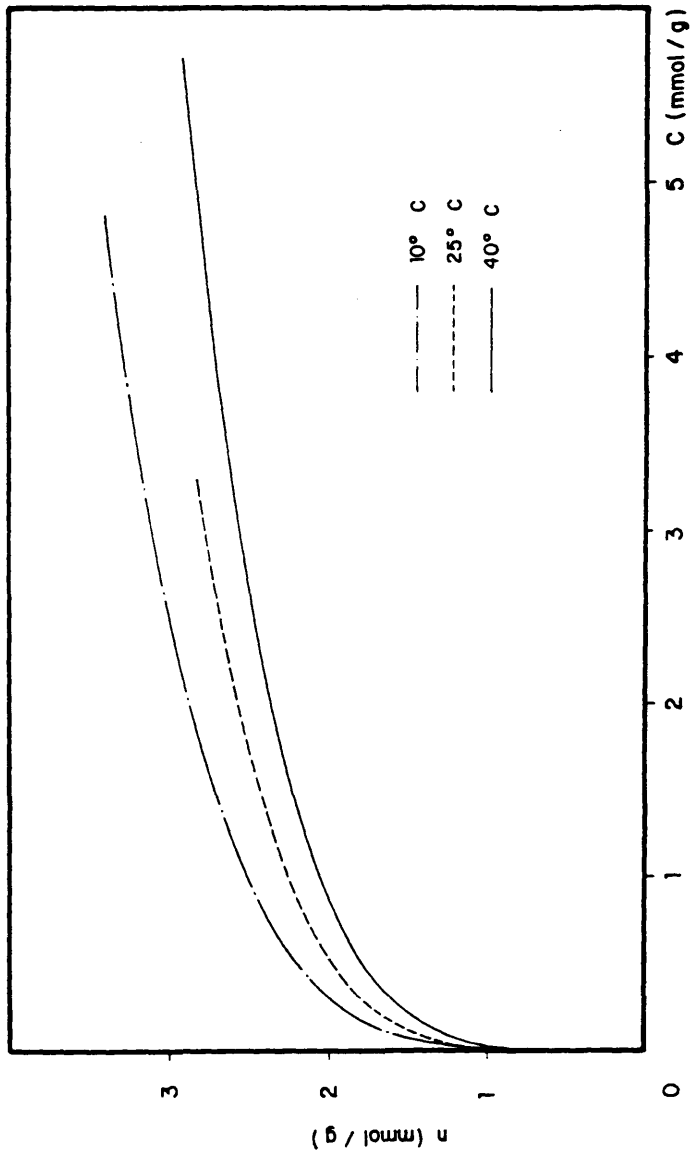


Figura 6.12 - Sistema p-nitrofenol/carbón activo. Curvas de ajuste de los puntos experimentales a la ecuación de Pransnitz a 5 temperaturas
40 25 10°C

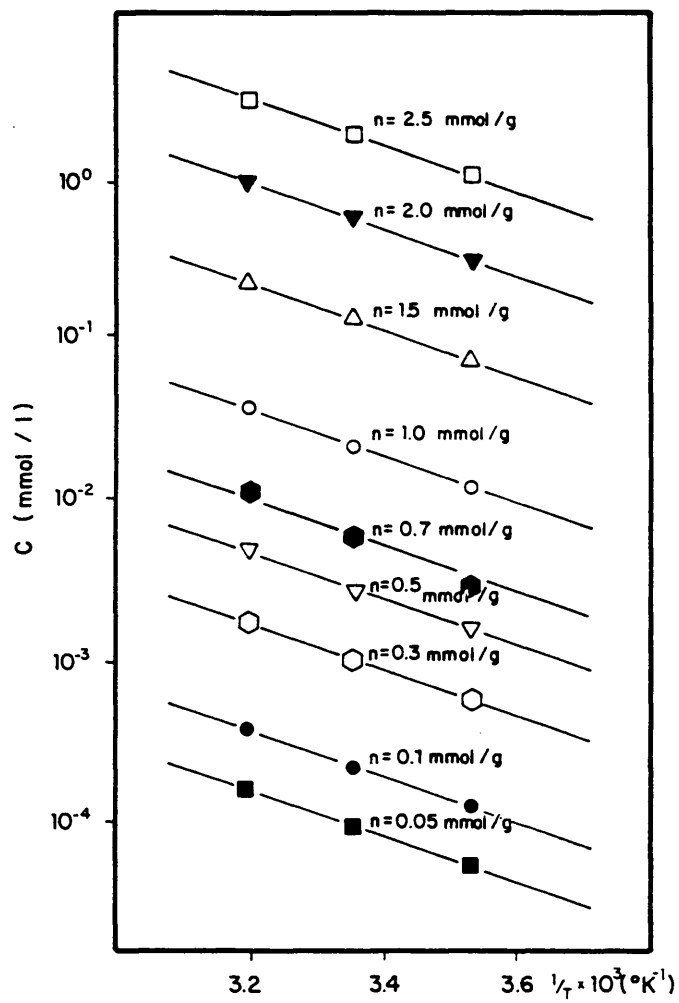


Figura 6.15 - Sistemas p-nitrofenol/carbon activo.
Isosteras para diversos grados de adsorción.

res isostéricos de adsorción calculados con la mencionada ecuación de Van't Hoff 6-9 a partir de las pendientes de aquéllas. El valor medio obtenido del calor isostérico de adsorción es de -6Kcal/mol, prácticamente coincidente con el obtenido para un sistema similar por Snoeyink y col.(76).

Se observó una ligera disminución del valor de este calor de adsorción al aumentar el grado de recubrimiento, correlacionándose ambos mediante la ecuación:

$$(-\Delta H)_{ads} = 6078.8 - 178.3 \ln (n) \quad [6-10]$$

o bien

$$(-\Delta H)_{ads} = -178.3 \ln (1.56 \times 10^{-15} n) \quad [6-11]$$

similares a las propuestas por M. Suzuki y T. Fujii para la adsorción de ácido propiónico sobre carbón activo (57).

Esta disminución del calor isostérico de adsorción está de acuerdo con lo expuesto por Halsey (77), según el cual, en el caso de isoterma tipo Freundlich para elevados grados de recubrimiento es indicativa de la heterogeneidad de la superficie del adsorbente.

Por otra parte, en la Figura 6.14 se ha representado el ajuste de las isoterma reducidas de este sistema a la ecuación de Prausnitz, observándose como en el caso del fenol que no se cumplía la regla de Traube (ecuación 6-8), al no superponerse dichas isoterma a distintas temperaturas. Esto se explica, como en el caso anterior, teniendo en cuenta que la adsorción de p-nitrofenol es también "específica", es decir con formación de enlaces donador-aceptor, entre adsorbato y los grupos funcionales de la superficie del adsorbente. La inversión en el orden de la capacidad de adsorción con respecto a la temperatura que se advierte en

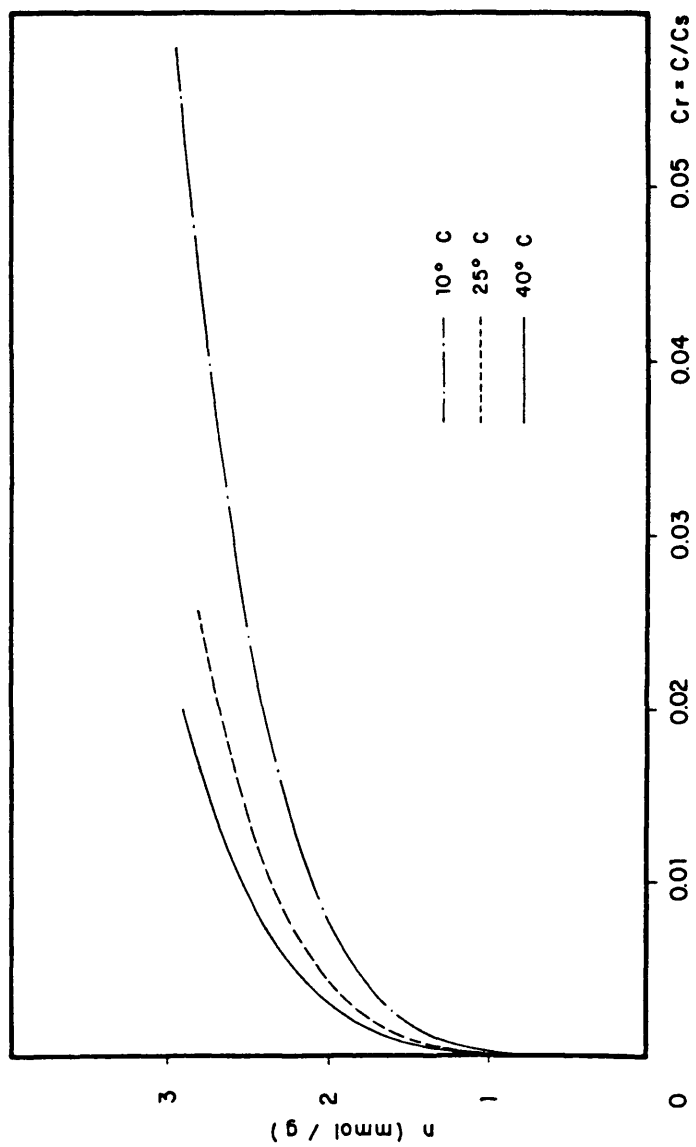


Figura 6.14 - Sistemas p-nitrofenol/carbón activo. Isoterma de equilibrio reducida, a tres temperaturas (10, 25 y 40°C)

la Figura 6.14, ya observada por otros autores (72), es debido a la muy acusada variación de la solubilidad con la temperatura. Según Mattson (24), una posible explicación sería la de considerar el proceso de adsorción del p-nitrofenol, eliminados los efectos de solvatación, endotérmico ($\Delta H_{ads}^{PNF} > 0$) de acuerdo con la ecuación:

$$(\Delta H)_{ads}^{PNF} = (\Delta H)_{ads}^{PNF(aq)} - (\Delta H)_{ads}^{H_2O} \quad [6-12]$$

al suponer que la adsorción de una molécula de p-nitrofenol implica la desorción previa de una de agua. No obstante, no se dispone de datos termodinámicos experimentales para la adsorción individual de agua o p-nitrofenol que permitirían confirmar la anterior suposición.

6.1.4. Comparación entre la adsorción de fenol, p-nitrofenol y ácido p-hidroxibenzoico en carbón activo

En la Figura 6.15 se representan los ajustes a la ecuación de Prausnitz de los datos experimentales de equilibrio de adsorción de fenol, p-nitrofenol y ácido p-hidroxibenzoico en el carbón activo a 25°C, y en la Figura 6.16 los correspondientes a la adsorción de fenol y p-nitrofenol a 10°C.

Para interpretar las distintas capacidades de adsorción del carbón activo para los distintos adsorbatos han de tenerse en cuenta los cuatro factores siguientes, característicos de cada adsorbato:

- Tamaño molecular.
- Solubilidad.

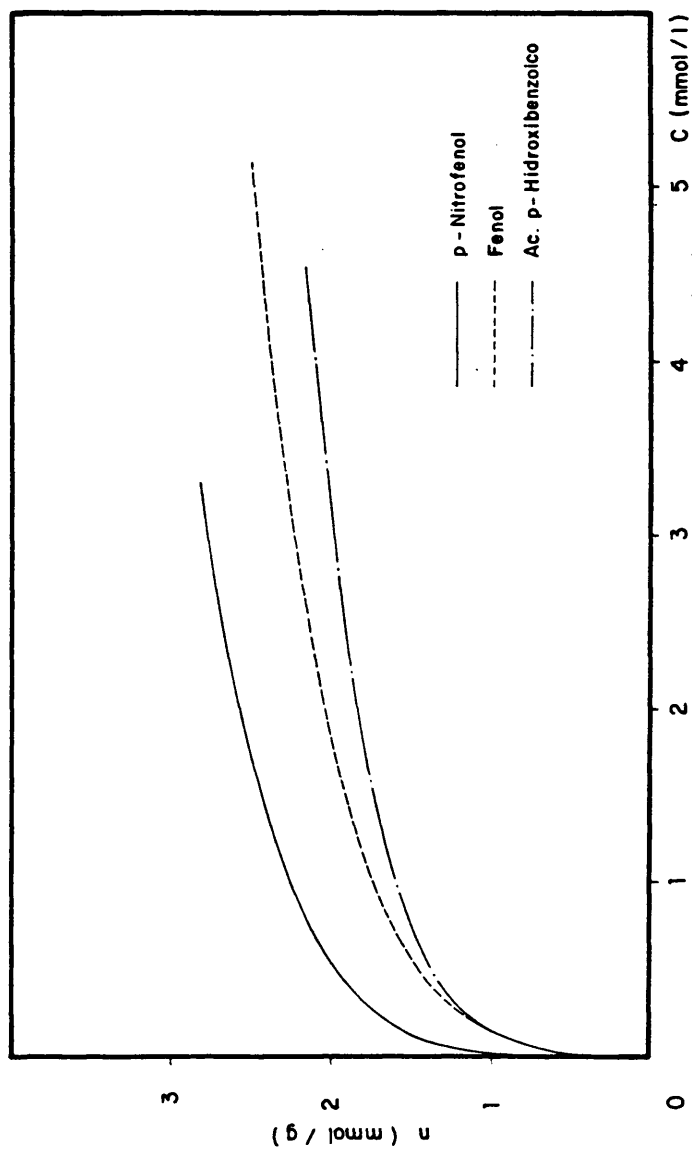


Figura 6.15 - Comparación de las isoterms de adsorción de fenol, p-nitrofenol y ácido p-hidroxibenzoico a 25°C.

- Activación del anillo bencénico.
- Equilibrio de disociación.

Con respecto al tamaño molecular, el ácido p-hidroxibenzoico y el p-nitrofenol son muy similares y ambos mayores que el fenol.

En cuanto a la solubilidad (apartado 9.2 del Apéndice) es decreciente en el siguiente orden:

fenol > p-nitrofenol > ácido p-hidroxibenzoico

Como ya se ha indicado, la adsorción de fenoles sobre carbón activo es de tipo específico, con la formación de enlaces donador-aceptor entre el sistema electrónico π del anillo bencénico del adsorbato y los grupos oxigenados, carboxílicos y carbonílicos, presentes en la superficie del carbón activo. La formación de estos enlaces se ve favorecida por la presencia de sustituyentes con carácter electronegativo en el anillo bencénico, ya que al desplazarse la nube electrónica del mismo hacia tales sustituyentes el anillo se activa como aceptor.

Por lo que respecta a la influencia de la solubilidad sobre el grado de adsorción, cuanto más soluble es un adsorbato en el disolvente utilizado, mayores son las fuerzas de solvatación que lo unen a él y más dificultado se ve el proceso de adsorción.

Con respecto al equilibrio de disociación, cabe decir que cuanto mayor sea la constante del mismo, menor será el grado de adsorción, ya que será mayor la presencia de adsorbato en forma aniónica.

En el caso del carbón activo utilizado, con una microporosidad muy desarrollada, resulta un importante factor a tener en cuenta el tamaño molecular del adsorbato. La influencia del mis-

mo sobre el tiempo de equilibrio ya se ha comentado en el caso del fenol, en el que eran necesarios tiempos mucho mayores que en el caso de los otros dos adsorbatos.

No obstante, pese a disponer de más superficie adsorbente accesible a él dado su menor tamaño, el fenol se adsorbe en menor proporción que el p-nitrofenol, tanto a 10 como a 25°C (Figuras 6.15 y 6.16), pues es más importante la influencia de los otros dos factores: la mayor solubilidad del fenol y la activación del anillo bencénico del p-nitrofenol por la presencia del grupo nitro (24), siendo las constantes de disociación del mismo orden de magnitud.

El ácido p-hidroxibenzoico resultó ser el adsorbato que se adsorbía en menor proporción, lo que se explica teniendo en cuenta que dado su mayor tamaño molecular, comparado con el fenol, dispone de menor superficie de adsorbente accesible que éste y además que su anillo no está tan activado por la presencia de un grupo nitró como en el caso del p-nitrofenol, prevaleciendo la influencia de estos dos efectos sobre el de su menor solubilidad. Por otra parte, su constante de disociación es tres órdenes de magnitud superior a la de los otros dos adsorbatos (7.0×10^{-8} para el p-nitrofenol, 1.3×10^{-8} para el fenol y 3.3×10^{-5} para el ácido p-hidroxibenzoico), haciéndose notar por tanto el menor grado de adsorción de las formas iónicas de estos adsorbatos, como ya se ha comentado (apartado 2.4.2). A todo esto hay que añadir la influencia del pH, que en el caso de este adsorbato, una vez añadido el carbón activo, se situaba alrededor de 4.5, valor que ya se separa algo del intervalo óptimo (Figura 6.1).

A la vista de este comportamiento respecto del equilibrio de adsorción, se desechó para el estudio cinético el ácido p-hidroxibenzoico por la posible interferencia de la variación de pH, y se mantuvo el fenol pese a la mayor dificultad de la obtención de sus isotermas de equilibrio, por ser junto con el p-nitrofenol el ad--

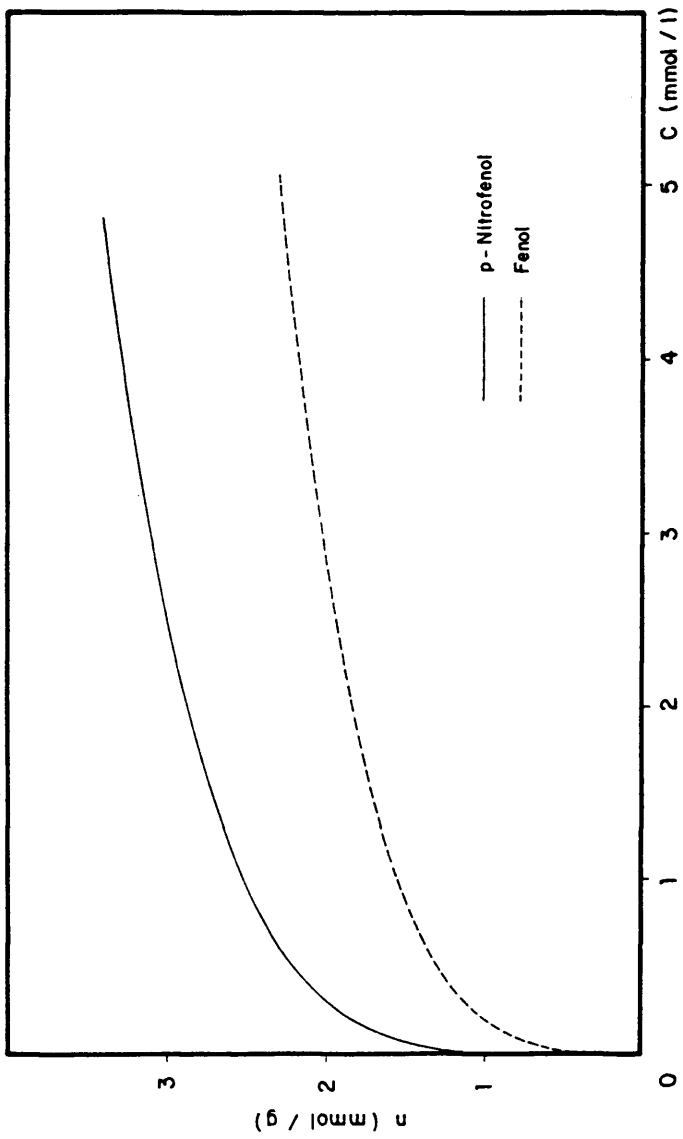


Figura 6.16 - Comparación de las isotermas de adsorción de fenol y p-nitrofenol a 109 C.

sorbato más utilizado en estudios similares en la bibliografía, lo que permitiría la comparación de los resultados existentes en la misma con los aquí obtenidos.

6.2. CINÉTICA

6.2.1. Experimentos previos: influencia de las distintas variables

Los experimentos cinéticos previos que a continuación se discuten se realizaron con el objeto de determinar los valores de las variables y condiciones de operación que permitían alcanzar un grado de aproximación al equilibrio superior al 90% en unos tiempos de experimentación razonables, en general no superiores a 8 horas. Este grado de aproximación al equilibrio ($Z = (C_0 - C)/(C_0 - C_e)$) quedó definido en el apartado 5.2.

Los valores experimentales de Z se representan siempre -- frente al tiempo, haciendo pasar por los distintos puntos las curvas que resultan de su ajuste a la ecuación [6-39] que más adelante se comenta.

i) Sistema fenol-carbón activo

Reproducibilidad de los experimentos

Los experimentos cinéticos IF-1 e IF-2 (Tablas 5.19 y 5.20) se realizaron con las mismas condiciones experimentales manteniendo constantes todas las variables que afectan a la velocidad de adsorción. Los puntos experimentales obtenidos se han representado en la Figura 6.17, pudiendo observarse su ajuste a una curva cinética única, comprobándose con ello la reproducibilidad de los experimentos.

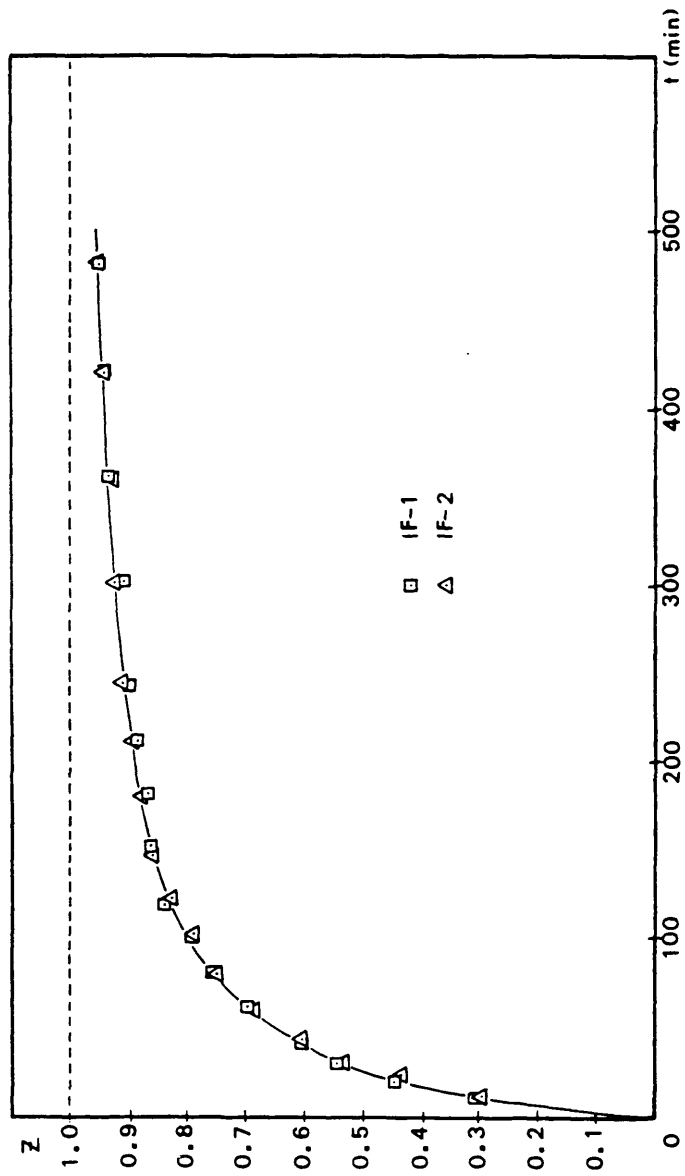


Figura 6.17 - Reproducibilidad de los experimentos cinéticos de adsorción del fenol en carbón activo (experimentos de las tablas 5.19 y 5.20)

Velocidad de agitación

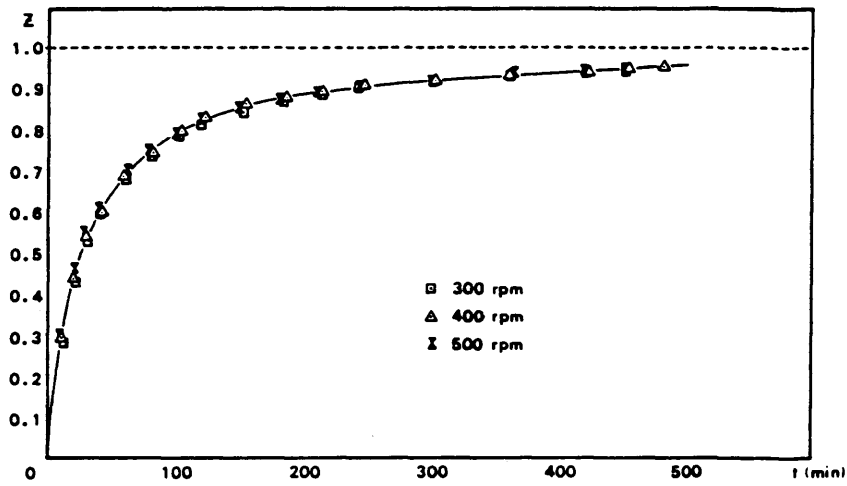
Los experimentos cinéticos IF-1, IF-3 e IF-4 (Tablas 5.19, 5.21 y 5.22) se realizaron con las mismas condiciones de operación a excepción de la velocidad de agitación (400, 300 y 500 r.p.m., respectivamente), cuya influencia se trataba de estudiar.

En la Figura 6.18 se han representado los puntos experimentales, pudiendo observarse que se ajustan a una curva única, por lo que puede afirmarse que en el intervalo de velocidades de agitación estudiado, su influencia sobre la cinética de adsorción es despreciable. Este hecho es indicativo de que la etapa de transferencia de materia externa no es controlante del fenómeno global de la adsorción, siéndolo por tanto la de difusión en el interior de los poros.

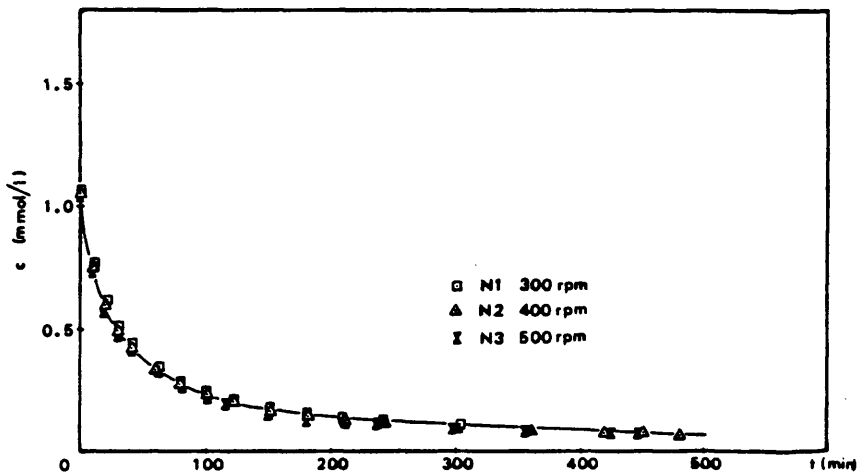
Por otra parte, al finalizar los experimentos se separó la fase líquida con el carbón pulverizado formado, de las partículas de carbón restantes. Estas últimas, después de ser lavadas en agua destilada, y ser sometidas a calefacción durante al menos 48 horas a 110°C., fueron pesadas de nuevo, comprobándose que para las tres velocidades de agitación indicadas, el peso de adsorbente pulverizado era sensiblemente inferior al 1% del peso inicial.

Cantidad de adsorbente

Los experimentos cinéticos IF-1, IF-5 a IF-7 (Tablas 5.19 y 5.23 a 5.25) se realizaron manteniendo constante todas las variables excepto la cantidad de adsorbente, cuya influencia se quería estudiar. Estos experimentos se han representado gráficamente en la Figura 6.19, donde se observa, como es lógico, una mayor velocidad de adsorción para mayores cantidades de adsorbente, siendo esta influencia muy acusada.



(a)



(b)

Figura 6.18 - Influencia de la velocidad de agitación (N) en la adsorción del fenol en carbón activo (experimento)

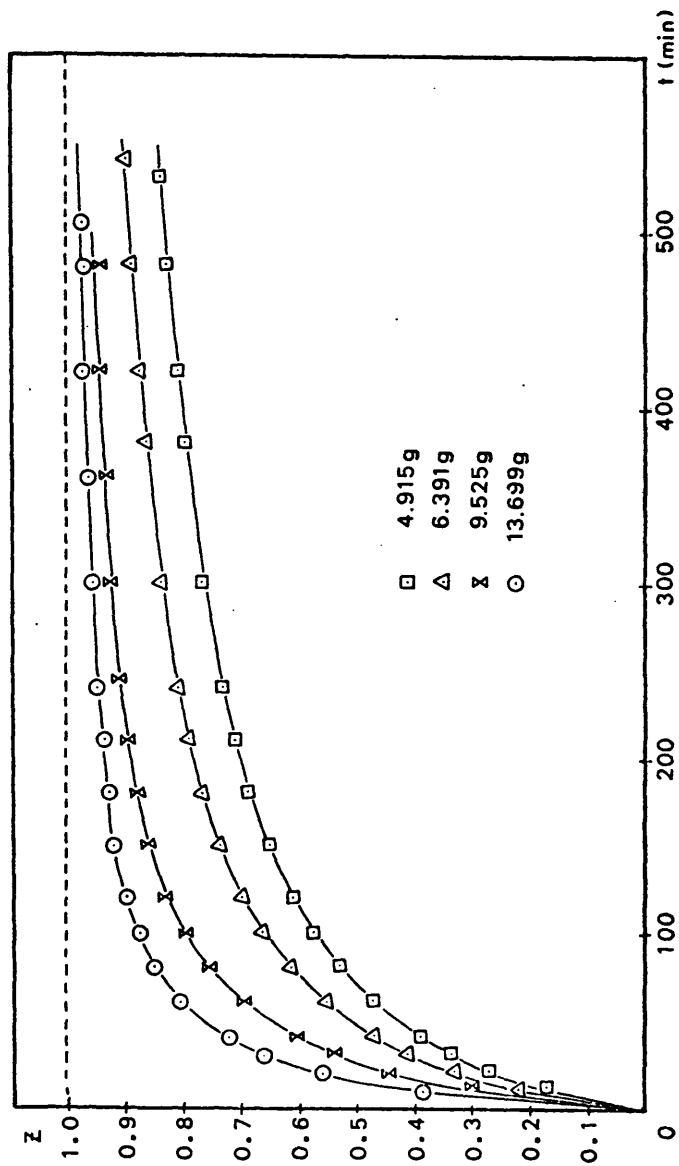


Figura 6.19 - Influencia de la cantidad de adsorbente (W) en la velocidad de adsorción del fenol en carbón activo (experimentos de las tablas 5.19 y 5.23 a 5.25)

Concentración inicial de adsorbato. (Cantidad de adsorbente constante)

Los experimentos cinéticos IF-1, e IF-8 a IF-10 (Tablas 5.19 y 5.26 a 5.28) se realizaron variando únicamente la concentración inicial de adsorbato, manteniendo constantes todas las demás variables. Estos experimentos se han representado gráficamente en la Figura 6.20, observándose un ligero aumento de la velocidad de adsorción al disminuir la concentración inicial, si bien conforme se aproximan al equilibrio, las curvas cinéticas se van haciendo prácticamente coincidentes.

Concentración inicial de adsorbato. (Concentración de equilibrio constante)

Los experimentos cinéticos IF-1 e IF-11 a IF-13 (Tablas 5.29 a 5.31) se realizaron variando la concentración inicial de adsorbato y la cantidad inicial de adsorbente, de modo que las concentraciones de equilibrio fuesen las mismas en todos ellos. Los resultados obtenidos se han representado gráficamente en la Figura 6.21, donde se observa un aumento de la velocidad de adsorción para concentraciones iniciales mayores, pesos de carbón activo también mayores, como se observa en la Figura 6.22, lo que indica que prevalece la influencia de la mayor cantidad de adsorbente en dicha velocidad de adsorción.

Se confirma que la etapa controlante es la difusión en los poros del adsorbente, ya que las curvas cinéticas resultan mucho más sensibles a las variaciones del peso de carbón activo (es decir, del número de poros disponibles) que a las variaciones de concentración inicial del fenol en la disolución para un mismo peso de carbón (un mismo número de poros disponibles). Aún llegándose al mismo punto final de equilibrio (c_e , n_e), las velocidades de adsorción son siempre mayores cuanto más carbón activo haya.

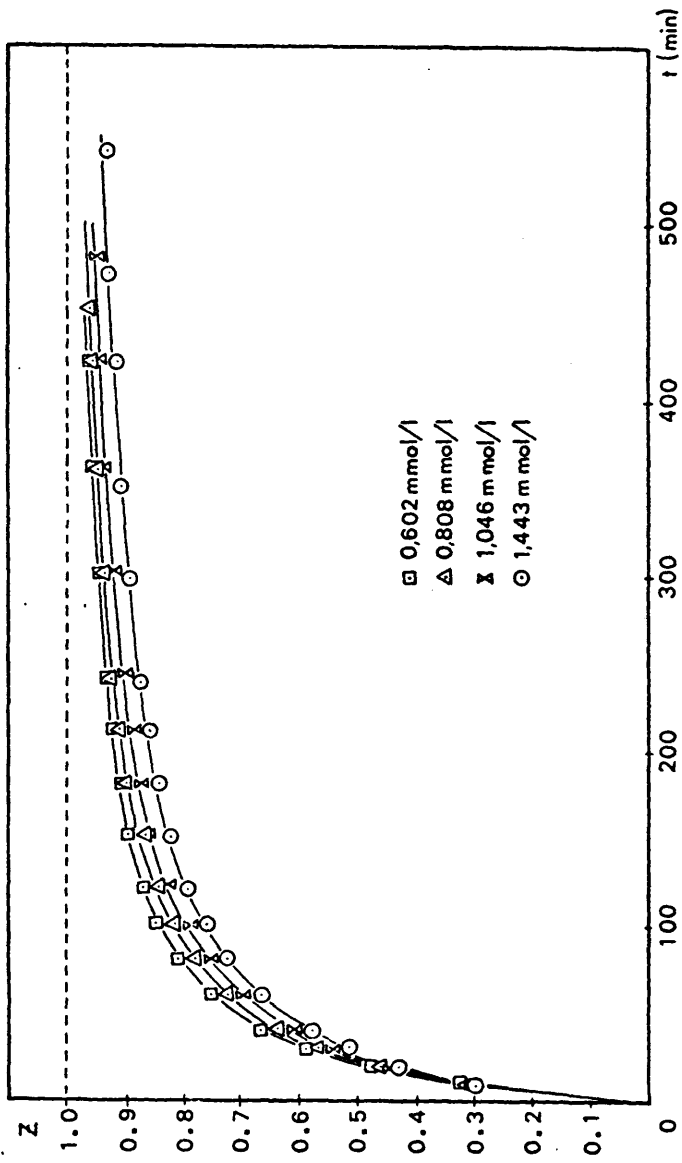


Figura 6.20 - Influencia de la concentración inicial de fenol en la disolución (C_0) sobre la velocidad de adsorción en carbón activo (cantidad de adsorbente constante) (experimentos de las tablas 5.19 y 5.26 a 5.28)

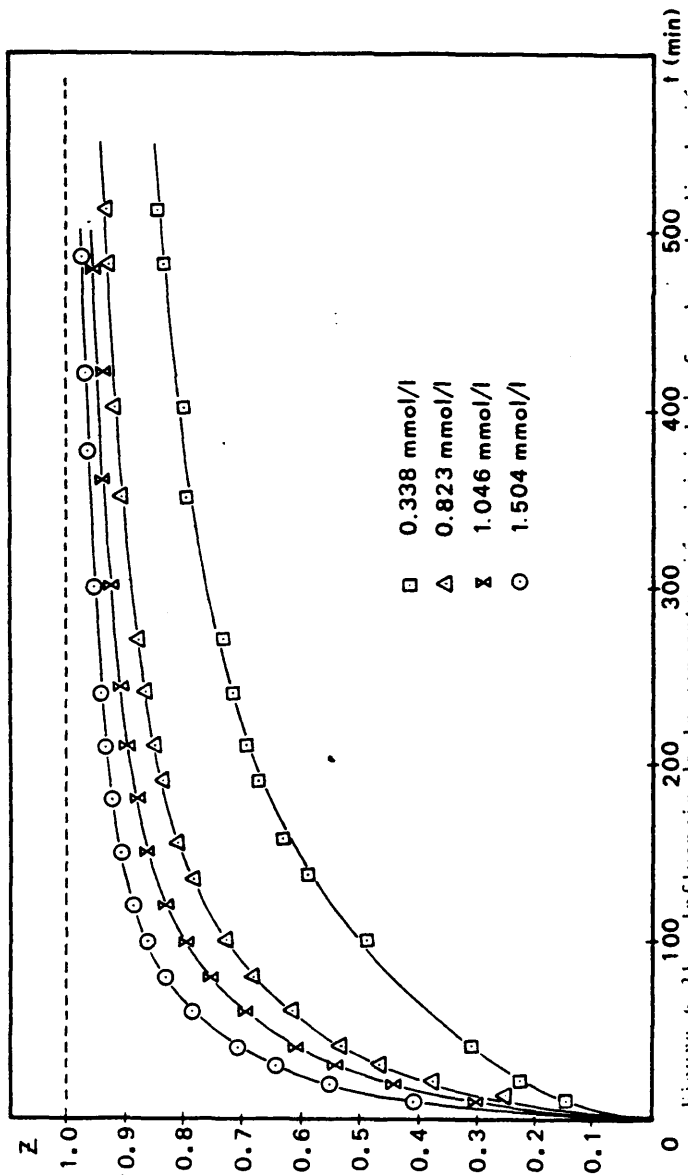


Figura 6.21 - Influencia de la concentración inicial de fenol en la disolución (C_0) sobre su velocidad de adsorción en carbón activo (concentración instantánea) ex erimentos de las tablas 5.29

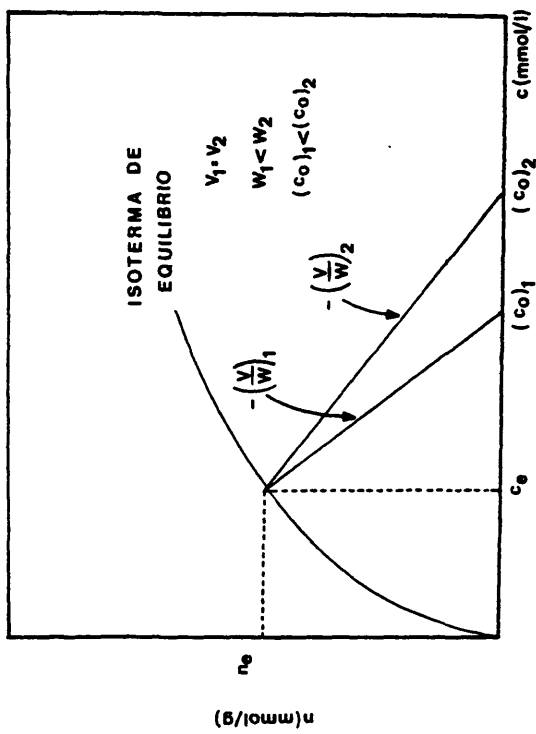


Figura 6.22 - Adsorción para distintas concentraciones iniciales (c_0) y distintas cantidades de carbón activo (W), y un mismo punto final de equilibrio (n_e, c_e), según el balance de materia - (ecuación 4.1)

Diámetro de partícula

Los experimentos cinéticos IF-1, IF-14 e IF-15 (Tablas 5.19, 5.32 y 5.33) se realizaron variando únicamente el diámetro de partícula, manteniendo constantes las restantes variables. En la Figura 6.23 se representan los resultados obtenidos, observándose que la velocidad de adsorción aumenta al disminuir el radio de las partículas.

Se confirma de nuevo que la difusión del fenol en el interior de los poros del carbón activo es la etapa controlante del proceso.

ii) Sistema p-nitrofenol-carbón activo

Reproducibilidad de los experimentos

Los experimentos cinéticos IPF-1 e IPF-2 (Tablas 5.71 y 5.72) se realizaron con las mismas condiciones experimentales, manteniendo constantes todas las variables. Los resultados obtenidos se representan en la Figura 6.24, donde al igual que en el caso del fenol, queda de manifiesto la reproducibilidad de los experimentos.

Velocidad de agitación

En los experimentos cinéticos IPF-1, IPF-3 e IPF-4 (Tablas 5.71, 5.73 y 5.74) se varió únicamente la velocidad de agitación (400, 300 y 500 r.p.m. respectivamente), manteniendo constante el resto de las variables. En la Figura 6.25 puede observarse que, al igual que en el caso de fenol, a partir de 400 r.p.m., tampoco aquí influye la velocidad de agitación sobre la velocidad de adsorción en el intervalo estudiado.

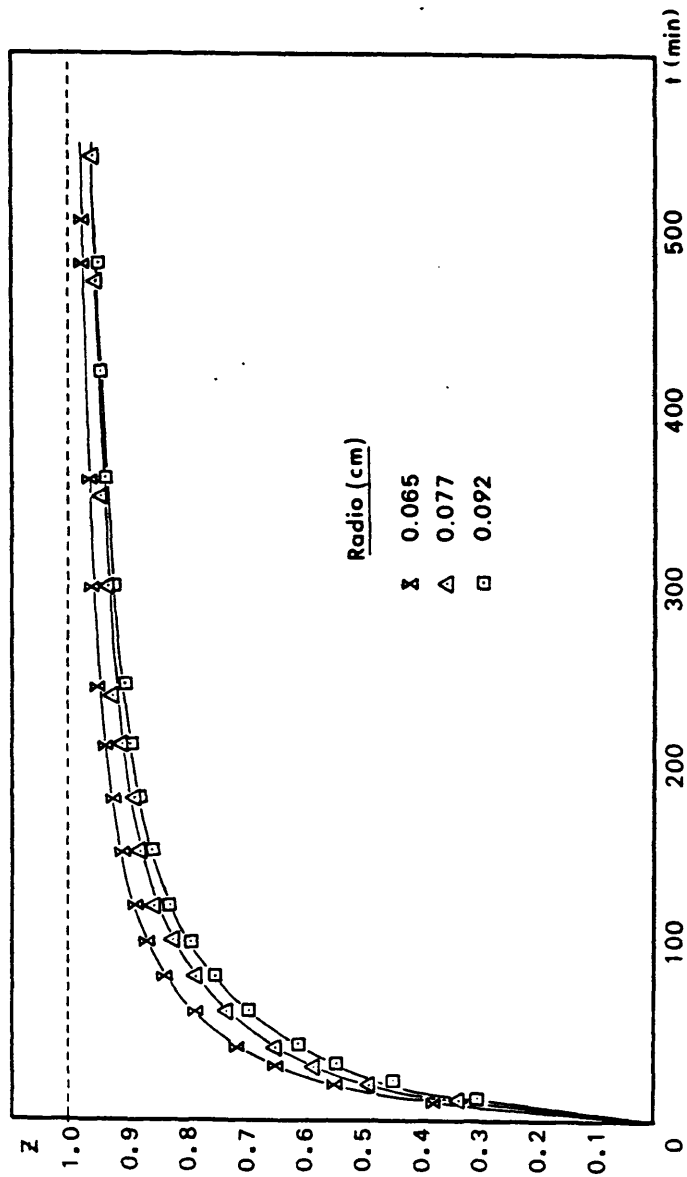


Figura 6.25 - Influencia del tamaño de partícula en la velocidad de adsorción del fenol en carbón activo (experimentos de las tablas 5.19, - 5.32 y 5.33)

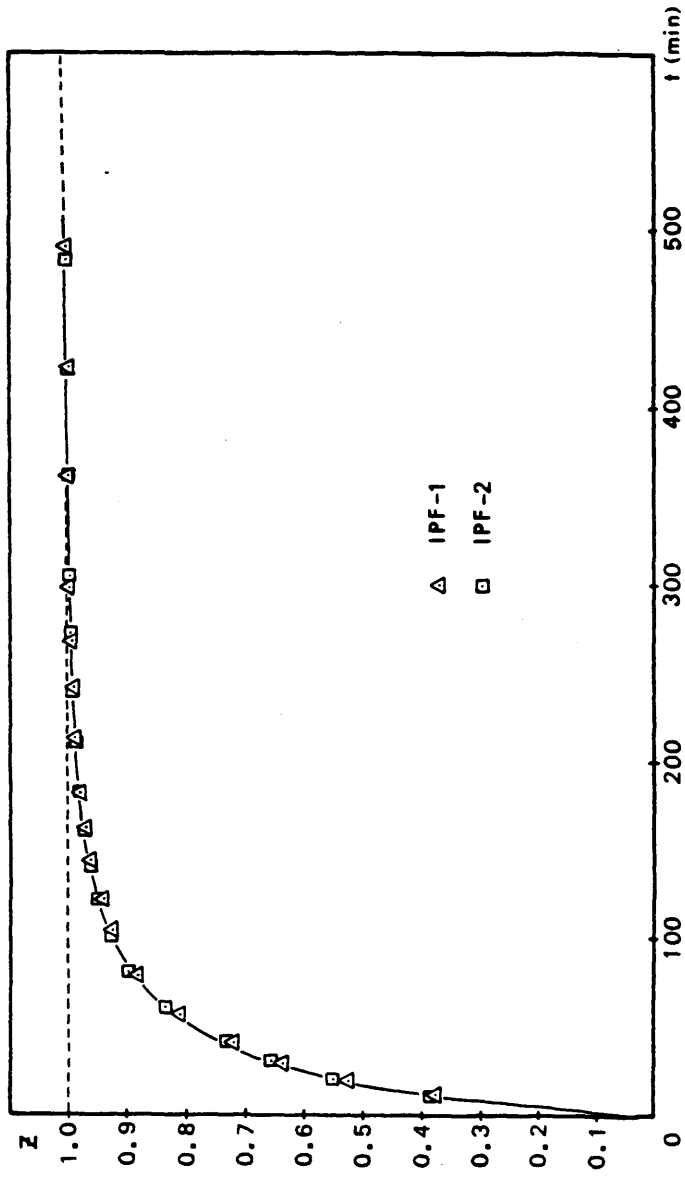
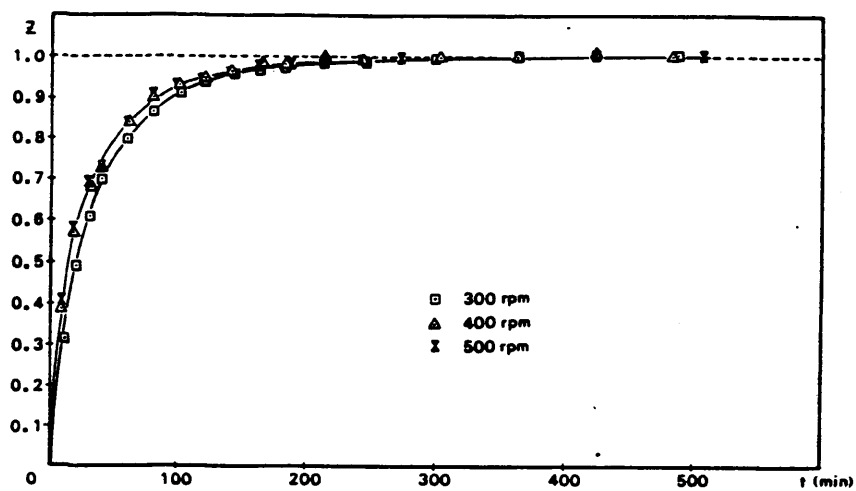
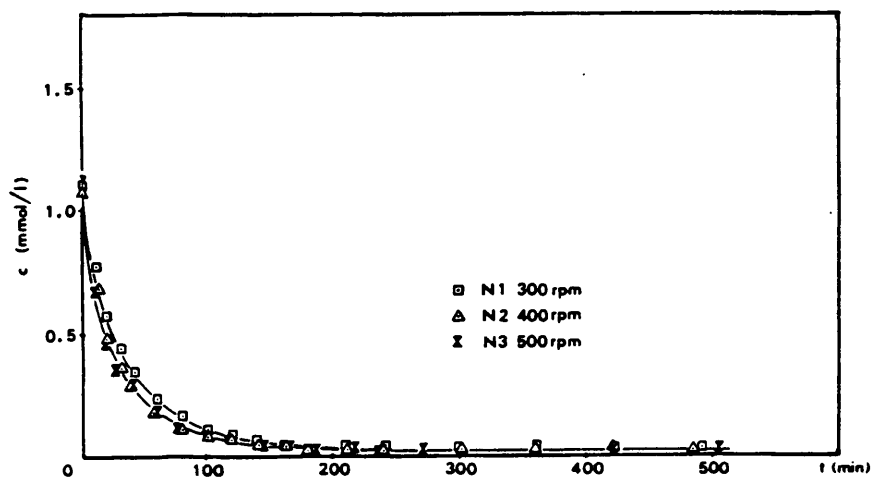


Figura 6.21 - Reduccionabilidad de los experimentos cineticos de adsorcion de n-nitrofenol en carbon activo (experimentos de las tablas 5.71



(a)



(b)

Figura 6.25 - Influencia de la velocidad de agitación (N) en la velocidad de adsorción de p-nitrofenol en carbón activo (experimentos de las tablas 5.71, 5.73 y 5.74).

Cantidad de adsorbente

En los experimentos cinéticos IPF-1 e IPF-5 a IPF-7 (Tablas 5.71 y 5.75 a 5.77) se varió únicamente el peso de adsorbente, manteniendo constantes todas las demás variables. En la Figura 6.26 se observa el acusado aumento de la velocidad de adsorción con la cantidad inicial de adsorbente, tal y como ocurría con el fenol.

Concentración inicial de adsorbato. (Cantidad de adsorbente constante)

Los experimentos cinéticos IPF-1 e IPF-8 a IPF-10 (Tablas 5.71 y 5.78 a 5.80) se realizaron variando únicamente la concentración inicial de adsorbato, manteniendo constantes todas las demás variables. Los resultados, representados en la Figura 6.27 indican una influencia de la concentración inicial de adsorbato, idéntica a la observada en el caso del fenol en este tipo de experimentos.

Concentración inicial de adsorbato. (Concentración de equilibrio constante)

Los experimentos cinéticos IPF-1 e IPF-11 a IPF-13 (Tablas 5.71 y 5.81 a 5.83) se realizaron variando la concentración inicial de adsorbato y la cantidad de adsorbente de modo que se llegaran a obtener concentraciones de equilibrio coincidentes. Los resultados, representados en la Figura 6.28, indican al igual que en el caso del fenol, que prevalece la influencia de la cantidad de adsorbente sobre la de la concentración inicial en la velocidad de adsorción, siendo válidos aquí los mismos comentarios hechos en el caso del fenol.

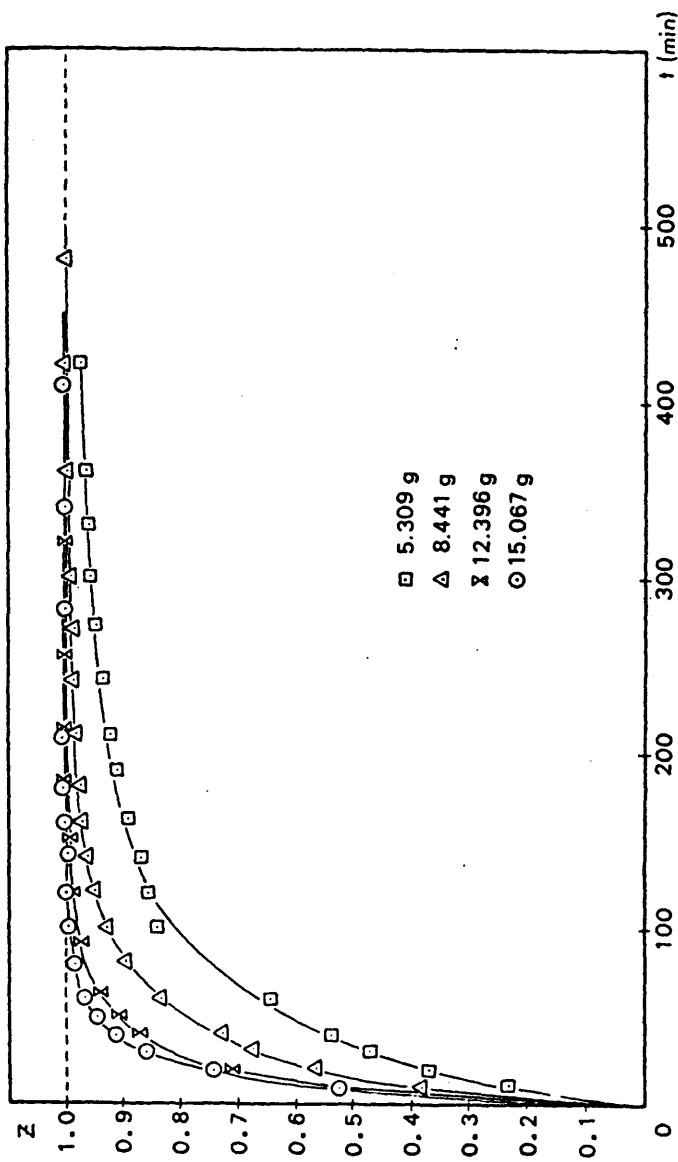


Figura 6.26 - Influencia de la cantidad de adsorbente (W) en la velocidad de adsorción del p-nitrofenol en carbón activo (experimentos de las tablas 5.71, 5.75 a 5.77)

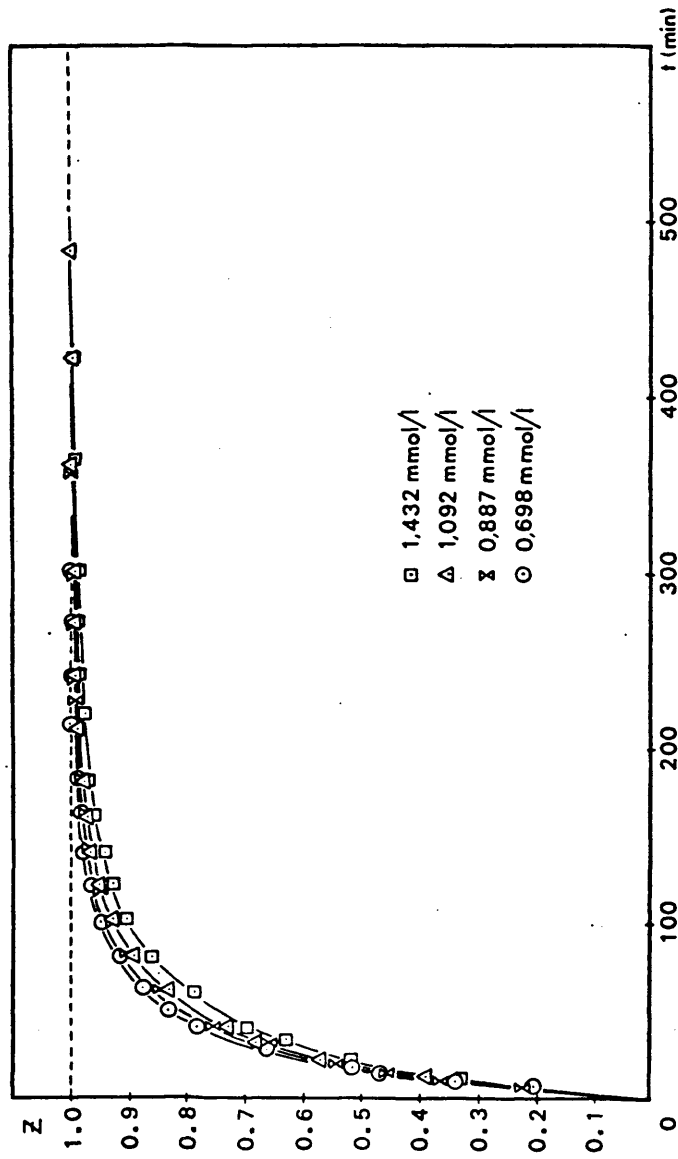


Figura 6.27 - Influencia de la concentración inicial de n-nitrofenol en la disolución (C_0) sobre su velocidad de adsorción en carbón activo (cantidad de adsorbente constante) (experimentos de las tablas 5.71 y 5.78 a 5.80)

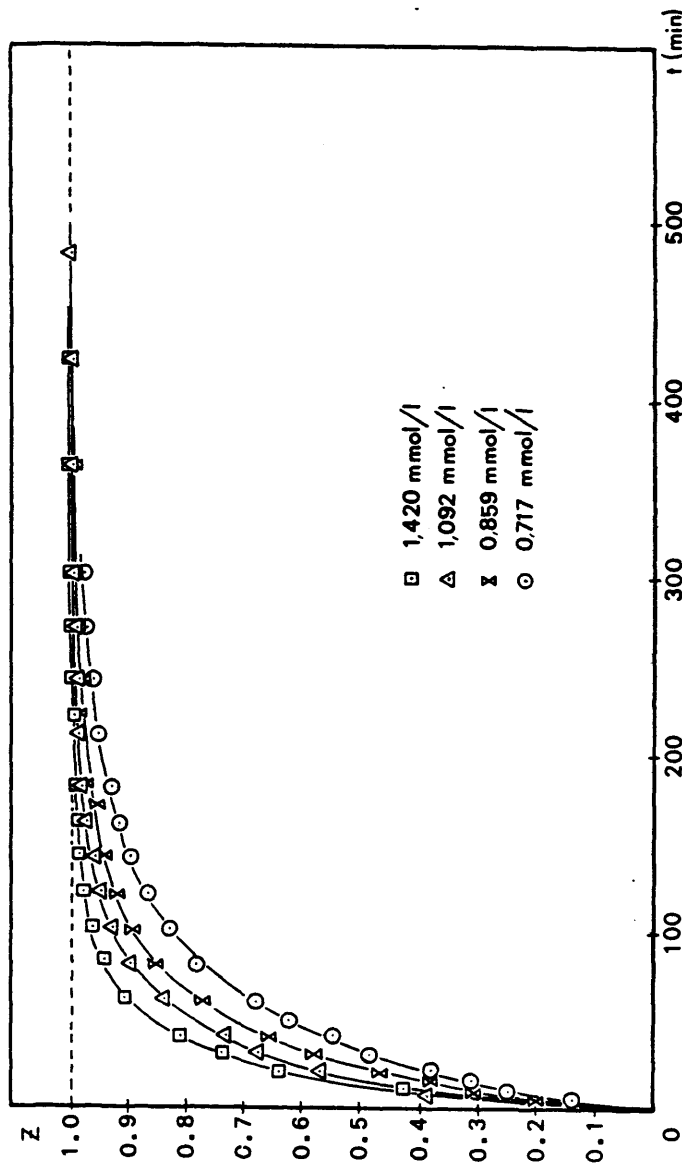


Figura 6.28 - Influencia de la concentración inicial de p-nitrofenol en la disolución (C_0) sobre su velocidad de adsorción en carbón activo (concentración de equilibrio constante) (experimentos de las tablas --)

Diámetro de partícula

Los experimentos cinéticos IPF-1, IPF-14 e IPF-15 (Tablas 5.71, 5.84 y 5.85), representados en la Figura 6.29, se realizaron variando únicamente el tamaño de partícula, y manteniendo constantes las restantes variables. A la vista de los mismos, puede concluirse de nuevo también en el caso del p-nitrofenol, es la difusión interna la etapa controlante del proceso.

iii) Condiciones de operación

Los resultados precedentes ponen de manifiesto que la cinética de adsorción de ambos compuestos fenólicos en el carbón activo implica dos etapas, una muy rápida, durante las primeras horas, responsable de la mayor parte de la adsorción ($Z = 0.8$), y otra etapa más lenta (sin solución de continuidad), de mucha mayor duración, hasta alcanzar el equilibrio. En ambos casos, el proceso está controlado por la difusión en los poros, siendo las variables que más afectan a las curvas cinéticas el peso de adsorbente y el tamaño de partícula del mismo.

Como consecuencia de los indicados resultados se optó por realizar el resto de la experimentación cinética, tanto para el fenol como para el p-nitrofenol, con las siguientes condiciones de operación:

N: 400 r.p.m.
C: 0.5 - 2.0 mmol/l
W: 3 - 15 g.
R: 0.092 cm.

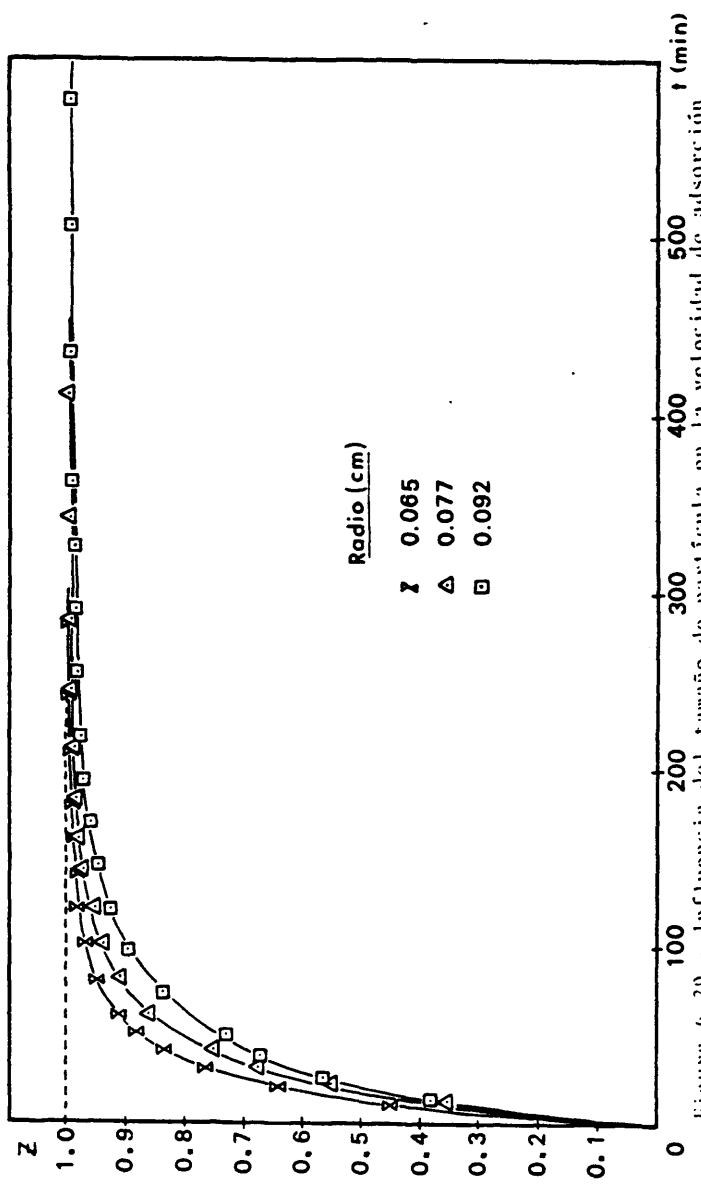


Figura 6.29 - Influencia del tamaño de partícula en la velocidad de adsorción de p-nitrofenol en carbón activo (experimentos de las tablas 5.71, 5.84 y 5.85)

6.2.2. Modelo matemático

i) Planteamiento del modelo

Se plantea a continuación el modelo matemático utilizado para la determinación de los coeficientes de difusión basado en el desarrollado en anteriores investigaciones de este Departamento (50).

El modelo se basa en las siguientes hipótesis:

- El adsorbente es un sólido heterogéneo en el que la difusión tiene lugar tanto en la fase líquida que llena los poros (caracterizado por un coeficiente de difusión D_p), como sobre la superficie del adsorbente (caracterizada por un coeficiente de difusión superficial, también llamado de migración superficial, D_s).

- La fase líquida exterior a las partículas se encuentra perfectamente homogeneizada, de forma que en cada momento exista una misma concentración en todos los puntos de la misma.

- Las partículas son de simetría esférica (66)

- Etapa de adsorción muy rápida, de forma que para cada punto de la partícula a distancia r de su centro, las fases disuelta y adsorbida se encuentran en equilibrio.

- Isoterma de adsorción lineal en el intervalo de concentraciones considerado.

- Coeficiente de difusión constante, independiente de la concentración en dicho intervalo.

- Temperatura constante.

- Influencia despreciable del transporte másico por convección frente al transporte por difusión.

En estas condiciones, las ecuaciones de conservación del adsorbato en la fase líquida y adsorbida existentes en el interior de una partícula son, respectivamente:

$$\frac{\delta c}{\delta t} = D_p \nabla^2 c + R_i \quad [6-13]$$

$$\frac{\delta n}{\delta t} = D_s \nabla^2 n + R_i' \quad [6-14]$$

donde:

- c: concentración del adsorbato en la fase líquida (moles/cm³. disolución)
- n: concentración del adsorbato en la fase adsorbida (moles/cm³. de sólido)
- D_p: coeficiente de difusión en la fase líquida que llena los poros (cm²/s)
- D_s: coeficiente de difusión superficial (cm²/s)
- R_i: velocidad de desaparición de adsorbato en la fase líquida (moles/cm³ disolución. s)
- R_i': velocidad de aparición de adsorbato en la fase adsorbida (moles/cm³ sólido. s)

Los términos R_i y R_i' están, evidentemente, relacionados mediante la expresión:

$$(1 - \alpha_p) R_i' = -\alpha_p R_i \quad [6-15]$$

siendo α_p la porosidad de partícula (cm³. poro/cm³. partícula).

Por otra parte, dadas las suposiciones de adsorción instantánea e isoterma lineal, se satisfará la condición:

$$n = \frac{\alpha_p}{1-\alpha_p} K.C + K' \quad [6.16]$$

siendo K la pendiente adimensional de la isoterma, y K' la ordenada en el origen.

De las ecuaciones [6.14], [6.15], y derivando la 6.16, (desaparece el término K), se llega a la expresión:

$$K \frac{\delta c}{\delta t} = K D_S \nabla^2 c - R_i \quad [6.17]$$

Sumando ahora las ecuaciones [6.13] y [6.17], se tendrá:

$$(1 + K) \frac{\delta c}{\delta t} (D_p + K D_S) \nabla^2 c \quad [6.18]$$

o lo que es lo mismo:

$$\frac{\delta c}{\delta t} = \frac{D_i}{1 + K} \nabla^2 c \quad [6.19]$$

siendo D_i , el coeficiente efectivo de difusión interna, que en este caso de suposición de isoterma lineal, queda relacionado con el de difusión superficial D_S y el de difusión en los poros D_p , mediante la expresión:

$$D_i = D_p + K D_S \quad [6.20]$$

La ecuación [6.19], en coordenadas esféricas, supuesta variación de la concentración únicamente en la dirección radial, queda de la forma:

$$\frac{\delta c}{\delta t} = \frac{D_i}{1 + K} \left(\frac{\delta^2 c}{\delta r^2} + \frac{2}{r} \frac{\delta c}{\delta r} \right) \quad [6.21]$$

Por otra parte, teniendo en cuenta que la relación (superficie de las bocas de los poros, S_t)/(superficie externa de las partículas), puede suponerse igual a la porosidad α_p de las partículas:

$$\alpha_p = \frac{S_t}{\frac{4\pi R^2}{4/3 \pi R^3} \frac{W}{\rho_p R}} S_t = \frac{3W\alpha_p}{\rho_p R} \quad [6.22]$$

el balance total de adsorbato puede expresarse de forma general así:

Caudal de adsorbato que desaparece de la fase líquida exterior a las partículas.

Caudal de adsorbato que se difunde hacia el interior de todas las partículas a través de sus poros, y es finalmente adsorbido en la superficie de los mismos.

$$V \frac{dC}{dt} = -S_t D_i \left(\frac{\delta C}{\delta r} \right)_{r=R} = \frac{-3W\alpha_p}{V\rho_p R} D_i \left(\frac{\delta C}{\delta r} \right)_{r=R} \quad [6.23]$$

siendo:

V (cm^3) el volumen de la fase líquida exterior (el volumen de disolución por tanto), C (moles/ cm^3) la concentración de adsorbato en la misma, R (cm) el radio de partícula, S_t (cm^2) la superficie de las aberturas de poros existentes en la superficie externa de todas las partículas del sólido, W (g) la masa de adsorbente, y ρ_p (g/cm^3) la densidad aparente de partícula.

Condiciones límite

La ecuación [6.23], balance total de adsorbato, es ya una de las condiciones de contorno, útil para la integración de la ecuación [6.21]. Su utilización requiere una condición inicial para $C(t)$, que sería:

$$t = 0 \quad C = C_0 \quad [6.24]$$

o bien una condición de tipo asintótico

$$t = \infty \quad C = C_e \quad [6.25]$$

donde C_0 y C_e son, respectivamente, las concentraciones inicial y de equilibrio en la fase líquida exterior a las partículas. (Al tratarse de un tanque agitado, pueden considerarse propiedades uniformes en todo su volumen).

La ecuación diferencial [6.21] requiere todavía una condición inicial:

$$t = 0, \quad 0 < r < R, \quad c = c_0 \quad [6.26]$$

donde c_0 es la concentración inicial de adsorbato en la fase líquida que llena los poros; y una condición de contorno más, que puede elegirse entre las dos siguientes:

* Si la resistencia a la transferencia de materia en el exterior de las partículas es despreciable:

$$t > 0, \quad r = R \quad c = C \quad [6.27]$$

* Si la resistencia a la transferencia de materia en el exterior es significativa:

$$t > 0, \quad r = R, \quad K_L (C - c) = -D_i \left(\frac{\delta c}{\delta r} \right) \quad [6.28]$$

siendo K_L el coeficiente de transferencia de materia a través del fluido que rodea a la partícula sólida.

ii) Resolución del modelo matemático

El modelo matemático constituido por la ecuación diferencial [6.21], las condiciones de contorno [6.23] y [6.28] (caso de resistencia externa significativa), junto con la condición límite [6.26], se ha resuelto analíticamente, utilizando la transformada de Laplace, obteniéndose la siguiente expresión para $c(r,t)$:

$$c(r,t) = c_0 + \frac{C_0 - c_0}{1 + \beta} + \frac{2R}{r} (C_0 - c_0) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(3\beta - \epsilon \omega_n^2) \cdot \text{sen}\left(\frac{r \cdot \omega_n}{R}\right)}{\text{sen } \omega_n} \cdot G(\omega_n) \cdot e^{-\frac{\omega_n^2}{R^2} t} \quad [6.29]$$

donde se han definido los siguientes parámetros y funciones:

$$\gamma = \frac{1 + K}{D_i} \quad [6.30]$$

$$\beta = \frac{(1+K) \alpha_p W}{V \rho_p} \quad [6.31]$$

$$\epsilon = \frac{D_i}{R \cdot K_L} \quad [6.32]$$

$$[G(\omega_n)]^{-1} = (3\beta - \epsilon \omega_n^2)^2 + 3(3\beta - \epsilon \omega_n^2) + (1+2\epsilon) \omega_n^2 \quad [6.33]$$

siendo ω_n cada una de las sucesivas raíces de la ecuación trascendente:

$$\cos \omega_n - \text{sen } \omega_n \frac{3\beta + (1-\epsilon)\omega_n^2}{(3\beta - \epsilon \omega_n^2) \omega_n} = 0 \quad [6.34]$$

Se observará que el coeficiente de difusión interna, D_i , aparece en los parámetros, γ , [6.30] y ϵ , [6.32], éste último - equivalente a la inversa del n° de Sherwood.

El detalle de esta resolución se da en el apartado 9.6 del apéndice.

La ecuación [6.29] derivada y sustituida en la ecuación del balance total [6.25], conducirá a dos expresiones distin

tas según se utilice la condición inicial [6.24] o la asintótica [6.25]. Una combinación lineal de ambas, conduce a su vez a la siguiente ecuación final para la función C(t):

$$C = \frac{(C_0 - C_e) \sum_{n=1}^{\infty} G(\omega_n) \cdot \exp\left(\frac{-\omega_n^2}{R^2 \gamma} t\right)}{\sum_{n=1}^{\infty} G(\omega_n)} + C_e \quad [6.35]$$

La solución para el caso de la resistencia externa a la transferencia de materia sea despreciable, no es sino un caso particular del anterior, en el que $\epsilon \rightarrow 0$, (n° de Sherwood $\rightarrow \infty$), al ser muy elevado el valor de K_L . En este caso C(t) sería de la forma (apéndice 9.6):

$$C = \frac{(C_0 - C_e) \sum_{n=1}^{\infty} S(\omega_n) \cdot \exp\left(\frac{-\omega_n^2}{R^2 \gamma} t\right)}{\sum_{n=1}^{\infty} S(\omega_n)} \quad [6.36]$$

siendo:

$$[S(\omega_n)]^{-1} = 9\beta(\beta+1) + \omega_n^2 \quad [6.37]$$

y ω_n cada una de las sucesivas soluciones de la ecuación trascendente:

$$(-3\beta - \omega_n^2) \operatorname{sen} \omega_n + 3\beta \omega_n \cos \omega_n = 0 \quad [6.38]$$

La ecuación [6.36] (o en su caso, la [6.35] si la resistencia a la transferencia de materia externa es significativa) expresa la concentración del adsorbato en la fase líquida exterior a las partículas sólidas en cada instante, C(t), en función de las restantes variables del sistema (C_0 , C_e , K , V , W , α_p , ρ_p , R y D_1), casi todas ellas incluidas en los parámetros utilizados (γ , β , ϵ).

iii) Programa de cálculo

El programa de cálculo con el que se abordó la resolución del modelo matemático aquí propuesto se detalla en el apartado 9.7 del apéndice.

El programa, realizado en FORTRAN 77, y ejecutado en un ordenador IBM VS/370, consta esencialmente de un programa principal con seis subrutinas. En la primera de ellas se realiza la lectura de de datos, la segunda calcula las raíces de la ecuación transcendente, la tercera compara las curvas experimentales con las proporcionadas por el modelo, una cuarta evalúa los sumatorios de la ecuación [6.36] la quinta calcula las desviaciones entre curvas teóricas y experimentales y la sexta imprime los resultados.

El programa requiere únicamente algunos segundos de cálculo (tiempo de Central Process Unit, C.P.U.) a diferencia de lo que sucede con otros modelos y programas más complicados, como los utilizados por Neretnieks (61) (entre 20 y 200 s.) o Peel y Benedek (78) entre 10 y 30 min. en el caso de lecho fijo).

Algunos autores como Frost (79), proponen un cálculo gráfico de los coeficientes de difusión basados en la rápida convergencia de los sumatorios de la ecuación [6.36] para valores del tiempo elevado, que si bien permitirían ahorrar tiempo de ordenador, presentan el inconveniente de la propia representación gráfica.

6.2.3. Coefficientes de difusión interna efectivos, D_i

i) Influencia de la transferencia de materia externa

Para la obtención de los coeficientes de difusión in-

terna se utilizó el programa de cálculo preparado a partir del modelo matemático expuesto en el apartado anterior.

De las dos posibles condiciones límite [6.27] y [6.28], según que la resistencia externa a la transferencia de materia sea despreciable o no, respectivamente, se ha utilizado la primera, ya que con los experimentos previos realizados para distintas velocidades de agitación y con distintos diámetros de partícula, se concluyó que dicha resistencia externa no era significativa. Si bien otros autores como Suzuki y Kawazoe (81), o Friedrich y Col. (82) utilizan reactores de tipo cesta y similares para conseguir eliminar la resistencia externa, en nuestro caso, trabajando a 400 r.p.m. y con un radio de partícula medio de 0.092 cm, esto no era necesario.

Si se calculan los coeficientes de transferencia de materia externa, K_L , utilizando la correlación propuesta por Costa y Col. (43) para un sistema experimental idéntico (apartado 9.3 del apéndice), se comprueba que el parámetro ϵ del modelo matemático (ec. [6.32]) es siempre muy inferior a la unidad, lo que confirma que la resistencia externa a la transferencia de materia, en las condiciones de experimentación en las que se ha trabajado, no era significativa.

Si con los valores de K_L calculados en el apéndice, apartado 9.3, se determinan los valores de ϵ , se obtiene para los mismos un valor medio de 0.05, siendo prácticamente en todos los experimentos $\epsilon < 0.08$.

ii) Determinación de D_1

El programa de cálculo citado genera curvas de variación de la concentración de adsorbato en la fase líquida externa con el tiempo, $C(t)$, a partir de los siguientes datos:

- Concentración inicial en la fase líquida externa C_0 .
- Concentración de equilibrio, C_e .
- Pendiente adimensional de la isoterma de adsorción, K , obtenida a partir de las concentraciones inicial y de equilibrio con las fases líquida y adsorbida del interior de la partícula.
- Volumen de disolución de adsorbato contenido en el reactor, V .
- Cantidad de adsorbente, W .
- Porosidad de partícula, α_p .
- Densidad aparente de partícula, ρ_p .
- Radio medio de partícula, R .
- Valor supuesto del coeficiente efectivo de difusión interna, D_i .

De esta forma se obtienen curvas $C-t$ para diferentes valores de D_i que comparadas con la curva cinética experimental, permiten la determinación del coeficiente efectivo de difusión interna.

Los criterios de comparación habitualmente utilizados en la bibliografía son: comparación gráfica (83, 84), comparación para un único punto de la curva concentración-tiempo (63, 85), comparación para varios puntos de dicha curva y cálculo del valor medio (86), y análisis por regresión no lineal (87).

En nuestro caso, se comprobó que variaciones del $\pm 5\%$ en el valor de D_i no alteraban significativamente las curvas $C-t$, por lo que a fin de comparar las curvas proporcionadas por el modelo con los datos experimentales de cada curva de velocidad, se ajustaron éstos por regresión no lineal mediante el algoritmo de Marquardt a la ecuación empírica:

$$C = C_0 - (C_0 - C_e) \left[1 - (P_1 \exp(P_2 t) + P_3 \exp(P_4 t) + P_5 \exp(P_6 t)) \right] \quad [6.39]$$

Los valores de los parámetros P_1, P_2, P_3, P_4, P_5 y P_6 obtenidos en dicho ajuste para cada experimento se resumen en las tablas 9.6 a 9.11 del apéndice.

La determinación del coeficiente de difusión efectivo, se realizó comparando los valores de la concentración C calculados con el modelo matemático, ecuación [6.36], $(C_{\text{teor.}})_i$, con los proporcionados por la ecuación [6.39] $(C_{\text{exp.}})_i$. Los tiempos para los que se hacía tal comparación, determinados por la subrutina TIEMPO del programa de cálculo (apartado 9.7 del apéndice), abarcaban todo el período de experimentación. Se seleccionaba como D_i para cada experimento aquel que proporcionaba un valor mínimo del error medio, definido como:

$$\bar{E} = \frac{N_p}{\sum_{i=1}^{N_p} (C_{\text{teor.}})_i} \frac{\sum_{i=1}^{N_p} (C_{\text{teor.}})_i - (C_{\text{exp.}})_i}{N_p} \quad [6.40]$$

siendo N_p el número de puntos comparados.

Este criterio de comparación, basado en la superposición de toda la curva cinética $C-t$ experimental a la correspondiente curva teórica, en vez de comparar uno o varios puntos de la misma, como ya se ha indicado, se considera el más riguroso y exacto de todos, debiendo utilizarse siempre que se pueda. (En el caso de curvas de velocidad de adsorción muy rápidas, como en el caso de la adsorción de gases en carbones activos y zeolitas (101) puede no ser viable este criterio de comparación al no disponerse de puntos experimentales de la curva cinética hasta pasados unos segundos, cuando buena parte de la adsorción ya se ha producido).

En las tablas 6.5 a 6.10 se dan los valores de los coeficientes de difusión D_i obtenidos por el citado método, para los sistemas y temperaturas estudiados. En ellas aparece también la pendiente adimensional K , el error medio (\bar{E} , ec. 6.40) y la concentración media del adsorbato \bar{n} correspondiente a cada experi-

TABLA 6.5

Sistema fenol/carbón activo a 25°C. - Coeficientes de difusión interna efectivos

Exp.	\bar{n} mmol/g	K	$D_i \times 10^5$ (cm ² /s)	E %	D_s (cm ² /s)
IF-1	0,171	26377,4	0,90	20,8	2,5 x E-10
IF-2	0,170	26377,4	0,91	21,7	2,6 x E-10
IF-3	0,170	26377,4	0,81	20,7	2,2 x E-10
IF-4	0,169	26498,4	0,87	18,6	1,4 x E-10
IF-5	0,341	16818,6	0,72	5,8	2,9 x E-10
IF-6	0,259	20932,5	0,74	10,5	2,3 x E-10
IF-7	0,116	30612,3	1,2	24,6	3,2 x E-10
IF-8	0,094	32669,2	1,2	26,7	3,0 x E-10
IF-9	0,129	29523,3	0,99	24,2	2,6 x E-10
IF-10	0,241	21779,5	0,80	14,8	2,6 x E-10
IF-11	0,170	26498,4	0,94	11,8	2,7 x E-10
IF-12	0,170	26377,4	0,77	16,8	2,1 x E-10
IF-13	0,172	26256,4	1,0	23,7	2,9 x E-10
IF-14	0,176	26014,4	0,85	19,2	2,4 x E-10
IF-15	0,172	26256,4	0,96	22,9	2,8 x E-10

TABLA 6.5 (Cont.)

Sistema fenol/carbón activo a 25°C - Coeficientes de difusión interna efectivos.

Exp.	\bar{n} mmol/g	K	$D_i \times 10^5$ (cm ² /s)	E %	D_s (cm ² /s)
CF-1	0,044	57872,1	1,1	29,7	2,3 x E-10
CF-2	0,289	19238,5	0,74	16,3	2,7 x E-10
CF-3	0,497	11252,7	0,47	7,0	2,2 x E-10
CF-4	0,608	8469,8	0,46	7,6	2,7 x E-10
CF-5	0,402	14398,6	0,55	6,4	2,2 x E-10
CF-6	0,902	3871,9	1,3	2,3	1,8 x E-9
CF-7	0,807	4960,9	1,3	14,1	2,2 x E-9
CF-8	0,936	3629,9	2,6	2,7	6,5 x E-9
CF-9	0,735	6049,9	1,8	7,8	2,6 x E-9
CF-10	1,255	1573,0	1,7	0,7	9,4 x E-9
CF-11	1,154	2056,9	2,8	3,4	1,3 x E-9
CF-12	1,015	2903,9	2,2	5,6	6,8 x E-9

$$\frac{K \cdot D_s}{D_i} \times 100 = 75 \%$$

TABLA 6.6

Sistema fenol/carbón activo a 109 C. - Coeficientes de difusión interna efectivos.

Exp.	\bar{n} mmol/g	K	$D_1 \times 10^5$ (cm ² /s)	E %	D_5 (cm ² /s)
CF-13	0,143	33274,2	0,52	26,1	1,1 x E-10
CF-14	0,270	18512,5	0,70	14,2	2,9 x E-10
CF-15	0,055	47914,8	0,74	34,9	1,2 x E-10
CF-16	0,409	12462,7	0,77	17,0	4,9 x E-10
CF-17	0,538	7985,8	0,87	9,9	8,9 x E-10
CF-18	0,644	5444,9	1,2	19,7	1,9 x E-10
CF-19	0,870	2661,9	1,4	8,2	4,6 x E-10
CF-20	1,259	968,0	3,9	1,6	3,9 x E-8
CF-21	1,986	1452,0	3,9	3,5	2,0 x E-8
CF-22	0,340	2177,9	2,0	5,7	8,4 x E-8
CF-23	0,743	3387,9	1,9	8,3	5,1 x E-9
CF-24	1,148	1210,0	2,1	1,3	1,6 x E-8

$$\frac{K D_5}{D_1} \times 100 = 85.31$$

TABLA 6.7

Sistema fenol/carbón activo a 1° C. - Coeficientes de difusión interna efectivos

Exp.	\bar{n} mmol/g	K	$D_i \times 10^5$ (cm ² /s)	E %	D_i (cm ² /s)
CF-25	0,049	37025,1	0,61	39,7	1,3 x E-10
CF-26	0,152	25651,4	0,52	26,7	1,5 x E-10
CF-27	0,345	13551,7	0,43	18,5	2,2 x E-10
CF-28	0,246	18754,5	0,36	21,1	1,2 x E-10
CF-29	0,450	9558,8	0,54	12,4	4,3 x E-10
CF-30	0,936	1936,0	0,91	8,1	4,0 x E-9
CF-31	0,680	4776,9	0,98	9,9	1,9 x E-9
CF-32	0,541	7138,8	0,76	13,6	8,9 x E-10
CF-33	1,013	1573,0	1,9	5,8	1,1 x E-8
CF-34	0,886	2298,9	2,5	2,1	1,0 x E-8
CF-35	0,793	3024,9	1,2	9,8	3,5 x E-8
CF-36	1,284	726,0	3,8	1,9	5,1 x E-8
CF-37	1,076	1210,0	2,2	4,8	1,7 x E-8

$$K \cdot \frac{D_s}{D_i} \times 100 = 848$$

TABLA 6.8

Sistema p-nitrofenol/carbón activo a 40°C. - Coeficientes de difusión interna efectivos.

Exp.	\bar{n} mmol/g	K	$D_i \times 10^5$ (cm ² /s)	E %	D_s (cm ² /s)
CPE-3	0,378	86996,9	1,6	45,0	1,5 x E-10
CPE-4	0,406	78648,1	1,5	50,7	1,6 x E-10
CPE-5	0,506	53843,7	1,4	41,1	2,1 x E-10
CPE-6	0,302	11543,7	1,5	47,9	1,1 x E-10
CPE-7	0,786	18512,5	1,8	8,6	8,3 x E-10
CPE-8	0,714	24320,4	2,1	29,0	7,5 x E-10
CPE-9	0,629	33637,2	1,8	31,9	4,5 x E-10
CPE-10	1,014	8106,8	1,9	15,8	2,0 x E-9
CPE-11	1,027	7743,8	4,8	18,7	5,8 x E-9
CPE-12	0,896	12341,7	3,1	27,0	2,3 x E-9
CPE-13	1,251	3750,9	3,8	4,0	9,4 x E-9
CPE-14	1,117	5686,9	3,3	19,1	5,3 x E-9

$$\frac{K \cdot D_s}{D_i} \times 100 = 743$$

TABLA 6.9

Sistema p-nitrofenol/carbón activo a 25°C. - Coeficientes de difusión interna efectivos.

Exp.	\bar{n} mmol/g	K	$D_1 \times 10^5$ (cm ² /s)	E %	$\frac{D_2}{D_1}$ (cm ² /s)
IPF-5	0,356	184883,5	0,62	40,9	2,2 x E-11
IPF-8	0,248	241026,1	0,48	54,8	1,1 x E-11
IPI-12	0,199	328870,0	0,44	52,0	7,0 x E-12
CPF-15	0,380	169153,9	0,37	32,6	6,9 x E-12
CPF-17	0,485	113132,2	0,26	31,9	4,4 x E-12
CPF-18	0,637	62555,5	0,47	36,6	4,2 x E-11
CPF-19	0,756	39082,0	0,62	43,0	1,0 x E-10
CPF-20	0,870	25046,4	0,71	24,8	2,0 x E-10
CPF-21	1,147	9074,8	0,93	16,8	7,9 x E-10
CPF-22	0,912	21295,5	0,91	29,1	3,3 x E-10
CPF-23	1,014	14519,6	2,4	31,9	1,5 x E-10

$$\frac{K \cdot D_s}{D_i} \times 100 = 60\%$$

TABLA 6.10

Sistema p-nitrofenol/carbón activo a 10°C. - Coeficientes de difusión interna efectivos.

Exp.	\bar{n} mmol/g	K	$D_i \times 10^5$ (cm ² /s)	E %	D_s (cm ² /s)
CPF-24	0,217	472130,5	0,22	51,8	1,5 x E-12
CPF-26	0,960	27345,3	0,27	13,1	4,4 x E-11
CPF-28	0,944	28918,3	0,32	27,8	5,9 x E-11
CPF-29	0,405	231830,4	0,17	33,7	8,6 x E-13
CPF-30	0,529	141381,5	0,18	27,1	2,1 x E-12
CPF-31	0,837	43195,9	0,28	12,0	3,0 x E-11
CPF-32	0,677	80342,0	0,17	30,5	2,5 x E-12
CPF-33	0,748	60740,5	0,19	35,5	6,6 x E-12
CPF-34	1,046	20085,5	0,49	22,3	1,5 x E-10
CPF-35	1,253	10163,8	1,8	19,5	1,6 x E-9
CPF-36	1,161	13551,7	1,1	22,8	7,0 x E-10
CPF-37	0,146	617690,0	0,29	49,0	2,3 x E-12

$$\frac{K \cdot D_s}{D_i} \times 100 = 44\%$$

mento (en mmol/g de adsorbente), definida como aquel valor de n para el cual la tangente a la isoterma de equilibrio (ecuación de Prausnitz) es paralela a la cuerda representativa de cada experimento cinético (Figura 6.30).

A modo de ejemplo, en las Figuras 6.31 y 6.32 se han representado los puntos de un experimento cinético, de fenol y p-nitrofenol, respectivamente, a fin de poder visualizar mejor el ajuste comentado.

iii) Validez del modelo matemático

El valor del error medio (\bar{E} , ec 6.40) da una idea de la concordancia entre las curvas cinéticas experimentales y las obtenidas con el modelo matemático propuesto. El valor promedio de los errores medios resultó ser del 13% en el caso del fenol y superior para el p-nitrofenol, próximo al 25%. En el caso de algunas curvas cinéticas del p-nitrofenol no fue posible determinar valor alguno de D_i , ya que las curvas teóricas proporcionadas por el modelo se desviaban totalmente de las experimentales. Estos errores son similares a los que aparecen en la bibliografía cuando se trata de reproducir todo el intervalo de experimentación con modelos similares (89).

La desviación de los resultados del modelo frente a los experimentados consideramos se debe, por una parte, a que no se cumplen rigurosamente las hipótesis de partida y por otra, a que, como ya se ha comentado antes, la ecuación diferencial utilizada en este modelo (y en general en casi todos los modelos matemáticos de difusión en los poros) es muy poco sensible a variaciones notables del coeficiente de difusión D_i (50, 66).

El modelo supone un coeficiente de difusión constante, independiente de la concentración en el intervalo de la misma

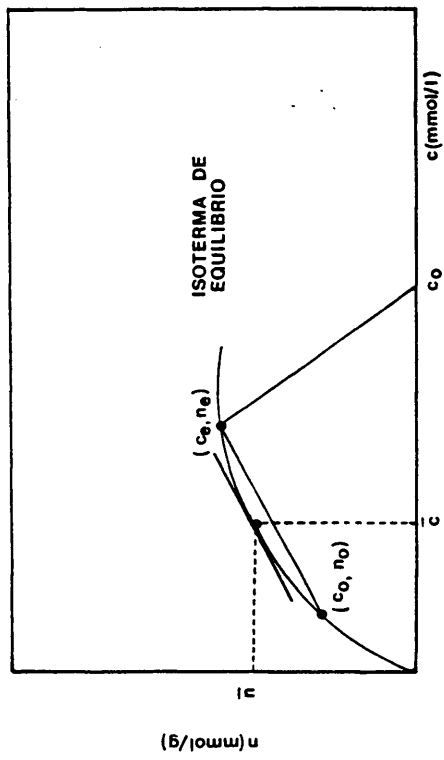


Figura 6.30 - Forma de calcular el valor medio de n , representativo de un experimento cinético.

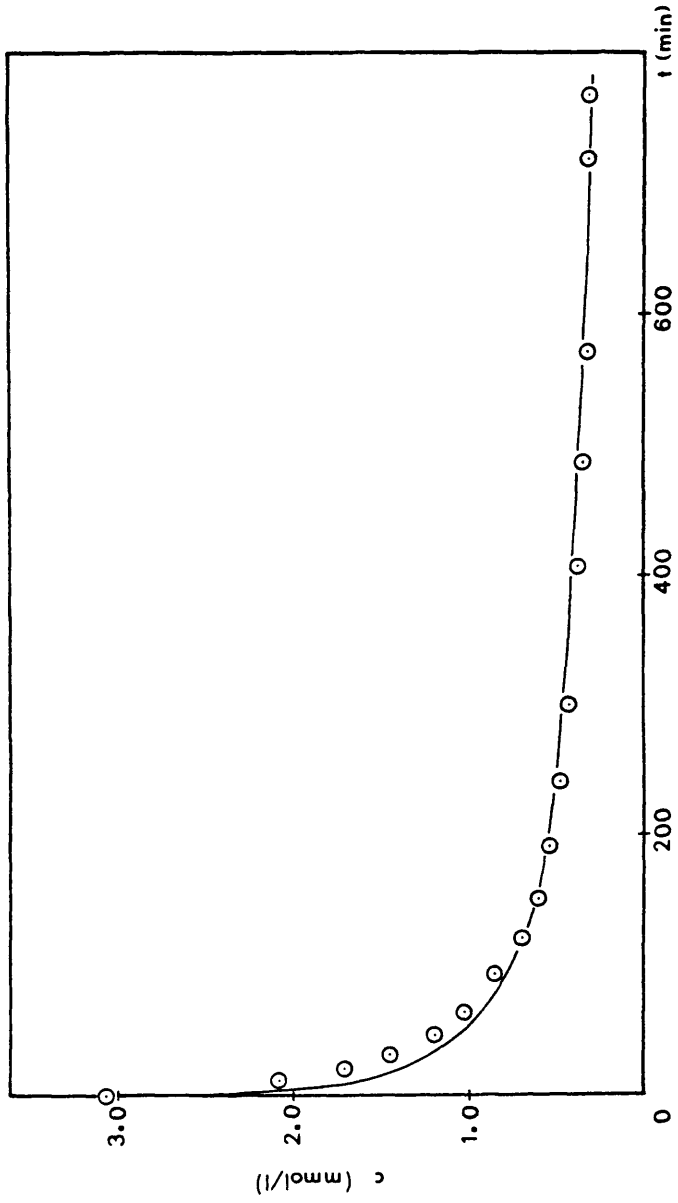


Figura 6.51 - Ajuste de las curvas cinéticas teóricas a los puntos experimentales. Adsorción de fenol a 25°C (experimento (F-5))

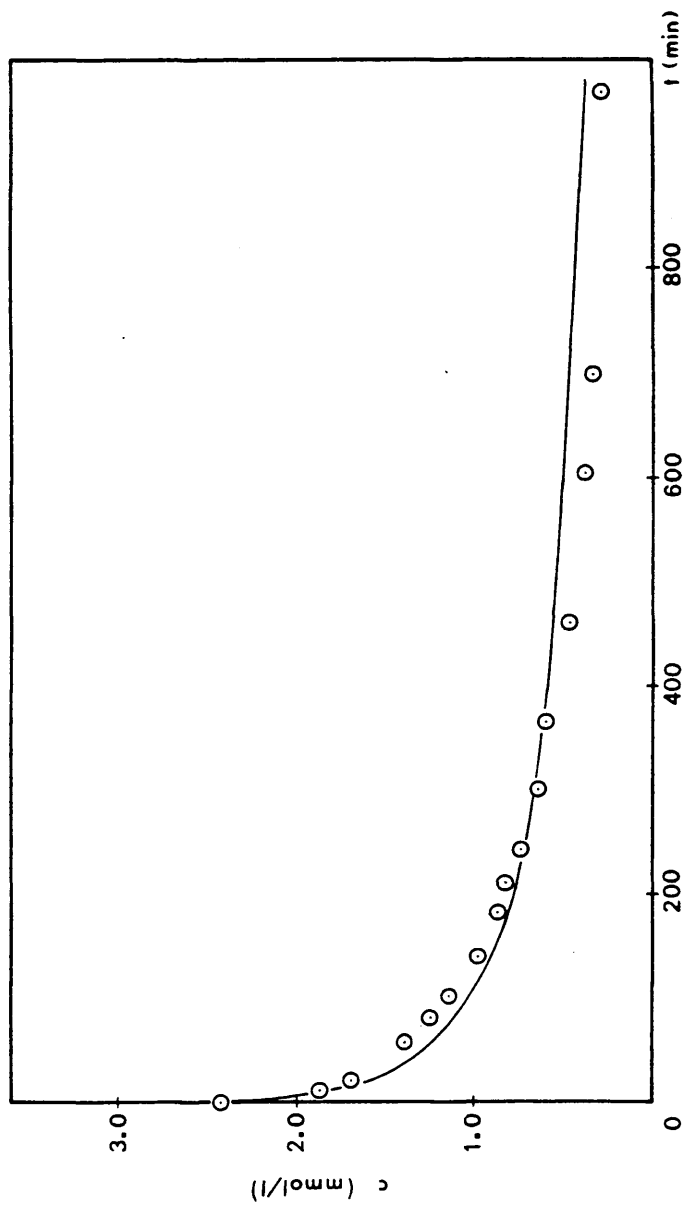


Figura 6.5.2 - Ajuste de las curvas cinéticas teóricas a los puntos experimentales. Adsorción de n-nitrofenol a 10°C (experimento CPP-31)

en el que se desarrolla el experimento. Esta hipótesis es tanto más cierta cuanto más pequeño es el tramo de isoterma recorrido durante el experimento cinético. Si bien los experimentos se planificaron con ese objetivo, no siempre resulta posible un recorrido de isoterma muy pequeño, ya que en ocasiones ello exigiría utilizar cantidades exageradamente grandes de adsorbente, y realizar la toma de muestras en períodos de tiempo excesivamente cortos.

Se ha observado para ambos adsorbatos que los errores de comparación eran generalmente menores cuanto menor era el incremento de concentración de adsorbato en la fase adsorbida (Δn) durante el experimento, lo que está de acuerdo con lo anteriormente expuesto. Por otra parte, también se observan mayores errores cuando las concentraciones de equilibrio son muy bajas, lo que queda justificado al tener en cuenta que, aun siendo pequeño el tramo de isoterma recorrido, es justamente en esa zona de bajas concentraciones donde las imprecisiones al determinar dichas concentraciones de equilibrio son mayores (66).

En cuanto a las mayores desviaciones en el caso del p-nitrofenol, éstas deben atribuirse a la mayor pendiente de la isoterma de equilibrio, comparada con la del fenol, lo que origina que para los mismos incrementos de c , los correspondientes incrementos de n sean mayores, siendo por tanto también mayores los tramos de isoterma que se han "recorrido" en los experimentos cinéticos realizados.

También, al ser mayores los incrementos de c y n en un experimento, la suposición de linealidad de la isoterma es menos adecuada.

Como resumen, puede afirmarse que el modelo reproduce satisfactoriamente las curvas cinéticas experimentales, siempre y cuando el intervalo de concentraciones en el que se desarrolle un experimento no sea demasiado grande como para hacer --

inaceptables las suposiciones de coeficiente de difusión constante e isoterma lineal.

6.2.4. Coefficientes de migración superficial D_s

El coeficiente de difusión del adsorbato en el líquido que llena los poros es lógicamente menor que el coeficiente de difusión libre (o difusión molecular) del mismo, debido a la estructura porosa del adsorbente. Ambos se relacionan mediante la ecuación:

$$D_p = \frac{D_L}{\tau} \quad [6.41]$$

siendo D_L el coeficiente de difusión libre en el líquido y τ el denominado factor de tortuosidad.

Los valores del factor de tortuosidad, de difícil determinación, varían, de acuerdo con la bibliografía entre 1 y 5, siendo el valor más aceptado para carbones activos con elevada microporosidad el de $\tau = 4$, propuesto por Satterfield (88) y utilizado para el cálculo de D_p por Furusawa y Smith (89). Utilizando por tanto este valor del factor de tortuosidad, y los valores del coeficiente de difusión libre calculados en el apartado 9.2 del apéndice, se determinaron los valores de D_p del fenol y del p-nitrofenol para cada temperatura de trabajo.

Si se comparan estos valores de D_p obtenidos mediante la ecuación [6.41] con los de D_i , obtenidos del ajuste con el modelo matemático, se observa que los primeros resultan ser sensiblemente inferiores a los segundos, lo que pone de manifiesto la importancia del fenómeno de migración superficial, de acuerdo con la ecuación [6.20] $D_i = D_p + K D_s$. Este hecho, así como el importante papel jugado por el disolvente en el mecanismo de la migración superficial ha sido ampliamente discutido por Komiyama y Smith (58).

Mediante la ecuación [6.20], $D_i = D_p + K D_S$, se calcularon los valores del coeficiente de difusión superficial D_S , que se encuentran resumidos en las tablas 6.5 a 6.10.

Puede calcularse también el porcentaje en que la migración superficial contribuye al fenómeno global de la difusión, mediante el cociente:

$$\frac{K \cdot D_S}{D_i} \times 100 \quad [6.42]$$

Haciéndolo así, se obtiene un valor medio del 80% para el caso de la adsorción de fenol y del 60% para el del p-nitrofenol. También se incluyen los valores medios, para cada sistema y temperatura en las mencionadas tablas 6.5 a 6.10. Estos valores son algo inferiores a los obtenidos por Komiyama y Smith (58), próximos al 90%, para la adsorción de benzaldehído sobre amberlitas XAD.

6.2.5. Coefficientes de difusión D_i y D_S : Comparación con la bibliografía

Los valores obtenidos, tanto de D_i , coeficiente de difusión interna efectivo, como de D_S , coeficiente de difusión superficial, son del mismo orden de magnitud que los aparecidos en la bibliografía para sistemas adsorbato/adsorbente similares.

En la tabla 6.11 se resumen los valores obtenidos por diversos autores para estos coeficientes D_i y D_S junto con los obtenidos en nuestra investigación.

Asimismo, en la Figura 6.33 se han representado los intervalos de variación de los coeficientes D_i y D_S para los sistemas estudiados, tanto encontrados por otros autores como por nosotros. Puede advertirse que:

TABLA 6.11

Coefficientes de difusión D_i y D_s - Resumen bibliográfico.

Autor(es)	Adsorbatos	Adsorbentes	Coefficiente de difusión (cm^2/s)
Furusawa, Smith (1973) (89)	benceno	carbón activo	$D_s = 6,0 \times 10^{-9}$
Furusawa, Smith (1974) (59)	benzaldehido	amberlita	$D_i = 1,5 \times 10^{-5}$
Komiyama, Smith (1974) (58), (93)	benzaldehido	amberlita	$D_s = 1,2 \times 10^{-8} - 1,2 \times 10^{-7}$
Westermarck (1975) (95)	fenol	carbón activo	$D_i = 1,2 \times 10^{-6} - 2,3 \times 10^{-6}$ (10°C) $D_s = 2,9 \times 10^{-8}$ (10°C) $D_s = 4,3 \times 10^{-8}$ (30°C)
Suzuki, Kawazoe (1975) (60)	fenol	carbón activo	$D_s = 5,0 \times 10^{-8} - 2,0 \times 10^{-7}$ (20°C) $D_s = 4,0 \times 10^{-8} - 6,0 \times 10^{-8}$ (20°C) $D_i = 1,5 \times 10^{-5}$
Neretnieks (1976) (63)	fenol	carbón activo	
Prasher, Ma (1977) (86)	p-nitrofenol ciclohexano	γ - aldmina	
Suzuki, Sudo, Mistic (1978) (92)	p-clorofenol ac. benzoico	carbón activo	$D_s = 1,5 \times 10^{-8} - 1,0 \times 10^{-7}$ $D_s = 1,4 \times 10^{-8} - 1,0 \times 10^{-7}$ $D_s = 3,5 \times 10^{-8}$ (20°C)
Crittenden, Weber (1978) (94)	fenol p-bromofenol	carbón activo	$D_s = 8,6 \times 10^{-8}$

TABLA 6.11 (Cont.)

Coefficientes de difusión D_i y D_s - Resumen bibliográfico.

Autor(es)	Adsorbatos	Adsorbentes	Coefficiente de difusión (cm^2/s)
Blasinski, Amanowicz (1979) (65)	alcohol isobutilico alcohol amílico	amberlita	$D_i = 1,3 \times 10^{-7}$ $D_i = 1,2 \times 10^{-7}$
Crittenden y Col. (1980) (90)	p-bromofenol p-nitrofenol	amberlita	$D_s = 0,50 \times 10^{-8}$ $D_s = 1,05 \times 10^{-8}$
Melo, Cervelló, Hermana (1980) (91)	Ni Ba	γ -alúmina	$D_i = 0,43 \times 10^{-5}$ $D_i = 0,46 \times 10^{-5}$
Fritz, Merk, Schlün (1980) (85)	fenol p-nitrofenol	carbón activo	$D_i = 3,0 \times 10^{-5} - 1,5 \times 10^{-4}$ $D_i = 1,0 \times 10^{-5} - 1,5 \times 10^{-4}$
Johansson, Neretniecks (1980) (66)	fenol p-nitrofenol	carbón activo	$D_s = 5 \times 10^{-8} - 5 \times 10^{-7}$ (25°C) $D_s = 1 \times 10^{-8} - 1 \times 10^{-7}$ (25°C)
Suzuki, Fujii (1982) (57)	acido propiónico Fenol	carbón activo	$D_s = 4,0 \times 10^{-5} - 10^{-7}$ $D_s = 7,0 \times 10^{-8}$
Weber, Liang (1982) (51)	p-nitrofenol acido fulvico	carbón activo	$D_s = 3,8 \times 10^{-9}$ $D_s = 5,2 \times 10^{-11}$
Hand, Crittenden (1984) (71)			
Cáceres, Blanco, Thomas (1985) (96)	heptamolibdato de amonio	γ -alúmina	$D_i = 1,3 \times 10^{-6}$

TABLA 6.11 (Cont.)

Coefficientes de difusión D_1 y D_s - Resumen bibliográfico

Autor (es)	Adsorbatos	Adsorbentes	Coeficiente de difusión (cm ² /s)
Mc Kay, (1985) (97)	azul de telón	carbón activo	$D_1 = 2,0 \times 10^{-9}$
	amarillo de deorlene		$D_1 = 3,0 \times 10^{-10}$
	fenol		$D_1 = 0,5 \times 10^{-5} - 4,0 \times 10^{-5}$
Muestra investigación (1985)		carbón activo	$D_s = 0,1 \times 10^{-9} - 8,0 \times 10^{-8}$
	p-nitrofenol		$D_1 = 0,2 \times 10^{-5} - 5,0 \times 10^{-5}$
			$D_s = 0,1 \times 10^{-11} - 9,0 \times 10^{-9}$

1
2
3

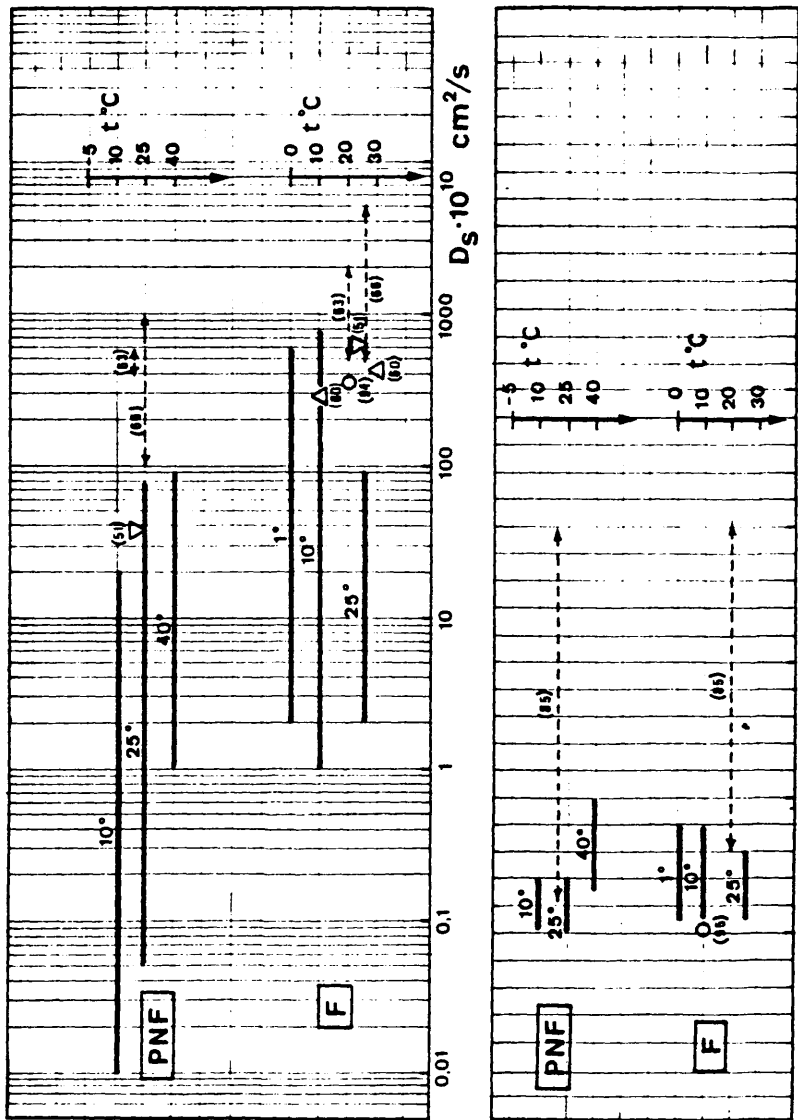


Figura 6.33 - Coeficiente de difusión D_i y D_s . Comparación $D_i \cdot 10^{10} \text{ cm}^2/\text{s}$ con la bibliografía.

- Los amplios intervalos de variación, hasta de varios órdenes de magnitud, sobre todo de D_S , encontrados por los diversos autores. No es de extrañar dada la diversidad de carbones activos utilizados, con estructuras internas muy diversas.

- Nuestros valores experimentales, comprendidos en los mismos intervalos de otros autores, presentan claramente una menor dispersión, a pesar de haberse llegado a experimentar con concentraciones muy pequeñas (hasta $\bar{n} = 0.1$ mmol/g.). Esta menor dispersión frente a la de otros investigadores (50,66) se apreciará mejor en el apartado siguiente, al representar los coeficientes D_i y D_S frente al grado de recubrimiento.

- La contribución de la migración superficial a la difusión global en los poros encontrada por nosotros:

$$\frac{K \cdot D_S}{D_i} \times 100 = 60-80$$

coincide en términos generales con la encontrada por otros investigadores.

Finalmente conviene destacar que el modelo matemático utilizado en esta investigación, mucho más sencillo que gran parte de los utilizados en la bibliografía (61, 78), (isoterma lineal, coeficiente de difusión interna constante, resolución analítica, resistencia a la transferencia de materia externa despreciable, etc.) además de proporcionar resultados de análoga precisión, sólo consume algunos segundos de CPU, frente a las varias horas de algunos de los últimamente aludidos.

Por otra parte, si se utiliza la conocida ecuación propuesta por Suzuki y Kawazoe (60) para el coeficiente de difusión superficial:

$$D_S = 1.1 \times 10^{-4} \exp. (-5.32 T_b/T) \text{ cm}^2./s \quad [6.43]$$

en la que T_b representa la temperatura de ebullición del adsorbato, los valores del coeficiente de difusión superficial que se obtienen se encuentran también dentro del intervalo de los aquí determinados.

6.2.6. Influencia del grado de recubrimiento

En las Figuras 6.34 a 6.39 se han representado los valores del coeficiente de difusión efectiva D_1 frente a la pendiente adimensional K , representando los puntos datos experimentales y las curvas ajustes gráficos para su mejor visualización. Se observa una disminución de los mismos al aumentar dicha pendiente, es decir al disminuir el grado de recubrimiento. Este hecho puede observarse de forma, quizás más clara, si se representan en escala semilogarítmica los valores de dicho coeficiente de difusión interna efectivo, frente al valor medio de la concentración de soluto en la fase adsorbida, \bar{n} , previamente definido (Figuras 6.40 a 6.45).

La dispersión de los datos, muy mejorada con respecto a investigaciones previas de este Departamento (50), y a las recientes de otros investigadores (63, 66, 92), viene motivada principalmente por la imprecisión en la determinación de las concentraciones de equilibrio, especialmente para valores pequeños de las mismas, parámetro al cual el modelo matemático utilizado es muy sensible, hecho ya observado por Neretnieks (66). También, y como ya se ha comentado, el modelo resulta muy poco sensible a variaciones de D_1 , lo que origina que en ocasiones, más que un único valor de dicho coeficiente se tenga un intervalo de valores del mismo para los que el error en la reproducción de las curvas cinéticas experimentales es prácticamente invariable. Esta circunstancia también fue observada por Suzuki y Col (92), que incluso en las representaciones gráficas incluyen una línea vertical en lugar de un punto único para resaltar este hecho.

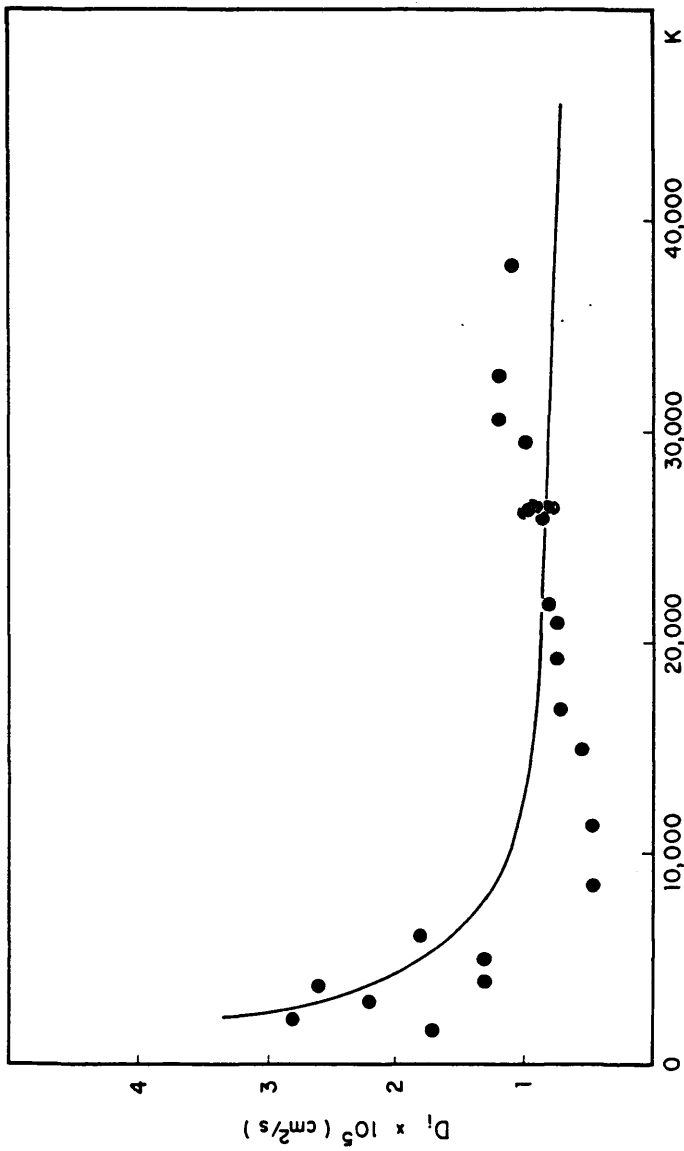


Figura 6.34 - Variación del coeficiente efectivo de difusión interna, D_e , con la pendiente de la isoterma de equilibrio, K (fenol/carbón activo, 25°C)

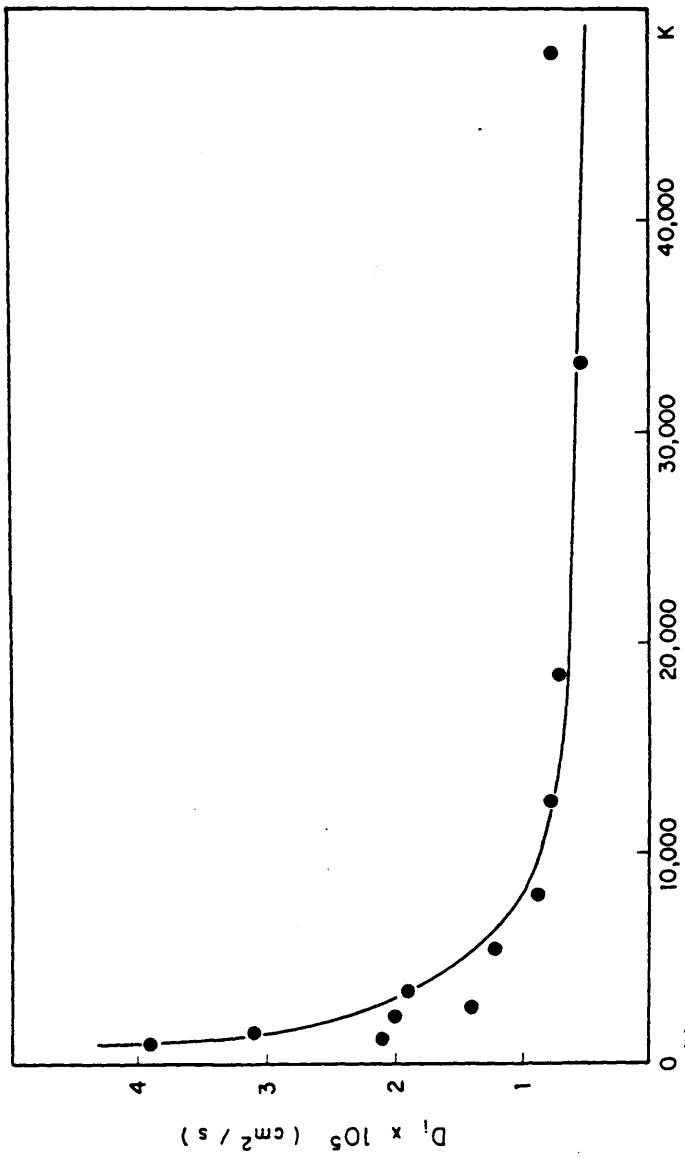


Figura 6.35 - Variación del coeficiente efectivo de difusión interna, D_i , con la pendiente de la isoterma de equilibrio, K (fenol/carbón activo, 10°C)

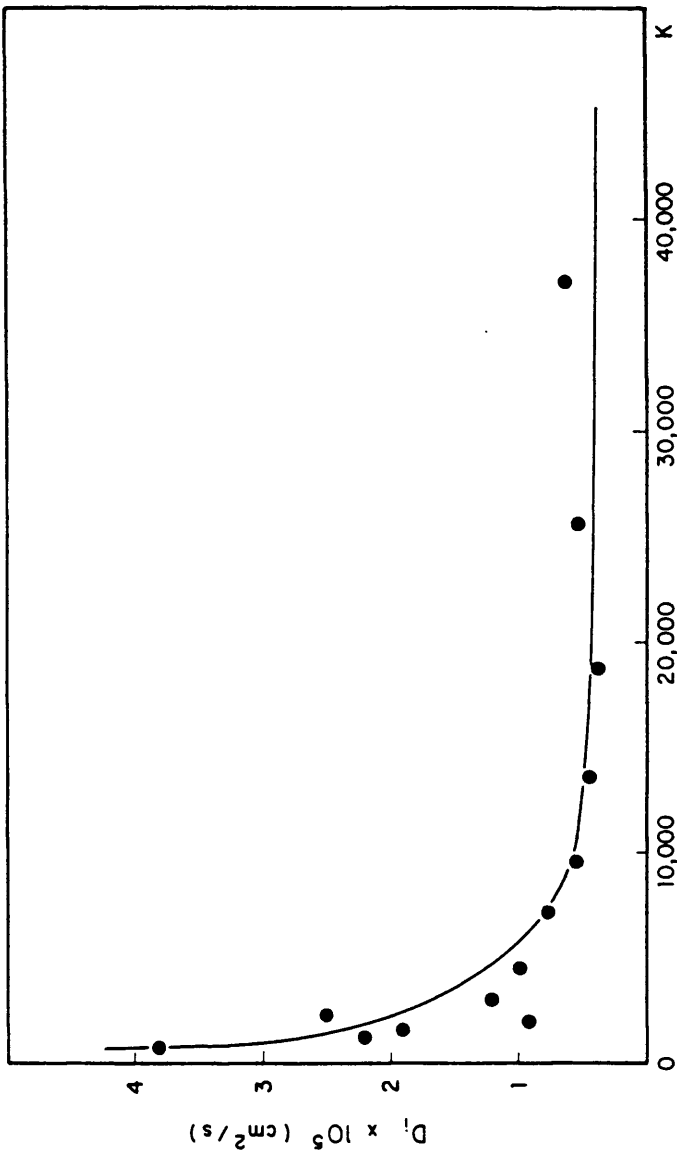


Figura 6.36 - Variación del coeficiente efectivo de difusión interna, D_e , con la pendiente de la isoterma de equilibrio, K (fenol/carbón activo, 1°C)

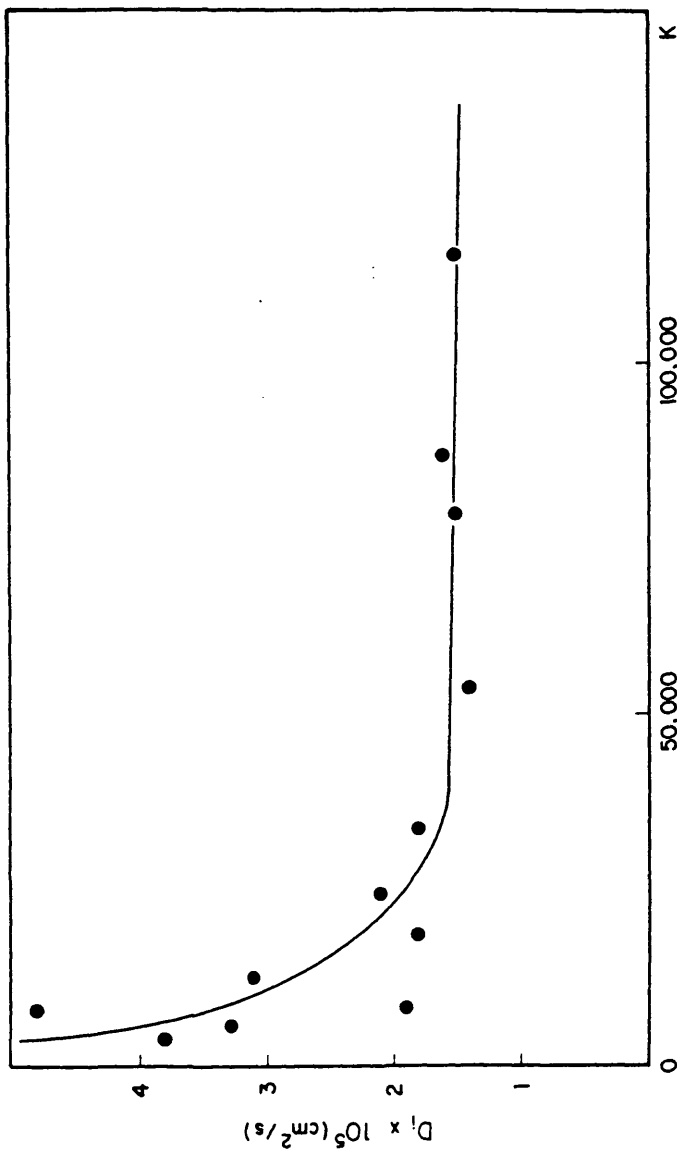


Figura 6.37 - Variación del coeficiente efectivo de difusión interna, D_e , con la pendiente de la isoterma de equilibrio, K (p-nitrofenol/carbón activo, 40°C)

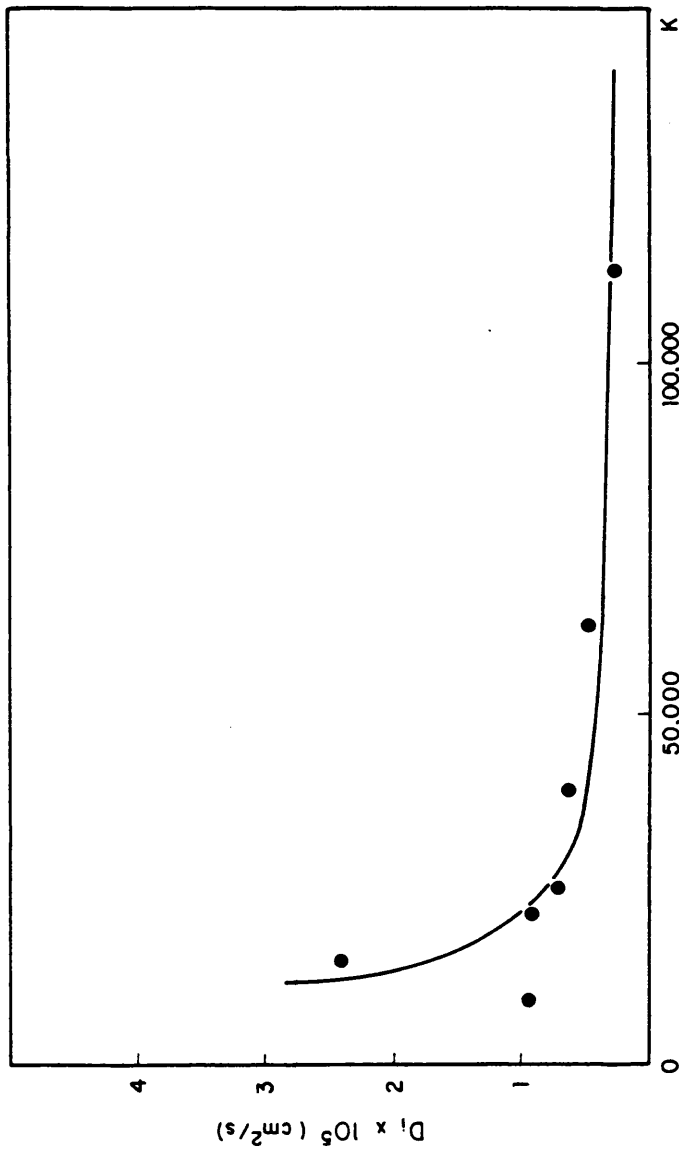


Figura 6.38 - Variación del coeficiente efectivo de difusión interna, D_e , con la pendiente de la isoterma de equilibrio, K (p-nitrofenol/carbón activo, 25°C)

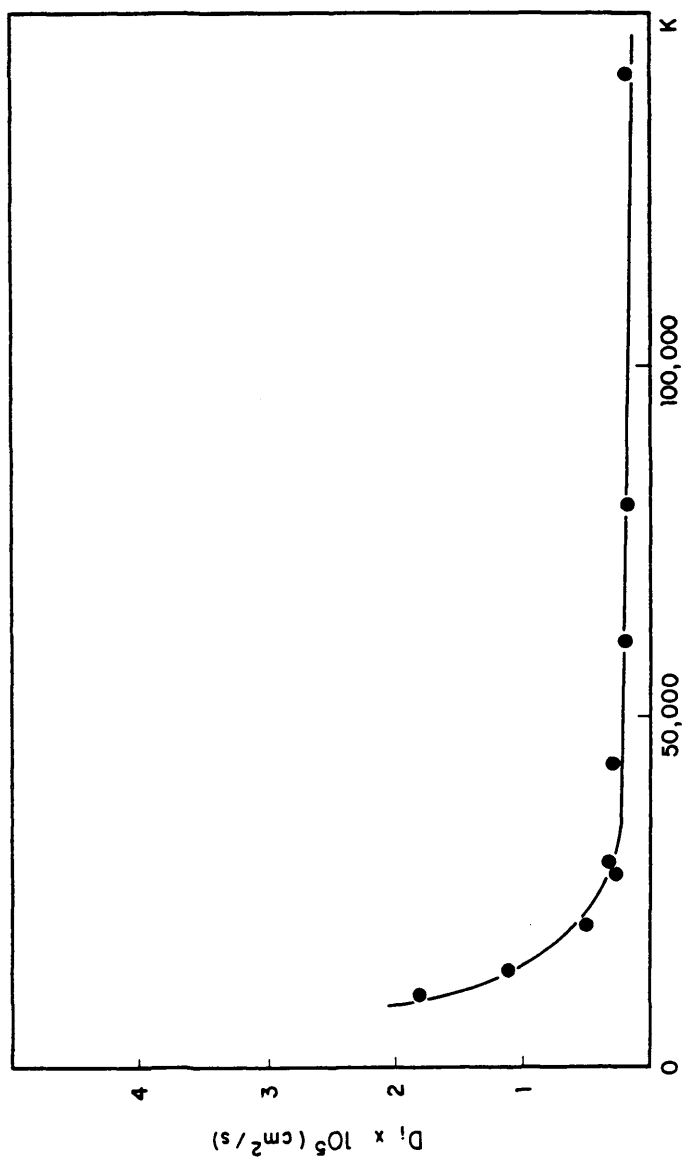


Figura 6.39 - Variación del coeficiente efectivo de difusión interna, D_e , con la pendiente de la isoterma de equilibrio, K (n-nitrofenol/carbón activo, 10°C)

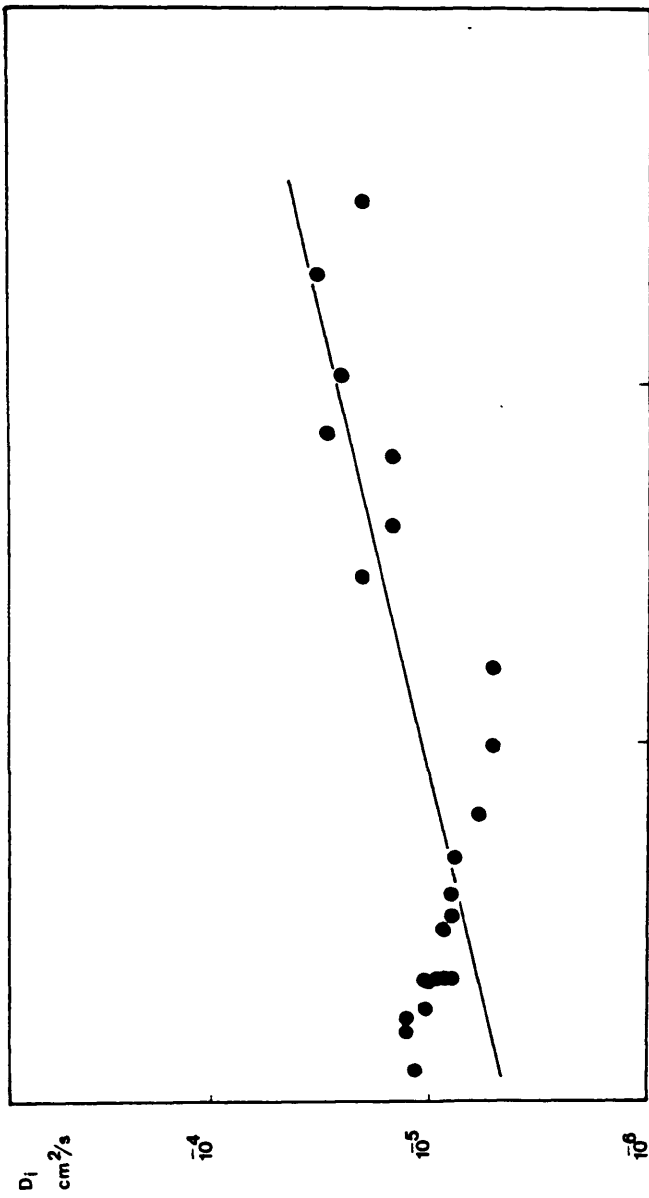


Figura 6.40 - Variación del coeficiente efectivo de difusión interna, \bar{D}_i , con la concentración media en la fase adsorbida, \bar{n} , (fenol/ carbón acti-
vo, 25° C).

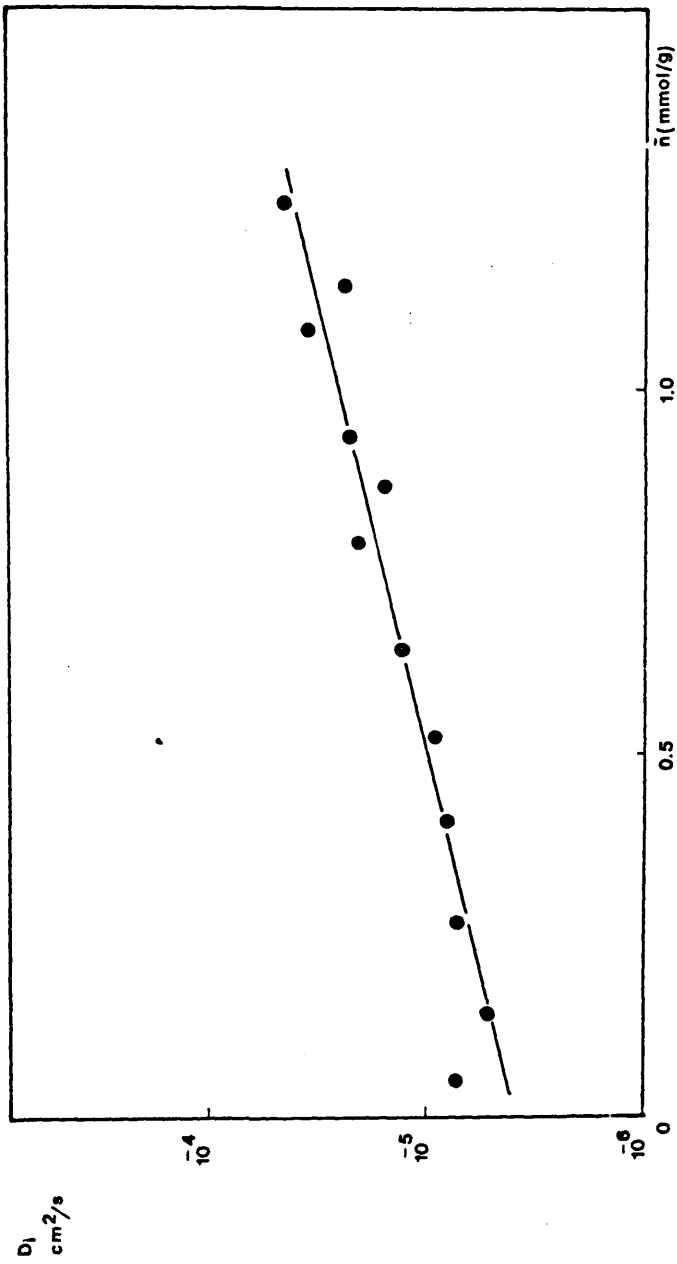


Figura 6.41 - Variación del coeficiente efectivo de difusión interna, D_i , con la concentración media en la fase adsorbida, \bar{n} , (fenol/carbón activo, a 10°C)

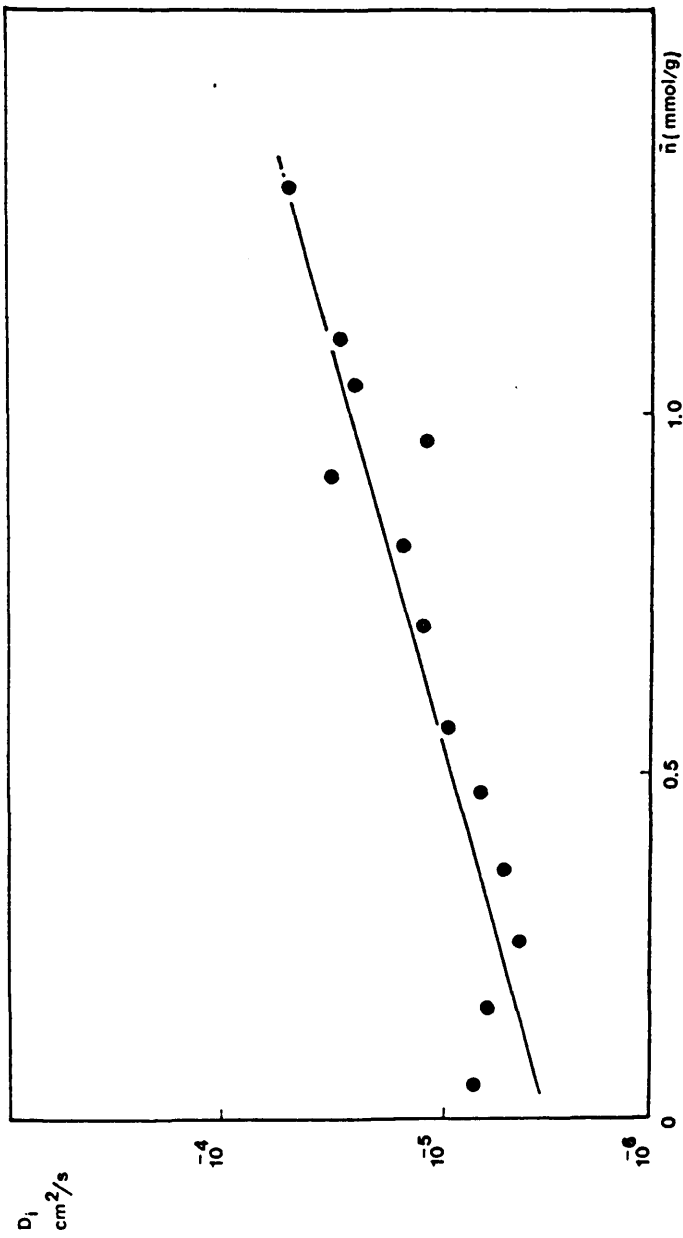


Figura 6.42 - Variación del coeficiente efectivo de difusión interna, D_i , con la concentración media en la fase adsorbida, \bar{n} , (fenol/carbón activo a 1°C).

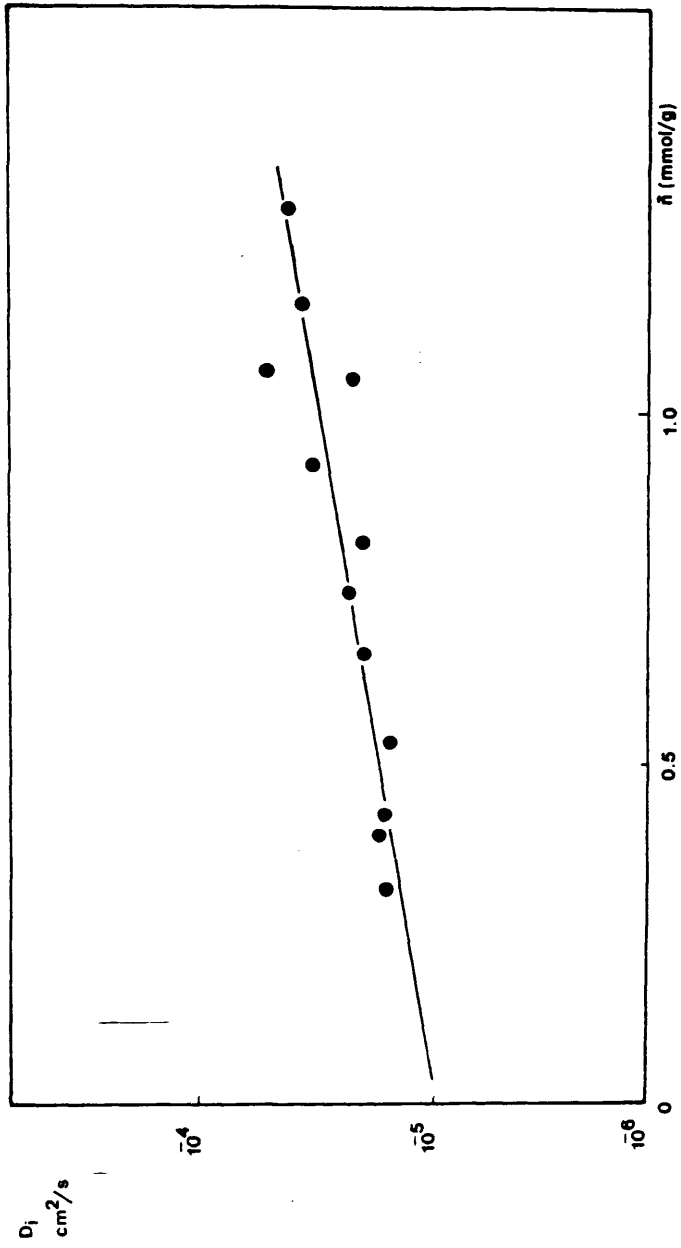


Figura 6.13 - Variación del coeficiente efectivo de difusión interna, D_1 , con la concentración media en la fase adsorbida, \bar{n} , (p-nitrofenol/carbón activo, 40°C)

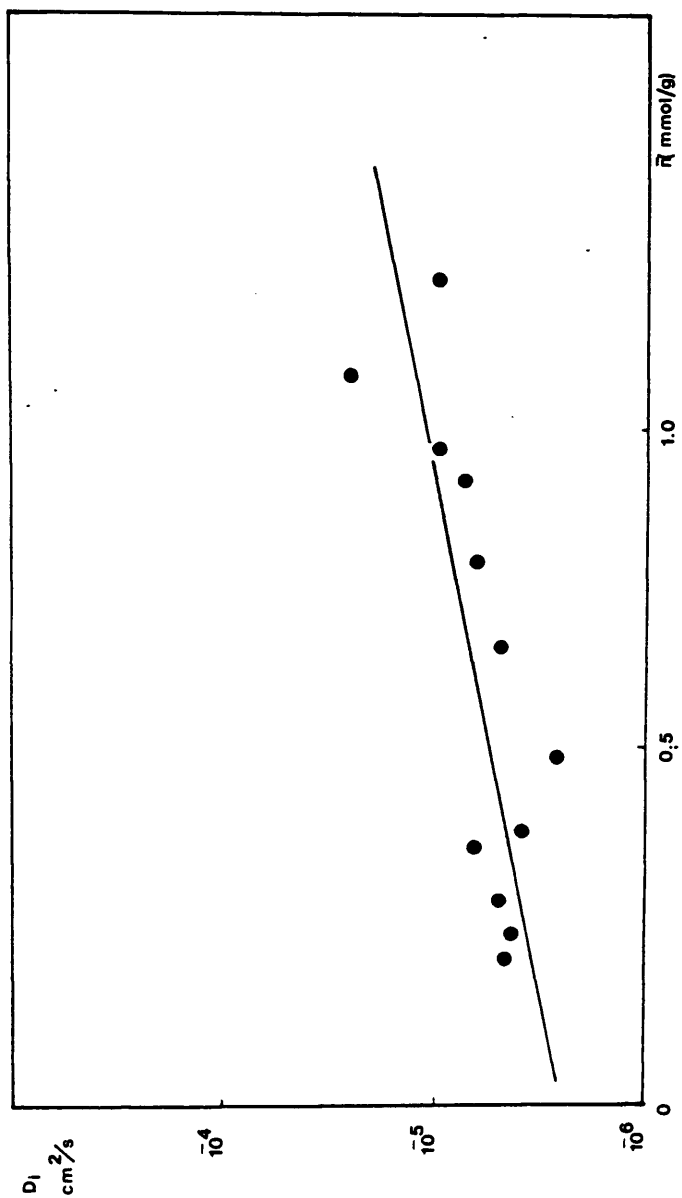


Figura 6.41 - Variación del coeficiente efectivo de difusión interna, D_i , con la concentración media en la fase adsorbida, \bar{q} , (p-nitrofenol/carbón activo, 25°C).

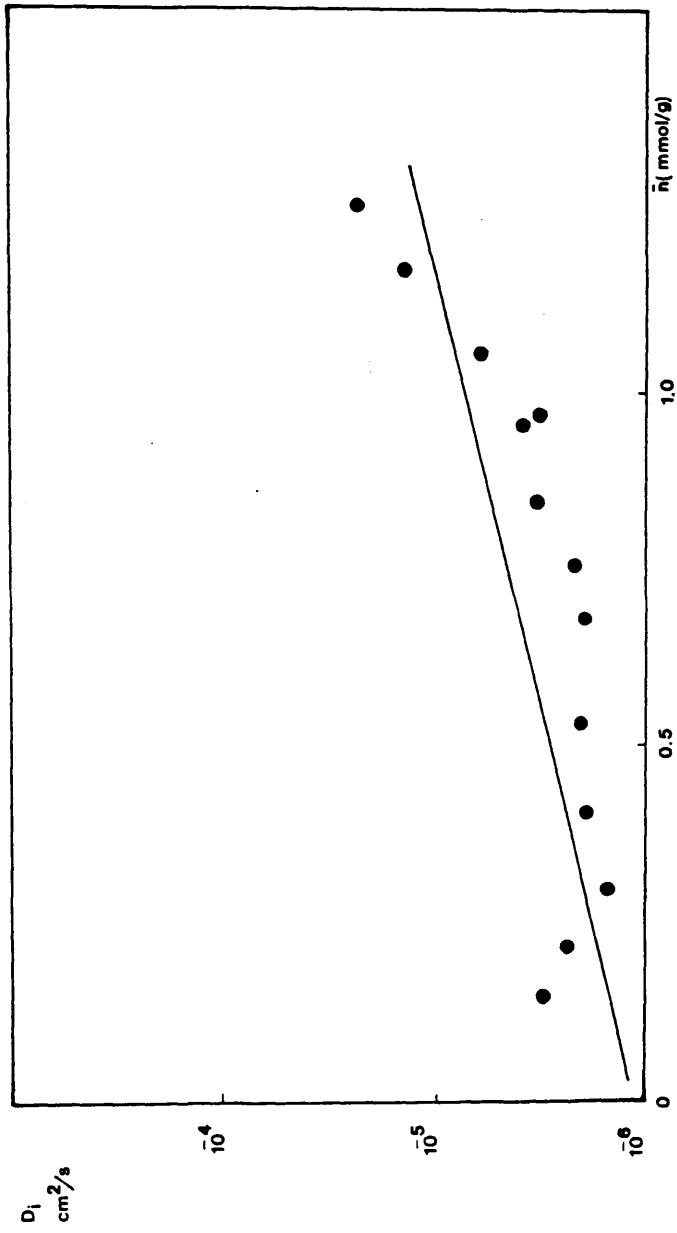


Figura 6.45 - Variación del coeficiente efectivo de difusión interna, D_1 , con la concentración media en la fase adsorbida, \bar{n} , (m-nitrofenol/carbón activo, 10°C)

Por otra parte, en las figuras 6.46 a 6.51 se han representado en escala semilogarítmica los valores de los coeficientes de difusión superficial, D_S , frente a la concentración media \bar{n} de la fase adsorbida. También, al igual que en el caso del coeficiente efectivo de difusión D_i , se produce un aumento de D_S con el grado de recubrimiento.

La variación, tanto de D_i como de D_S , es exponencial con \bar{n} , y en ambos tipos de representación se han incluido los ajustes por mínimos cuadrados de los valores representados. En la tabla 6.12 se incluye un resumen de los mismos.

El aumento de los coeficientes de difusión con el grado de recubrimiento está en total concordancia con los resultados de -- otros autores. Así por ejemplo Suzuki y Col. (92) observaron este tipo de variación para la adsorción de clorofenol y ácido benzoico en carbón activo, Komiyama y Smith (58) para el sistema benzaldehído/amberlita, Johansson y Neretnieks (66) para los dos adsorbatos utilizados en la presente investigación, también sobre carbón activo, y Suzuki y Fujii en el sistema ácido propiónico/carbón activo. Por su parte Neretnieks (63) ha hecho un estudio comparativo sobre la variación de D_S con el grado de recubrimiento para seis sistemas diferentes.

Estos autores atribuyen este incremento del valor de D_S -- con el grado de recubrimiento a la disminución del calor de adsorción con el mismo, o bien a la disminución de las fuerzas de enlace en ese mismo sentido.

En el caso del p-nitrofenol se han calculado en el apartado 6.1.3. de la presente Discusión dichos calores de adsorción, observándose efectivamente una disminución del mismo con el grado de recubrimiento. Por el contrario, como allí se explicó, no resultó posible calcular dichos calores isostéricos de adsorción en el caso del fenol, por producirse una inversión de las isoterms

TABLA 6.12

Variación de D_i y D_s con el grado de recubrimiento

Adsorbato	Temperatura	Ecuación
Fenol	25º C.	$D_i = 4.30 \times 10^{-6} \exp(1.70\bar{n})$ $D_s = 1.25 \times 10^{-10} \exp(3.54\bar{n})$
	10º C.	$D_i = 3.92 \times 10^{-6} \exp(1.75\bar{n})$ $D_s = 7.09 \times 10^{-11} \exp(4.99\bar{n})$
	1º C.	$D_i = 2.84 \times 10^{-6} \exp(2.04\bar{n})$ $D_s = 5.25 \times 10^{-11} \exp(5.54\bar{n})$
p-Nitrofenol	40º C.	$D_i = 9.27 \times 10^{-6} \exp(1.17\bar{n})$ $D_s = 2.18 \times 10^{-11} \exp(4.91\bar{n})$
	25º C.	$D_i = 2.48 \times 10^{-6} \exp(1.56\bar{n})$ $D_s = 1.25 \times 10^{-12} \exp(5.93\bar{n})$
	10º C.	$D_i = 1.12 \times 10^{-6} \exp(1.70\bar{n})$ $D_s = 1.56 \times 10^{-13} \exp(6.40\bar{n})$

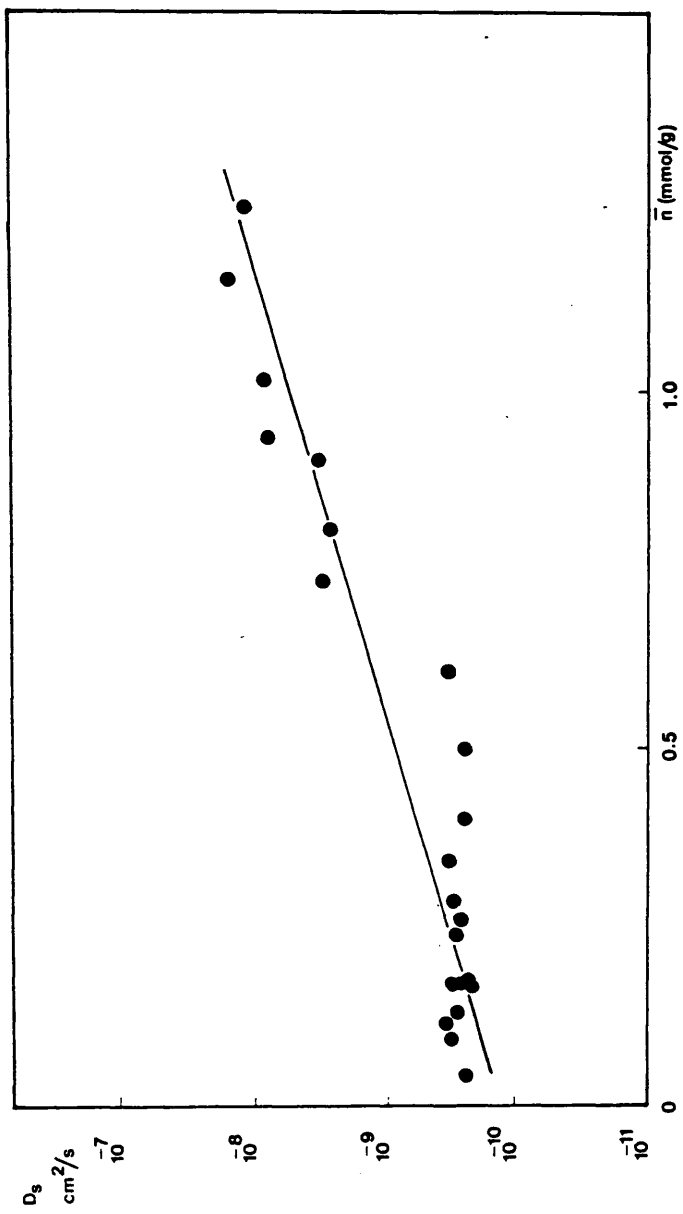


Figura 6.46 - Variación del coeficiente de difusión superficial, D_s , con la concentración media en la fase adsorbida, \bar{n} , (fenol/carbón activo, 25°C).

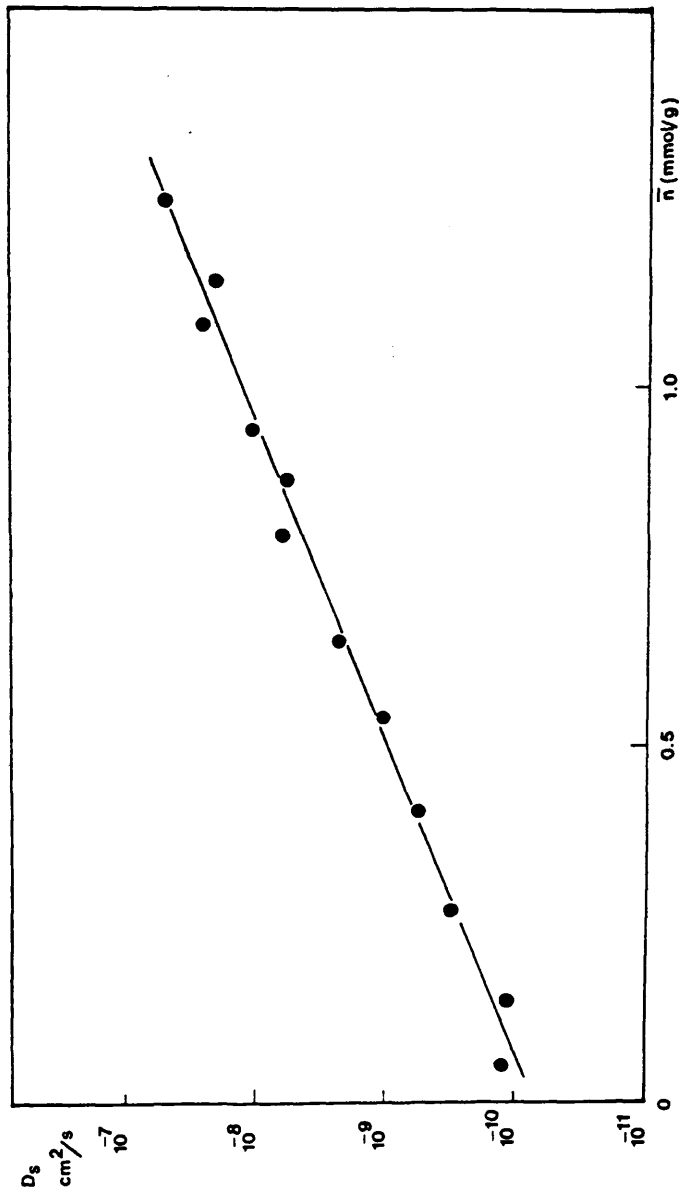


Figura 6.47 - Variación del coeficiente de difusión superficial, D_s , con la concentración media en la fase adsorbida, \bar{n} , (fenol/carbón activo, - 10°C)

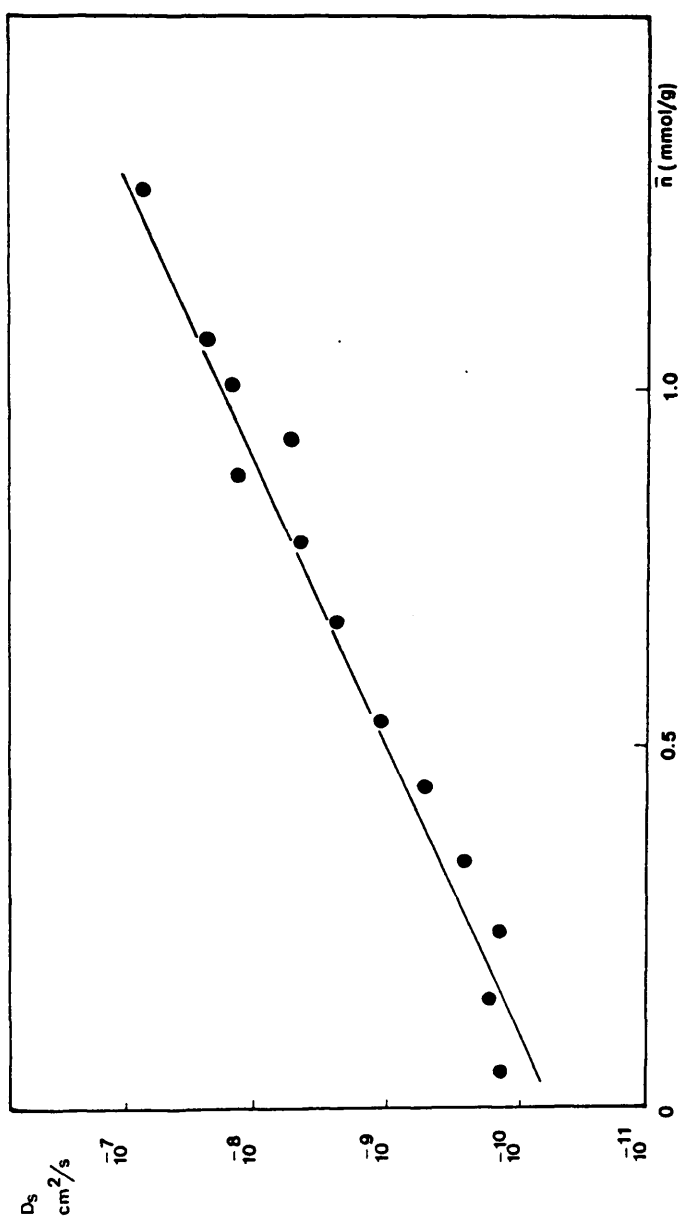


Figura 6.48 - Variación del coeficiente de difusión superficial, D_s , con la concentración media en la fase adsorbida, \bar{n} , (fenol/carbón activo, -- 1°C)

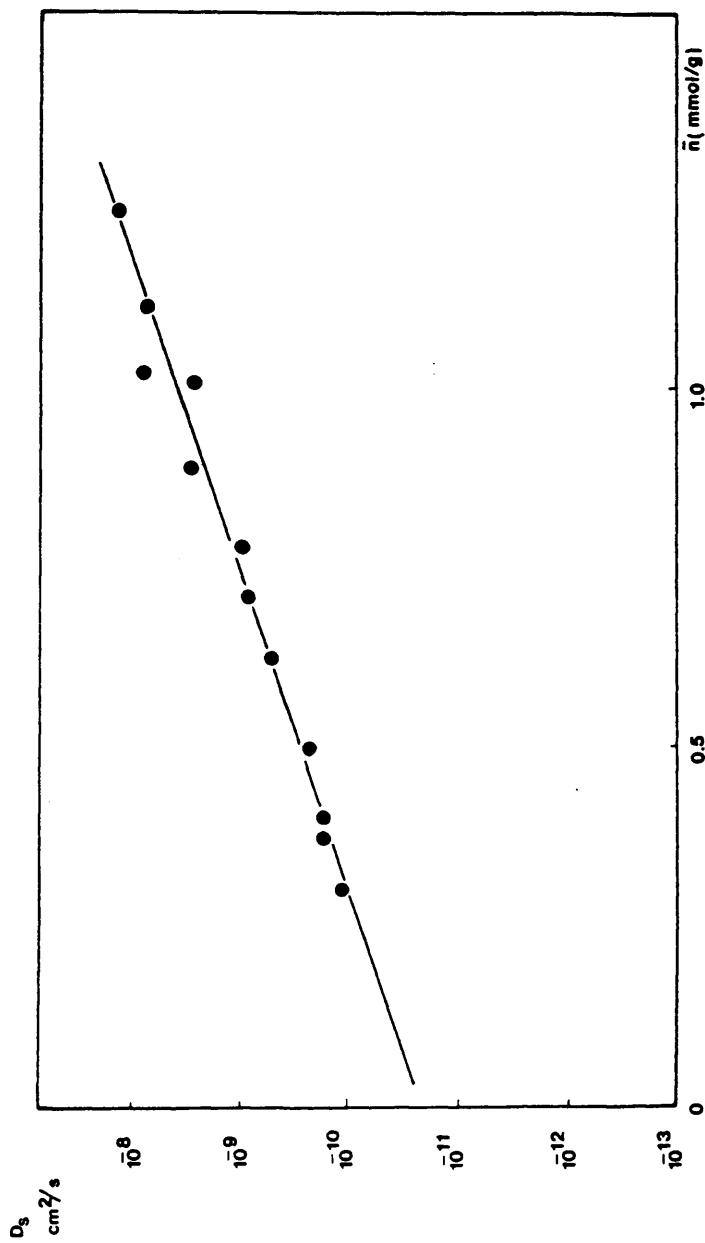


Figura 6.19 - Variación del coeficiente de difusión superficial, D_s , con la concentración media en la fase adsorbida, \bar{n} , (p-nitrofenol/carbón activo, 40°C)

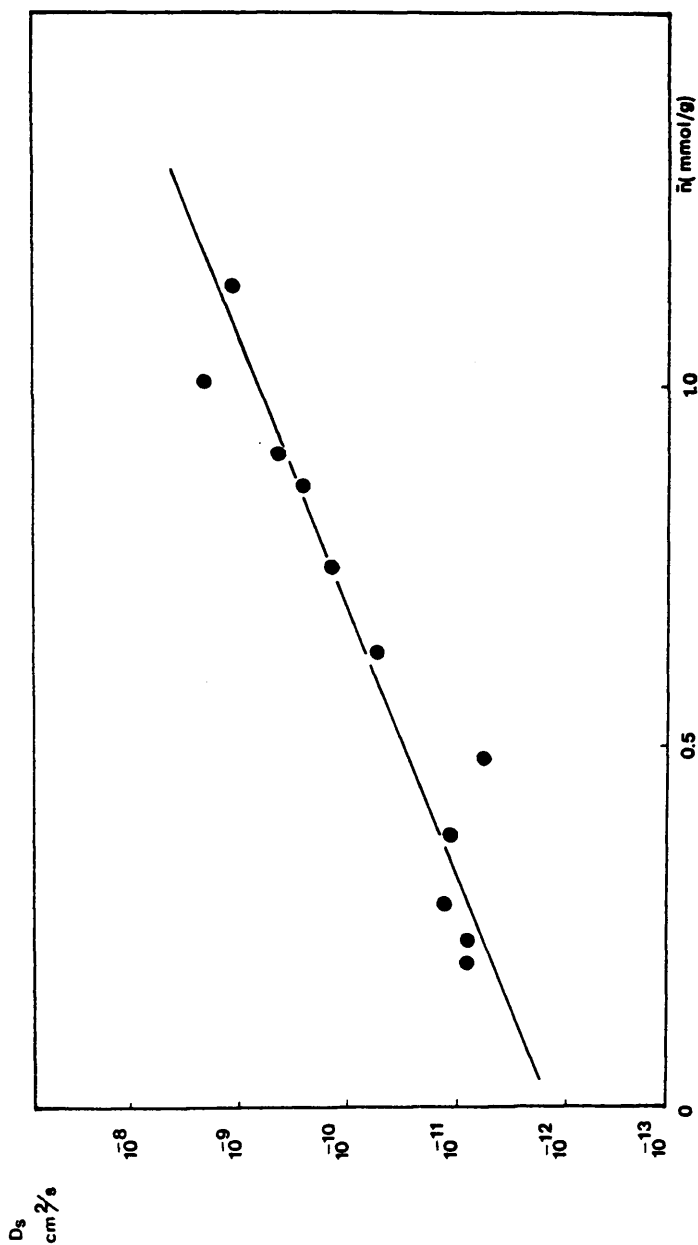


Figura 6.50 - Variación del coeficiente de difusión superficial, D_s , con la concentración media en la fase adsorbida, \bar{n} , (p-nitrofenol/carbón activo, 25°C)

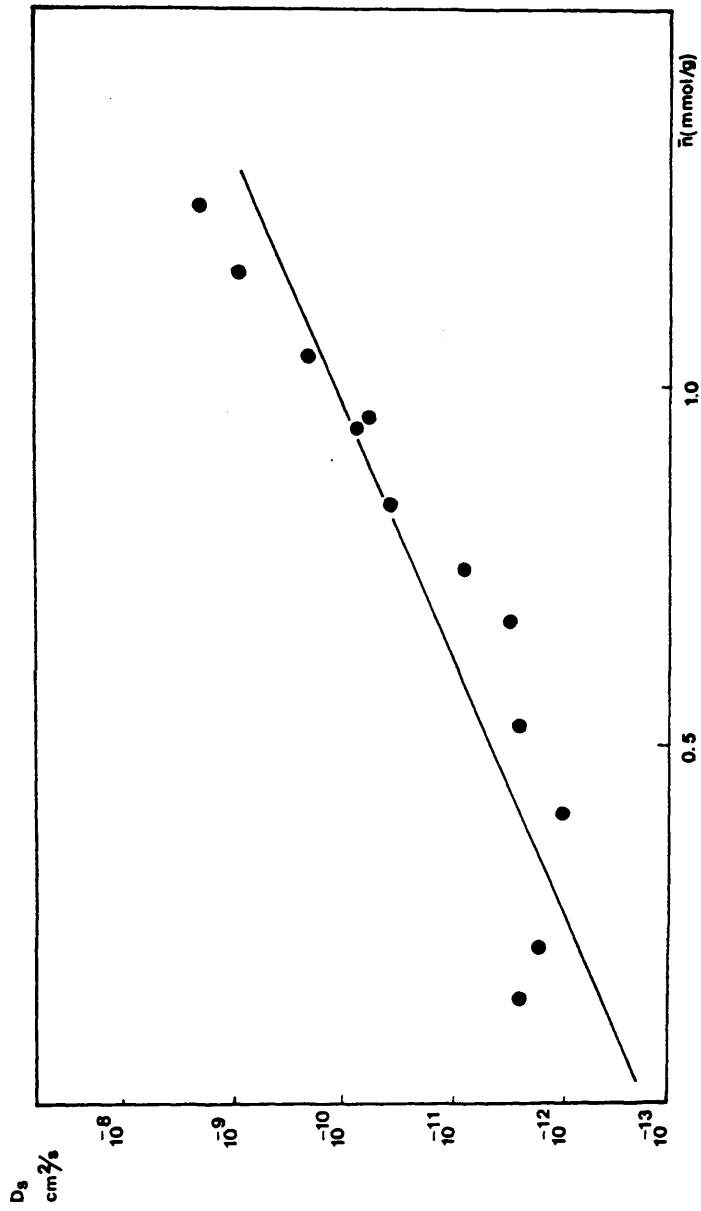


Figura 6.51 - Variación del coeficiente de difusión superficial, D_s , con la concentración media en la fase adsorbida, \bar{n} , (p-nitrofenol/carbón activo, 10°C)

con la temperatura (isotermas de pseudoequilibrio).

Por otra parte, como se verá en el siguiente apartado, la energía de activación del p-nitrofenol también disminuye con el grado de recubrimiento, no siendo posible su cálculo para el caso del fenol.

En nuestro caso pensamos que el aumento del coeficiente de difusión superficial D_S (y a su vez del de difusión efectivo D_i , dado el elevado porcentaje con que la migración superficial contribuye al fenómeno global de la difusión) con el grado de recubrimiento está motivado por la disminución de la energía de enlace adsorbato-adsorbente, originada en parte por el efecto favorable que tiene sobre el mecanismo de difusión superficial la creciente repulsión entre las moléculas adsorbidas al aumentar el recubrimiento de la superficie del adsorbente. Este hecho estaría en concordancia con la disminución de calor isostérico de adsorción y de la energía de activación, E_a , relacionados ambos según Suzuki y Col. (98) por la ecuación:

$$E_a = \alpha \cdot (\Delta H)_{ads} \quad [6.44]$$

siendo α un parámetro variable según los sistemas.

El mismo tipo de variación de los coeficientes de difusión con el grado de recubrimiento para sistemas sólido-líquido ha sido observado para sistemas sólido-gas (99, 100, 101).

6.2.7 Influencia de la temperatura

En las Figuras 6.52 y 6.53 se han representado los coeficientes de difusión superficial D_S , frente a la concentración media \bar{n} , a las tres temperaturas de trabajo para los dos siste

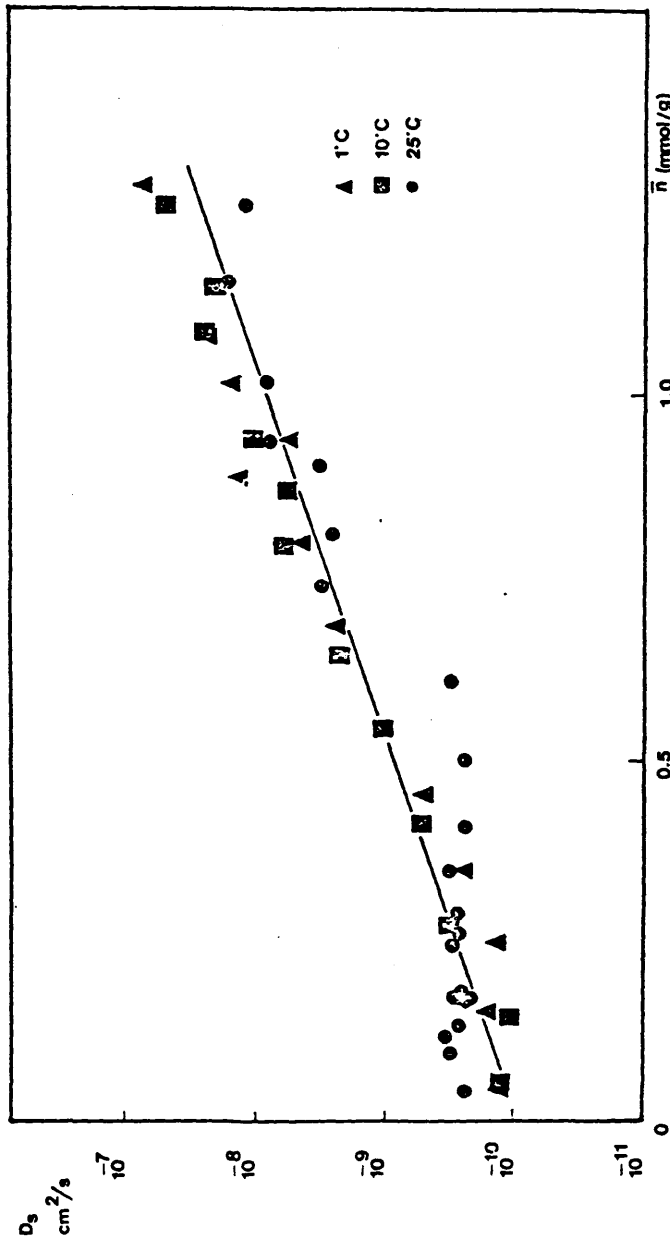


Figura 6.52 - Variación del coeficiente de difusión superficial, D_s , del fenol, con la concentración media de la fase adsorbida, \bar{n} , para 3 temperaturas, 25°C, 10°C, 1°C.

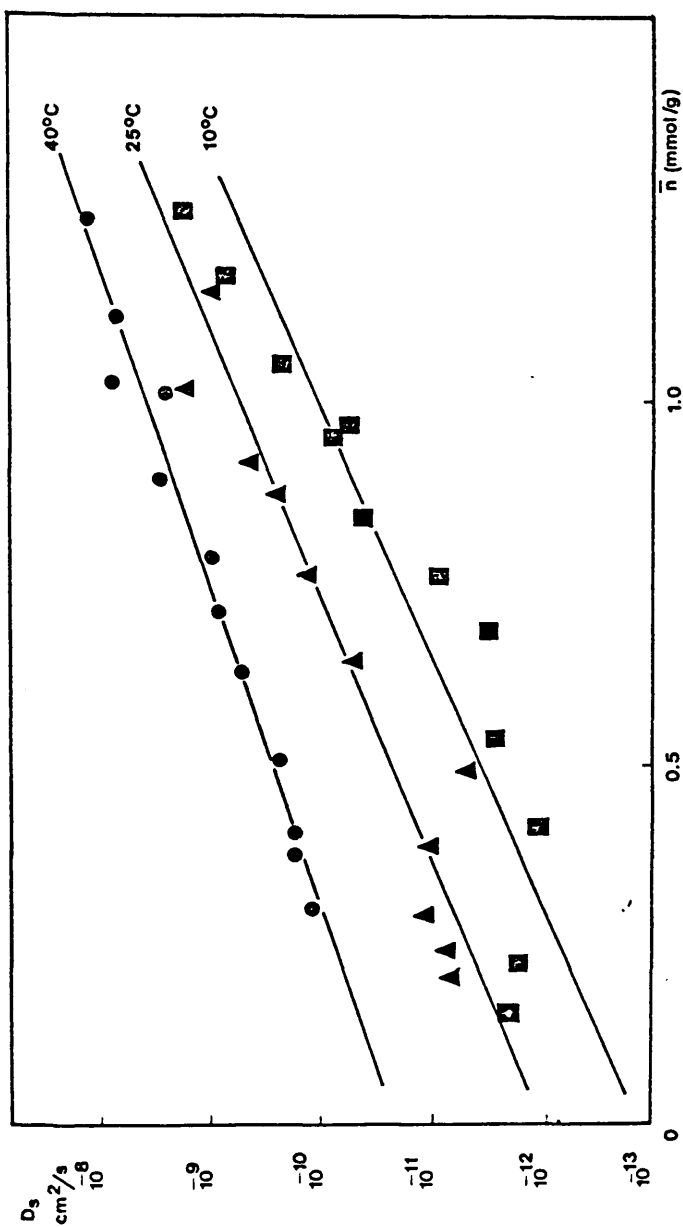


Figura 6.53 - Variación del coeficiente de difusión superficial, D_s , del p-nitrofenol con la concentración media en la fase adsorbida, para 3 temperaturas.

mas estudiados, respectivamente.

En el caso del fenol puede observarse que los valores de D_S a las tres temperaturas de trabajo prácticamente son coincidentes, pudiéndose ajustar a una única expresión, determinada por mínimos cuadrados, de la forma:

$$D_S = 8.96 \times 10^{-11} \exp(4.38 \bar{n}) \quad [6.45]$$

Si se trata de calcular la energía de activación E_a de la adsorción de fenol a partir de la expresión de Arrhenius:

$$D_S = D_{S_0} \exp(-E_a/RT) \quad [6.46]$$

siendo R la constante universal de los gases perfectos y T la temperatura en $^{\circ}K$, esta resultaría ser nula. Como es lógico, esto no es así, y la no variación del coeficiente de difusión superficial con la temperatura no debe interpretarse más que como una consecuencia de la anómala variación de la capacidad de adsorción del fenol por el carbón activo utilizado en este trabajo, hecho ya discutido en el apartado 6.1.3. (inversión de las isothermas con la temperatura).

Por el contrario, en el caso del p-nitrofenol se puede apreciar un claro aumento del coeficiente de difusión superficial con la temperatura, de acuerdo con la ecuación [6.46]. En efecto, si se representan los valores de D_S frente a $1/T$ para grados de recubrimiento, \bar{n} , constantes, en escala semilogarítmica (Figura 6.54), se obtienen rectas, a partir de cuyas pendientes se puede determinar el valor de la energía de activación según la ecuación:

$$E_a = -R \left(\frac{\delta \ln D_S}{\delta 1/T} \right)_{\bar{n}=\text{cte}} \quad [6.47]$$

Dichos valores, resumidos en la tabla 6.13 varían entre 28,9 Kcal/mol., para recubrimiento nulo (calculado por extrapolación),

TABLA 6.13

Energía de activación de la adsorción de p-nitrofenol
sobre carbón activo.

<u>\bar{n}(mmol/g)</u>	<u>Ea (Kcal/mol)</u>
0.00	28.9
0.05	28.5
0.10	28.0
0.30	26.3
0.50	24.5
0.70	22.7
1.00	20.2
1.20	18.5

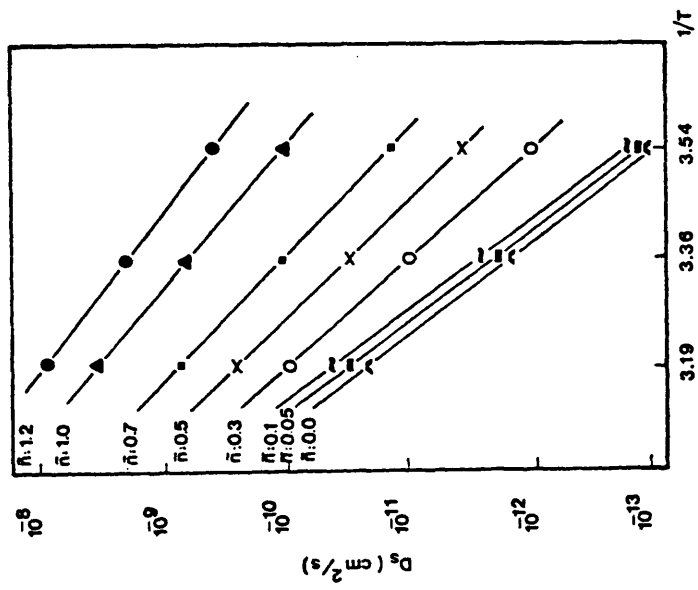


Figura 6.54 - Variación de D_s con $1/T$, para grado de recubrimiento constante (p-nitrofenol/carbón activo)

hasta 18,5 Kcal/mol. para un valor de \bar{n} de 1.2 mmol/g.

Por otra parte, teniendo en cuenta los valores del calor isostérico de adsorción, $(\Delta H)_{ads}$, obtenidos en el apartado 6.1.3, y la ecuación [6.44] propuesta por Suzuki y Col. (38), los valores del parámetro α oscilarían en nuestro caso entre 3.2 y 4.3.

Los valores de la energía de activación aquí obtenidos para la adsorción de p-nitrofenol coinciden en orden de magnitud con los obtenidos por otros autores, tanto para sistemas similares, como para el caso de la adsorción de gases, aunque son algo más elevados.

Así por ejemplo, Suzuki y Col. (98), proponen el término "adsorción activada en microporos", refiriéndose a las elevadas energías de activación que se presentan en carbones activos con elevada microporosidad, obteniendo para la adsorción de diferentes hidrocarburos sobre carbón activo valores de las mismas comprendidos entre 3.9 y 21.4 Kcal/mol., con valores de α entre 0.6 y 1.5 Komiyama y Smith (93), obtienen energías de activación comprendidas entre 7 y 9 Kcal/mol para la adsorción de benzaldehído sobre amberlita, y Suzuki y Fujii (57) para la adsorción de ácido propiónico sobre carbón activo obtienen valores de E_a entre 7 y 9 Kcal/mol., con valores de α próximos a la unidad.

Los valores de la energía de activación de la adsorción del p-nitrofenol sobre el carbón activo utilizado en esta investigación, pueden ser algo más elevados que los habitualmente obtenidos en la bibliografía debido al elevado porcentaje de microporos de dicho carbón activo, que puede hacer aumentar la proporción de la mencionada "adsorción activada" (98). Además, estos valores confirman la naturaleza "específica" de la adsorción, intermedia entre la adsorción física y la química, como ya se comentó en el apartado 2.4.

Por último, se han correlacionado los valores de la energía de activación con el grado de recubrimiento \bar{n} , según la ecuación:

$$E_a = 20967 - 2975 \ln(\bar{n}) \quad \text{cal/mol.} \quad [6.48]$$

o bien

$$E_a = -2975 \ln (8.69 \times 10^{-4} \bar{n}) \quad \text{cal/mol.} \quad [6.49]$$

tal y como se hizo con los valores de adsorción.

6.2.8. Comparación entre los coeficientes de difusión superficial de fenol y p-nitrofenol

Los coeficientes de difusión superficial obtenidos para el fenol resultaron ser superiores, aproximadamente en un orden de magnitud a los del p-nitrofenol.

Esta circunstancia también fue observada por Johansson y Neretnieks (66) para la adsorción de estos dos adsorbatos sobre carbón activo, si bien no fue comentada.

El hecho de que los coeficientes de difusión superficial sean mayores para el fenol que para el p-nitrofenol (Fig. 6.33) puede justificarse por una parte, en función del mayor tamaño molecular del segundo, teniendo en cuenta el elevado porcentaje de microporos del carbón activo utilizado, y por otra parte, debido a la mayor solubilidad del fenol en agua comparada con la del p-nitrofenol, lo que es indicativo de la mayor fortaleza de las interacciones adsorbato-disolvente en el caso del primero. Este hecho, de acuerdo con lo expuesto por Komiyama y Smith (58), reduce la energía necesaria para romper el enlace del adsorbato

con la superficie del adsorbente, conduciendo a un mayor valor del coeficiente de migración superficial, D_S . No debe olvidarse, además, que la mayor naturaleza polar del p-nitrofenol respecto del fenol, debido a la presencia del grupo NO_2 , determina unas fuerzas de interacción con la superficie del carbón (grupos carboxilo, carbonilo, etc.) de mayor magnitud, lo que trae como consecuencia no sólo una mayor capacidad de adsorción sino también una mayor dificultad para la migración superficial.

7. CONCLUSIONES

- 1) Se han obtenido las isotermas de equilibrio de adsorción de los sistemas fenol/carbón activo a 1, 10 y 25° C, p-nitrofenol/carbón activo a 10, 25 y 40° C y ácido p-hidroxibenzoico/carbón activo a 25°C.
- 2) De las ecuaciones de equilibrio teóricas la de Prausnitz es la que mejor se ajusta a los datos experimentales, con errores comprendidos entre el 1.2 y 2.7 %.
- 3) La capacidad de adsorción del carbón activo hacia el p-nitrofenol es sensiblemente superior a la del fenol debido a la activación del anillo bencénico por parte del grupo nitro, la cual favorece la formación de enlaces "donor-aceptor" con los grupos funcionales superficiales de dicho carbón activo.
- 4) Se ha observado una inversión de la capacidad de adsorción de fenol con la temperatura, atribuible a la considerable microporosidad del carbón activo, que determina que las isotermas obtenidas sean realmente de pseudoequilibrio y no de equilibrio propiamente dicho.
- 5) Se ha calculado el calor isostérico de adsorción para el caso de p-nitrofenol, que oscila entre 6.5 y 5.8 Kcal/mol según el grado de recubrimiento.
- 6) Se han obtenido las curvas cinéticas de adsorción para los sistemas fenol/carbón activo y p-nitrofenol/carbón activo, a las tres temperaturas mencionadas, desarrollándose un modelo matemático sencillo que permite la determinación de los coeficientes de difusión interna efectivos, D_i y de difusión superficial, D_s , por comparación de las curvas cinéticas teóricas con las experimentales. El modelo reproduce satisfactoriamente dichas curvas experimentales siempre que los tramos de isoterma recorridos durante la experimentación sean suficientemente pequeños.

7) Se ha mejorado notablemente la dispersión de los valores de los coeficientes D_i y D_s obtenidos con el modelo matemático con respecto a los de investigaciones anteriores de este Departamento y de la bibliografía en general, habiéndose reducido considerablemente el tiempo de ordenador necesario.

8) Se ha comprobado la importancia de la migración superficial en el fenómeno global de difusión en los poros, cuya contribución varía entre el 60 y el 80 %, según los casos.

9) Se ha observado un aumento en los coeficientes de difusión interna efectivos, D_i , y de difusión superficial, D_s , con el grado de recubrimiento, que se justifica en función de la correspondiente disminución de los valores de adsorción y energías de interacción adsorbato-adsorbente. Los coeficientes de difusión, D_i y D_s , obtenidos para el fenol son mayores que los obtenidos para el p-nitrofenol, como consecuencia de que el fenol presenta una mayor afinidad soluto-disolvente y una menor interacción adsorbato-adsorbente.

10) No se ha podido obtener curva característica alguna, a diferencia de la obtenida para sistemas sólido-gas, donde la naturaleza de la adsorción es puramente física.

11) Se ha calculado la energía de activación de la adsorción del p-nitrofenol en el carbón activo, cuyos valores oscilan entre 18.5 y 28.9 Kcal/mol, según el grado de recubrimiento de la superficie del adsorbente.

8. RECOMENDACIONES

- 1.- Investigar otros adsorbatos y temperaturas, estudiando - las posibles diferencias en la contribución de la migración -- superficial al fenómeno global de difusión en los poros.
- 2.- Estudiar otros adsorbentes, especialmente carbones activos de microporosidad menos desarrollada, a fin de comprobar - el efecto de la inversión de la capacidad de adsorción de fenol con temperatura.
- 3.- Desarrollar un modelo matemático más general para la de-- terminación de los coeficientes de difusión interna efectivos, - introduciendo una isoterma no lineal de fácil manejo matemático y un coeficiente de difusión interna función del grado de recubrimiento.
- 4.- Continuar la investigación con sistemas multicomponentes.

9. APENDICE

9.1. METODO DE ANALISIS

La concentración de las disoluciones acuosas de fenol, p-nitrofenol y ácido p-hidroxibenzoico se determinaba mediante espectrofotometría de ultravioleta. El aparato de medida era un espectrofotómetro de U.V de doble haz, modelo Varian Super-Scan 1.

Con objeto de elegir las longitudes de onda idóneas, se hicieron medidas de absorbancias en un amplio intervalo de las mismas para cada adsorbato, tal como se muestra en las Figuras 9.1, 9.2 y 9.3, determinándose las longitudes de onda para las que la absorbancia era máxima. Los picos seleccionados fueron 268,5 nm. para el fenol, 317 nm. para el p-nitrofenol y 250 nm. para el ácido p-hidroxibenzoico, longitudes de onda a las que se realizaron los correspondientes calibrados, utilizándose una anchura de rendija de 0,1 nm.

Según la ley de Lambert-Beer se cumple que:

$$- \log T = A$$

$$A = a \cdot b \cdot C$$

[9-1]

[9-2]

donde C es la concentración del compuesto fenólico, a, la absorptividad, b el recorrido óptico, A la absorbancia y T la transmitancia. Por lo tanto, para $b = 1$, se cumplirá:

$$A = a \cdot C$$

[9-3]

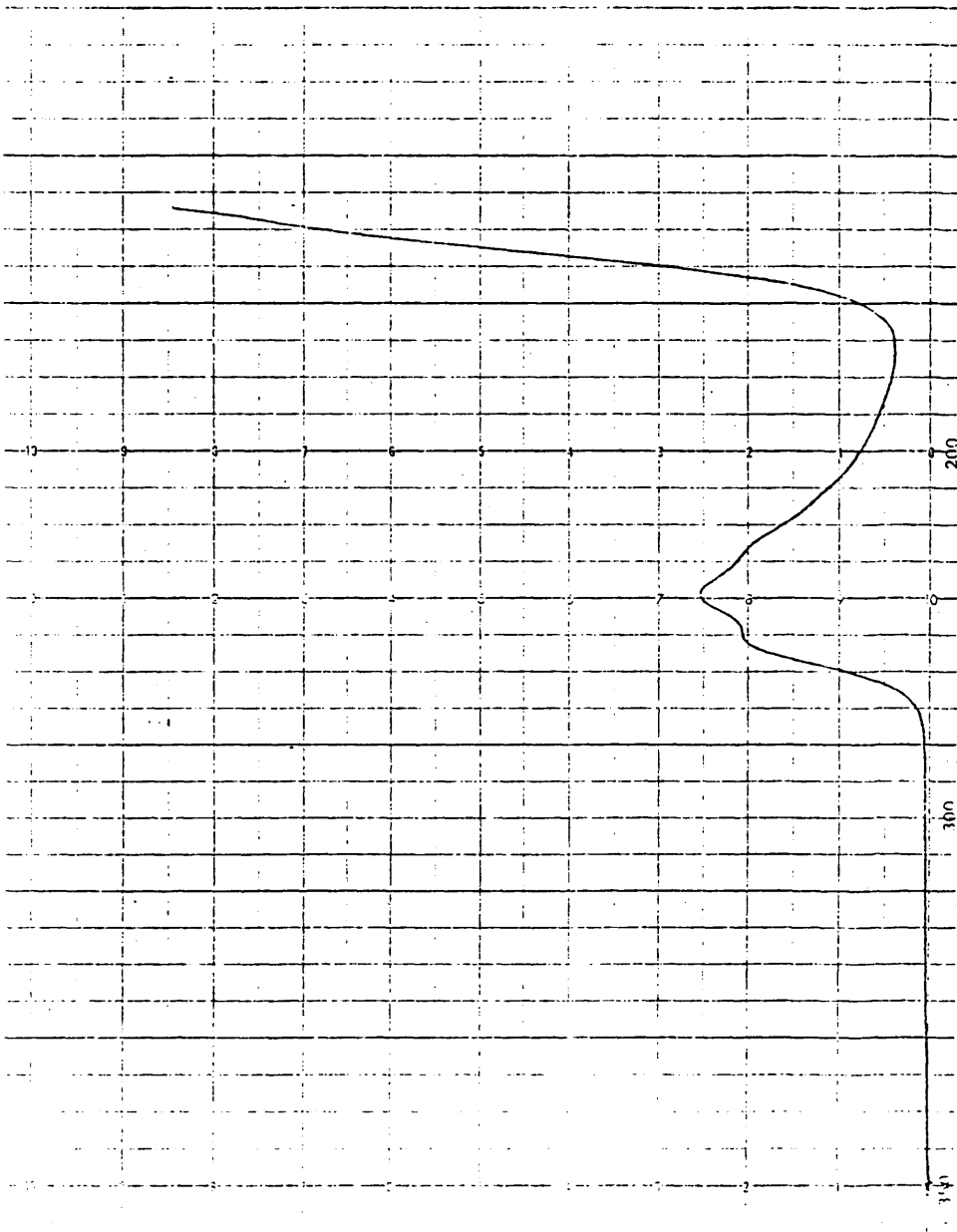
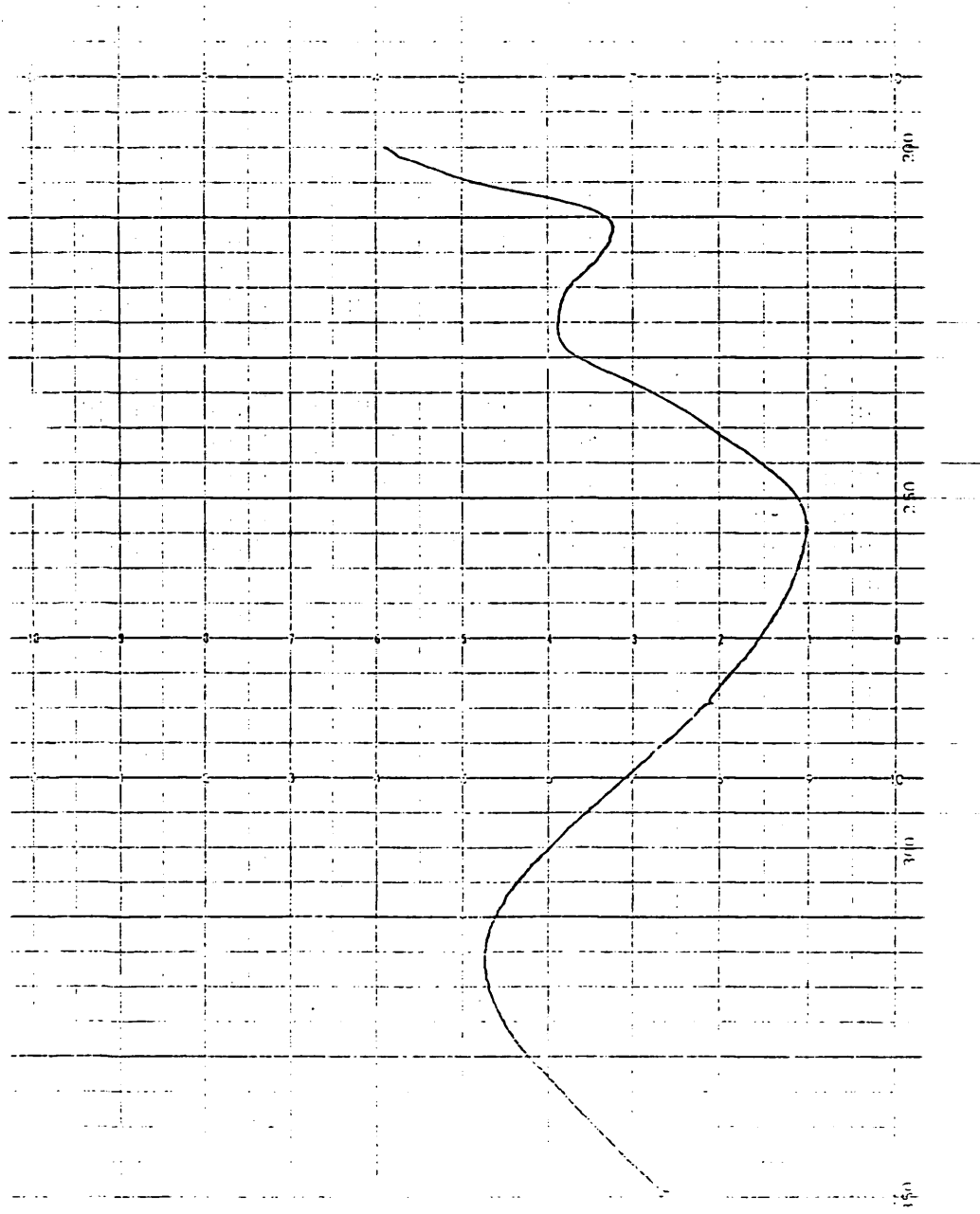


Figura 9.1 - Barrido de absorción de fenol a diferentes longitudes de onda



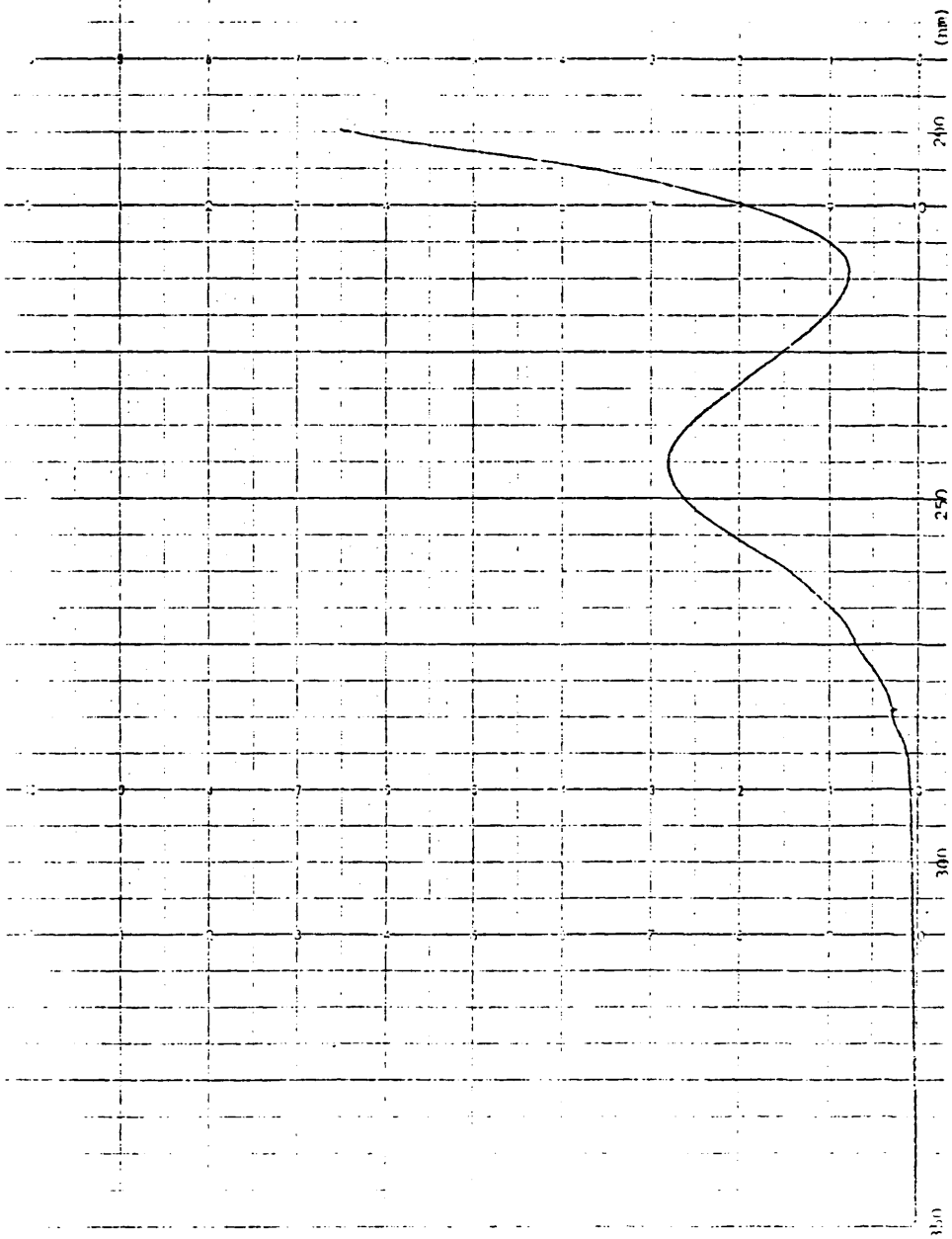


Figura 9.3 - Barrido de absorción de ac. p-hidroxibenzoico a diferentes longitudes de onda.

ecuación correspondiente a la recta de calibrado, que puede determinarse experimentalmente, y que expresa la dependencia lineal de la concentración con la absorbancia. El ajuste de las rectas de calibrado se realizó mediante el método de mínimos cuadrados, encontrándose representadas en las Figuras 9.4, 9.5 y 9.6. Las expresiones analíticas obtenidas para las tres rectas (índices de correlación = 0,9999), fueron las siguientes:

$$\begin{array}{l} \text{Fenol: } C_F = (0,67814) A_{268,5} \quad [9-4] \\ \text{p-nitrofenol: } C_{\text{PNF}} = (0,10874) A_{317} \quad [9-5] \\ \text{ac. p-hidroxibenzoico: } C_{\text{PHB}} = (0,07973) A_{250} \quad [9-6] \end{array}$$

siendo C_F la concentración de fenol en la disolución, C_{PNF} la correspondiente al p-nitrofenol y C_{PHB} la del ac. p-hidroxibenzoico, A la absorbancia medida en el espectrofotómetro para la longitud de onda indicada.

Los intervalos de concentraciones en los que se cumple la ley de Lambert-Beer, ecuación 9-3, tienen como límite superior 1.0 mmol/l para el fenol, 0.2 mmol/l para el p-nitrofenol y 0.1 mmol/l para el ácido p-hidroxibenzoico. Para el análisis de disoluciones más concentradas, éstas se diluían previamente.

9.2. CALCULO DE LAS DIFUSIVIDADES MOLECULARES Y DE LAS SOLUBILIDADES DE LOS ADSORBATOS EN AGUA

Para el cálculo de las difusividades de fenol y p-nitrofenol en agua se utilizaron como datos de partida los valores de dichas difusividades determinados experimentalmente a 25°C. (102)

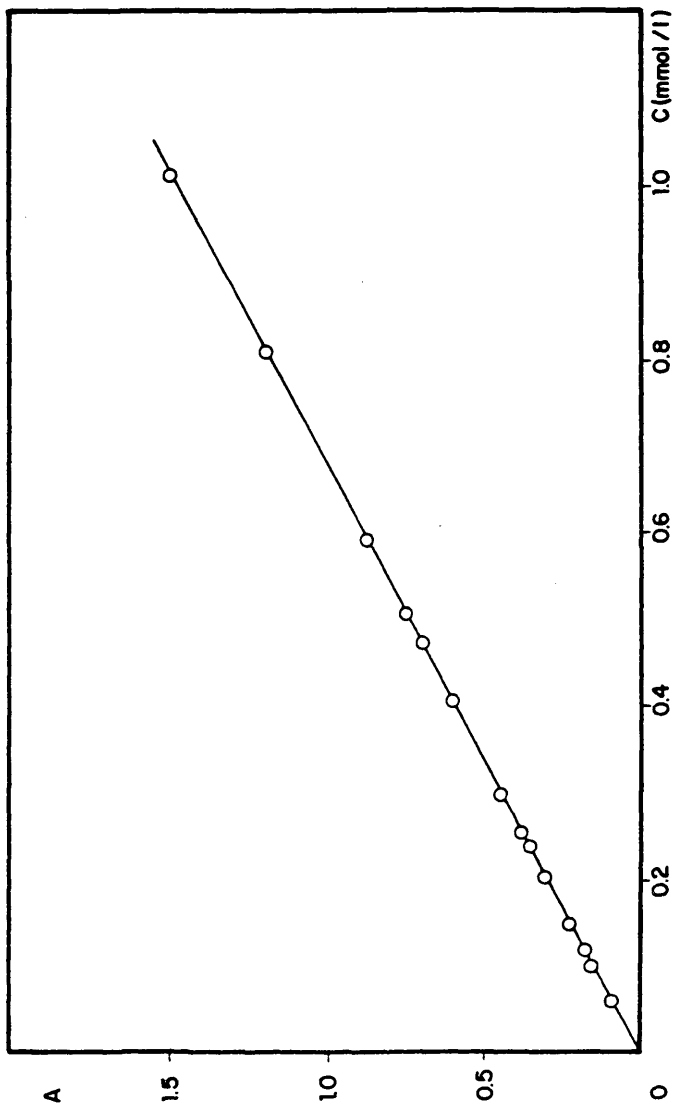


Figura 9.4 - Análisis de fenol por espectrofotometría U.V. Calibrado.

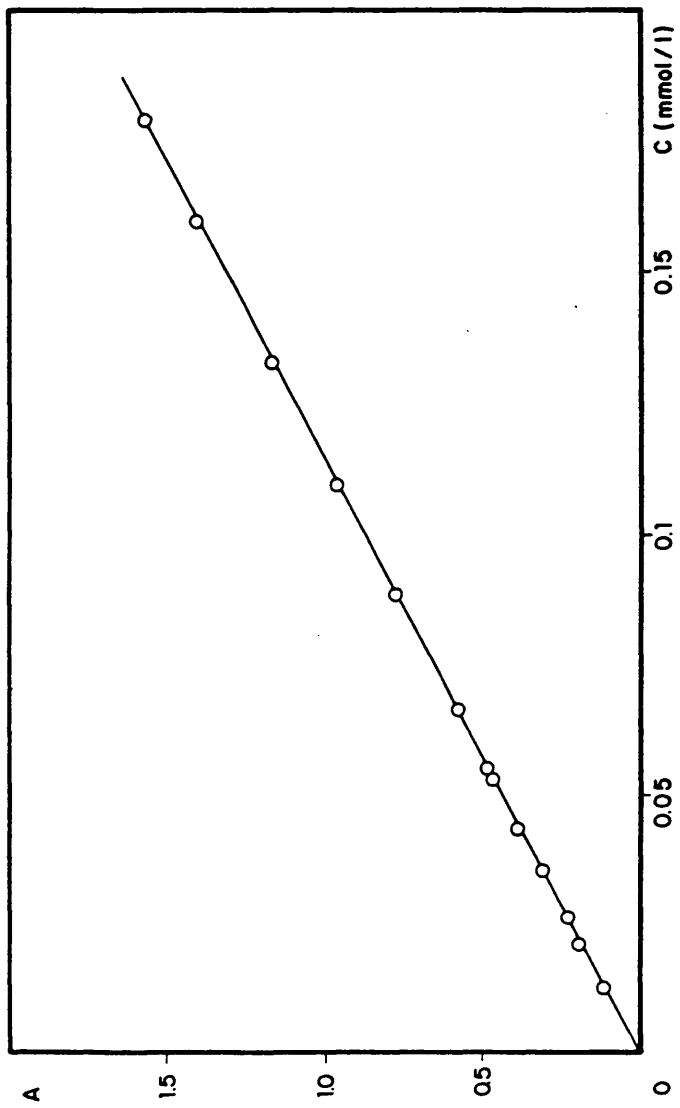


Figura 9.5 - Análisis de p-nitrofenol por espectrofotometría U.V. Calibrado.

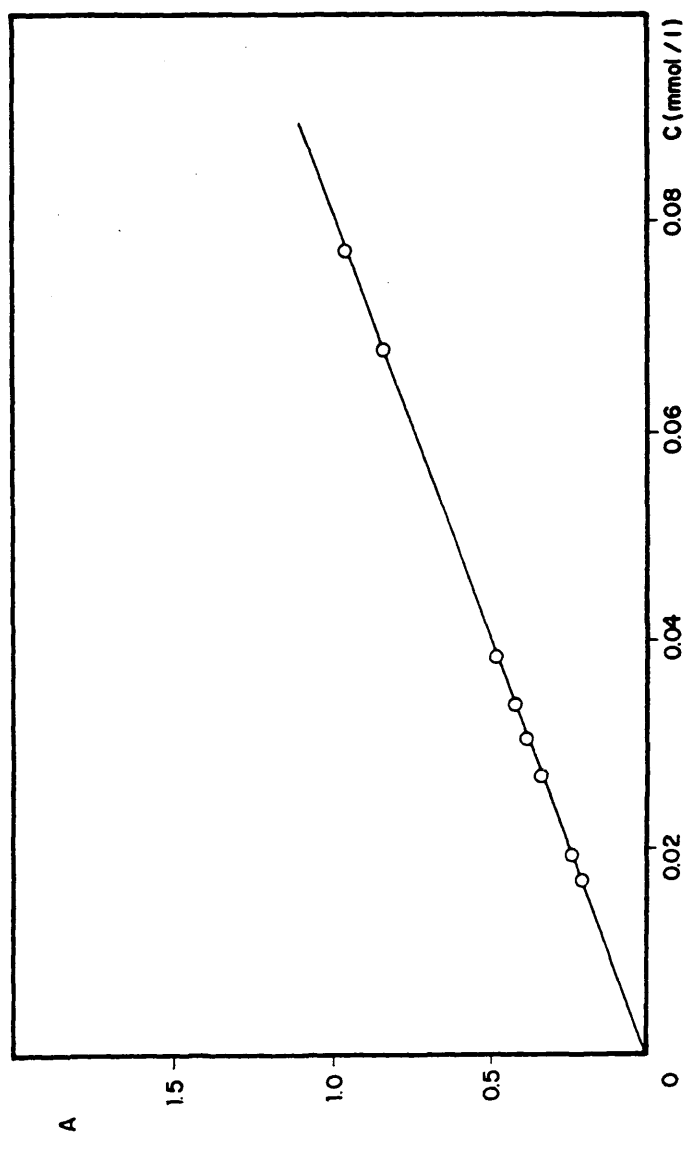


Figura 9.6 - Análisis de ac. p-hidroxibenzoico por espectrofotometría U.V. Calibrado.

$$D_F = 0.91 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{S}$$

$$D_{\text{PNF}} = 0.84 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{S}$$

El cálculo de las difusividades correspondientes a otras temperaturas de trabajo distintas de 25°C. se realizó a partir de la ecuación de Wilke y Chang (103).

$$(D)_{T_1} = (D)_{T_2} \frac{T_2 \mu_2}{T_1 \mu_1} \quad [9-7]$$

donde T es la temperatura y μ la viscosidad en centipoises del disolvente a la temperatura correspondiente.

Los datos de la viscosidad del agua se tomaron directamente de la bibliografía (104) y se resumen junto con las difusividades calculadas en la Tabla 9.1.

Las solubilidades de fenol, p-nitrofenol y ácido p-hidroxibenzoico a las temperaturas de trabajo se tomaron también directamente de la bibliografía (105), y así mismo se han incluido sus valores en la Tabla 9.1.

9.3. CALCULO DE LOS COEFICIENTES DE TRANSFERENCIA DE MATERIA

Para el cálculo de los coeficientes de transferencia de materia en el exterior de las partículas K_L , se utilizó la correlación deducida por E. Costa y Col. (45), en una instalación experimental análoga a la utilizada en este trabajo.

Dicha correlación es la siguiente:

TABLA 9.1

Viscosidad del agua; difusividades y solubilidades de los compuestos fenólicos en función de la temperatura

T (°C)	μ H ₂ O (cp)	D _F (cm ² /s)	D _{PNF} (cm ² /s)	S _F (mmol/l)	S _{PNF} (mmol/l)	S _{PHB} (mmol/l)
1	1.728	0.51x10 ⁻⁵	-	775.3	-	-
10	1.307	0.65x10 ⁻⁵	0.60x10 ⁻⁵	858.7	40.0	-
25	0.890	0.91x10 ⁻⁵	0.84x10 ⁻⁵	1005.2	107.8	46.2
40	0.656	-	1.08x10 ⁻⁵	-	243.8	-

TABLA 9.2

Coefficiente de transferencia de materia en el exterior del carbón activo

FENOL					P-NITROFENOL				
T ^a	N (rpm)	Re	Sc	K _L (cm/s)	T ^a	N (rpm)	Re	Sc	K _L (cm/s)
1	400	9955	3388	0.0018	10	400	13160	2179	0.0022
10	400	13160	2011	0.0023	25	300	14466	1062	0.0025
25	300	14466	981	0.0027	25	400	19288	1062	0.0031
25	400	19288	981	0.0032	25	500	24110	1062	0.0035
25	500	24110	981	0.0037	40	400	26022	612	0.0039

$$\left(\frac{d K_L}{D}\right) = 1.71 \left(\frac{N T^2 \rho_L}{\nu}\right)^{0.63} \left(\frac{\nu}{\rho_L D}\right)^{1/3} \left(\frac{d}{H}\right)^{0.104} \quad [9-8]$$

siendo: d , el diámetro del tanque, D , el coeficiente de difusión del soluto en el seno del líquido, N , la velocidad de agitación, T , el diámetro del agitador, ρ_L la densidad del líquido, ν la viscosidad del mismo, y H la altura de líquido en el tanque.

Esta correlación es válida cuando las partículas sólidas están totalmente suspendidas en el seno del líquido, condición que se satisfacía totalmente durante la experimentación del presente estudio. Los coeficientes de transferencia de materia se calcularon para las distintas condiciones de operación con ayuda de los valores de los coeficientes de difusión y viscosidades que se dan en el apartado 9.3 Los valores de las densidades del agua se tomaron directamente de la bibliografía. Los valores así obtenidos para los coeficientes de transferencia de materia, junto con los correspondientes valores de los números adimensionales de Reynolds y Schmidt, se resumen en la Tabla 9.2.

9.4. CARACTERISTICAS DEL ADSORBENTE

Como ya se ha indicado, el adsorbente utilizado fue carbón activo granulado sin forma geométrica definida, con un diámetro nominal de 1,5 mm., suministrado por Merck. Dicho carbón se utilizó con la granulometría de origen en los experimentos de equilibrio, y se tamizó previamente, utilizándose la fracción de 1.83 mm. de diámetro medio, en los experimentos cinéticos, a fin de tener --- una mayor homogeneidad que asegurase una mayor fiabilidad de los

experimentos. Las características de esta fracción y del carbón con granulometría de origen eran las mismas, excepto la porosidad y la densidad aparente debido a su distinto volumen de empaquetamiento. Se comprobó experimentalmente que este hecho no influía en la capacidad de adsorción de una y otra fracciones.

Las características del carbón activo se determinaron en el Instituto de Catálisis y Petroleoquímica del C.S.I.C. y se resumen a continuación.

9.4.1. Granulometría

La determinación granulométrica se realizó en una tamizadora CISA, utilizándose tamices según normas ASTM. El resultado de la misma se resume en la Tabla 9.3.

9.4.2. Densidad aparente y densidad real

La densidad aparente se determinó mediante picnometría de mercurio en un porosímetro AMINCO-5-7137, después de mantener el carbón activo en estufa a 110°C durante 24 horas.

Los valores así obtenidos fueron:

$$\rho_p = 0.70 \text{ g/cm}^3 \text{ partícula (fracción } 2 > \phi > 1.68 \text{ mm.)}$$

$$\rho_p = 0.65 \text{ g/cm}^3 \text{ partícula (carbón de origen)}$$

La densidad real se determinó mediante picnometría de helio, el valor obtenido para la fracción de diámetro medio de 1.83mm.

TABLA 9.3

Granulometría del carbón activo

<u>Fracción (mm)</u>	<u>% en peso</u>
> 2	9.0
1.68-2	45.6
1.41-1.68	17.9
1.19-1.41	14.9
1.00-1.19	7.7
0.84-1.00	4.4
0.71-0.84	0.5

TABLA 9.4

Distribución del tamaño de poros del carbón activo original

	<u>Diámetro de poro (Å)</u>	<u>V_p (cm³/g)</u>	<u>V_p (%)</u>
Volumen de empaquetamiento	∅ > 10000	0.39	33
Macroporos	10000 > ∅ > 500	0.11	9
Mesoporos	500 > ∅ > 20	0.34	29
Microporos	20 > ∅	0.35	29
	<u>TOTAL</u>	<u>1,19</u>	<u>100</u>

fue:

$$\rho_R = 2.85 \text{ g/cm}^3 \text{ s6lido}$$

9.4.3. Volumen de poros y porosidad de partícula

El volumen de poros se determinó por dos procedimientos distintos:

a) El volumen total de poros se calculó primeramente a partir de los valores de las densidades aparente y real del carbón activo, mediante la expresión:

$$V_p = \frac{1}{\rho_p} - \frac{1}{\rho_R} \quad [9-9]$$

El valor obtenido para la fracción utilizada en los experimentos cinéticos fue:

$$V_p = 1.08 \text{ cm}^3 \text{ poro/g.}$$

b) La segunda técnica utilizada para determinar el volumen de poros es una modificación de la técnica descrita por Satterfield (88). Se pesaba una cantidad W de carbón activo que se sometía a ebullición con agua destilada en un matraz aforado durante media hora; a continuación, se dejaba enfriar y se enrasaba con agua destilada hasta 100 cm^3 . Se pesaba el matraz, obteniéndose un peso P_1 . Posteriormente se pesaba el mismo matraz lleno únicamente con agua hasta 100 cm^3 , obteniéndose un peso P_2 . El volumen de poros se determinaba mediante el siguiente balance de materia:

$$P_1 - P_2 = W V_P \rho_L - \frac{W}{\rho_P} \rho_L \quad [9-10]$$

$$V_P = \frac{1}{\rho_L} \frac{P_1 - P_2}{W} - 1 + \frac{1}{\rho_P}$$

Los valores así obtenidos para el volumen de poros fueron:

$$V_P = 0.98 \text{ cm}^3 \text{ poro/gr. (carbón de origen)}$$

$$V_P = 0.83 \text{ cm}^3 \text{ poro/gr. (fracción } 2 > \emptyset > 1.68 \text{ mm.)}$$

La notable diferencia en los valores obtenidos por uno y otro método en el caso de la fracción de carbón utilizada en los experimentos cinéticos se justifica teniendo en cuenta que en el primer caso se utiliza helio para la determinación y en el segundo agua, y que como se verá en el apartado siguiente la proporción de poros de muy pequeño diámetro, sólo accesibles al helio, es muy considerable.

La porosidad se calculó mediante la expresión:

$$\epsilon_P = V_P \cdot \rho_P \quad [9-11]$$

siendo los valores obtenidos los siguientes:

$$\epsilon_P = 0.58 \text{ (fracción } 2 > \emptyset > 1.68 \text{ mm.)}$$

$$\epsilon_P = 0.63 \text{ (carbón de origen)}$$

9.4.4. Distribución del tamaño de poros y superficie específica de las partículas

Se determinaron mediante la técnica de porosimetría de mercurio para diámetros mayores de 30 Å, basada en la existencia de una relación entre el tamaño de los poros que son penetrados -- por el mercurio (radio, r) y la presión P ejercida sobre el sistema, según la relación:

$$P = \frac{2 \gamma \cos \theta}{r} \quad [9-12]$$

siendo γ la tensión superficial y θ el ángulo de contacto. Por lo tanto, la distribución del volumen de poros se determinó a -- partir del volumen acumulado que penetra en la muestra al aumentar la presión.

La determinación se realizó tanto para el carbón con la -- granulometría de origen, como para la fracción utilizada en los experimentos cinéticos, siendo prácticamente coincidente en am-- bos casos, excepto para el volumen de empaquetamiento.

La representación del volumen acumulado de poros frente -- al diámetro de los mismos se muestra en la Figura 9.7, donde pue-- de observarse que para diámetros inferiores a 400 Å, ambas dis-- tribuciones de poros coinciden. La distribución de tamaño de po-- ros correspondiente al carbón original se resume también en la -- Tabla 9.4.

La superficie específica se determinó por el método B.E.T. en un aparato DIGISORB 2500, resultando ser de 1232 m²./g; la su-- perficie específica determinada en la porosimetría de mercurio fue de 127 m²./g. Esta diferencia es indicativa de que la mayor parte de dicha superficie corresponde a poros de diámetro infe--

rior a 30 Å.

Por otra parte, en la Tabla 9.5. se resumen la distribución de volumen de poros y superficie específica en función del diámetro de poro, por debajo de 100 Å, determinados a partir de la propia isoterma B.E.T. Esta distribución confirma el muy elevado porcentaje de microporosidad del carbón utilizado.

9.5. AJUSTE DE LOS DATOS DE EQUILIBRIO Y CINÉTICOS

El ajuste de los puntos experimentales de equilibrio a cada una de las isotermas teóricas (Langmuir, Freundlich, Prausnitz y Weber) por una parte, y de los puntos experimentales cinéticos a la ecuación 6-39 por otra, se realizó aplicando el método de regresión no lineal por mínimos cuadrados de Marquardt (106). Con ello se determinaron los respectivos parámetros característicos de cada ecuación, para cada isoterma y cada experimento cinético.

El algoritmo propuesto por Marquardt constituye una extensión del método de Gauss-Newton, para lograr la convergencia hacia el óptimo con aproximaciones iniciales de los parámetros muy alejados de sus valores óptimos. A continuación se resumen las bases del método y el proceso de cálculo seguido.

Si se representa por \hat{y}_i el valor predicho mediante la ecuación propuesta para cada uno de los datos experimentales, por x_{ji} los valores de las variables independientes y por b_1, b_2, \dots, b_k los parámetros a determinar, se tendrá:

$$\hat{y}_i = f(x_{1i}, x_{2i}, \dots, x_{mi}, b_1, b_2, \dots, b_k) \quad [9-13]$$

TABLA 9.5

Distribución del volumen de poros y de la superficie específica

<u>Diámetro de poro (Å)</u>	<u>V_p (cm³/g)</u>	<u>Área superficial (m²/g)</u>
100-80	0.002	0.1
80-60	0.005	0.9 (1%)
60-40	0.017	5.9
40-30	0.038	25.1 (2%)
30-25	0.064	93.6 (8%)
25-20	0.0125	221.7 (18%)
< 20	0.35	850.0 (71%)
TOTAL	0.4885	1197.3 (100%)

siendo la función objetivo a minimizar:

$$\psi = \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad [9-14]$$

El algoritmo, en su acercamiento al óptimo, determina simultáneamente la dirección y la longitud del recorrido del siguiente modo:

se linealiza la ecuación [9.13] mediante un desarrollo en serie de Taylor, obteniéndose:

$$\langle y(x_i, b + \partial_t) \rangle = f_0(x_i, b) + \sum_{j=1}^k \frac{\partial f_i}{\partial b_j} (\partial_t)_j \quad [9-15]$$

ecuación en la que el símbolo $\langle \rangle$ se emplea para distinguir el valor obtenido mediante la linealización de la ecuación del valor \hat{y} , que se obtendría una vez ajustada la ecuación no lineal, e indicando ∂_t que aquel valor se ha calculado mediante el desarrollo en serie de Taylor.

Definiendo la matriz $p^{(n \times k)}$ como:

$$p^{(n \times k)} = \begin{matrix} \frac{\partial f_i}{\partial b_j} & i = 1, \dots, n \text{ datos} \\ & j = 1, \dots, k \text{ parámetros} \end{matrix} \quad [9-16]$$

la ec. [9-15] puede expresarse en la forma:

$$\langle y \rangle = f_0 + P \cdot \partial_t \quad [9-17]$$

en la que aparecen los parámetros ∂_t de forma lineal.

Hasta aquí, el método utilizado es idéntico al método de Gauss Newton; en este punto el algoritmo de Marquardt introduce un nuevo parámetro, λ , factor variable según se explica mas adelante, obteniéndose ahora los valores de ∂ (equivalente a ∂_t utilizado

en el método Gauss-Newton) como soluciones del sistema de ecuaciones lineales, expresado en forma matricial:

$$(A + \lambda I) \partial = g \quad [9-18]$$

donde I representa la llamada matriz identidad, y A y g representan la matriz y el vector que se indican a continuación:

$$A^{(k \times k)} = P^T \cdot P \quad [9-19]$$

$$g^{(k \times 1)} = \sum_{i=1}^n (y_i f_i) \frac{\partial f_i}{\partial b_j} = P^T (y - f_0) \quad j=1, k$$

siendo P^T la matriz transpuesta de P.

A continuación es necesario normalizar la matriz A y el vector g; así, si se expresa la matriz A^* y el vector g^* de la forma:

$$A^* = (a_{ij}^*) = \frac{a_{ij}}{\sqrt{a_{ii}} \sqrt{a_{jj}}} \quad [9-20]$$

$$g^* = (g_i^*) = \frac{g_i}{\sqrt{a_{ii}}} \quad [9-21]$$

la ecuación [9-18] toma la forma:

$$(A_r^* + \lambda_r I) \partial_r^* = g_r^* \quad [9-22]$$

expresión que representa un sistema de ecuaciones lineales, cuya resolución por el método de eliminación gaussiana conduce al valor de ∂_r^* , y teniendo en cuenta que:

$$\partial_i = \frac{\partial_i^*}{\sqrt{a_{ii}}} \quad [9-23]$$

los nuevos valores de los parámetros serán:

$$b_r = b_{r-1} + \delta_{r-1} \quad [9-24]$$

Si los nuevos valores de los parámetros se aproximan a los óptimos, el nuevo valor de la suma de los cuadrados de las diferencias, será inferior al valor anterior, siendo el valor del factor λ_r el correcto.

Por consiguiente, el objetivo es encontrar el mínimo valor del factor λ_r para el que se cumple la condición:

$$\Psi_r < \Psi_{r-1} \quad [9-25]$$

que conducirá a una rápida convergencia del algoritmo.

A tal fin, se parte de un valor suficientemente pequeño del factor λ , a continuación se incrementará éste multiplicándolo por un factor arbitrario v , hasta conseguir que se cumpla la condición expresada por la ecuación [9-25]. Por otra parte, a medida que nos acercamos al valor mínimo, los valores del factor λ , deberán disminuirse.

El proceso iterativo continuará hasta lograr la convergencia de los valores de los parámetros, con una tolerancia prefijada ε , definida como el error relativo entre los valores obtenidos en dos iteraciones consecutivas respecto a la primera, es decir:

$$\frac{b_{r-1} - b_r}{b_{r-1}} < \varepsilon \quad [9-26]$$

El desarrollo del algoritmo se esquematiza en el diagrama de bloques de la Figura 9.8.

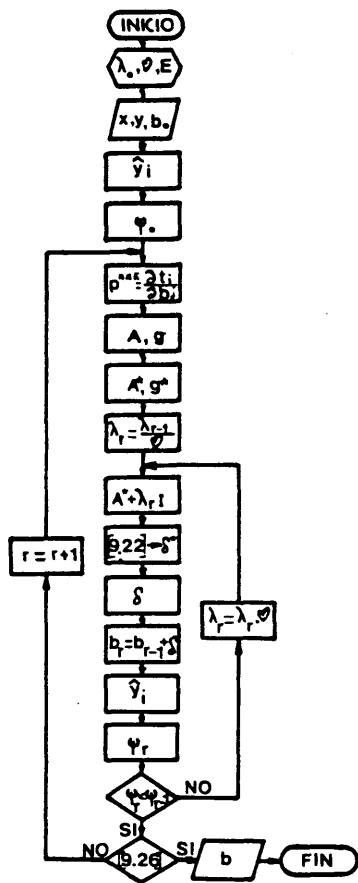


Figura 9.8 - Algoritmo de Marquardt. Diagrama de flujo.

9.6. RESOLUCION DEL MODELO MATEMATICO

El modelo matemático planteado en el apartado 6.2.2. consta de las siguientes ecuaciones:

* Ecuación diferencial:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{D_i}{1+K} \left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial c}{\partial r} \right) \quad [9.27]$$

* Condiciones de contorno:

$$r=R, \quad \frac{dc}{dt} = -3 \frac{W_a D_i}{V \rho_p R} \left(\frac{\partial c}{\partial r} \right)_{r=R} \quad [9.28]$$

$$r=R, \quad -D_i \left(\frac{\partial c}{\partial r} \right)_{r=R} = K_L (C-c) \quad [9.29]$$

* Condición inicial:

$$t=0, \quad C = C_0, \quad c = c_0 \quad [9.30]$$

* Condición asintótica:

$$t = \infty, \quad C = C_e \quad [9.31]$$

Haciendo:

$$\gamma = \frac{1+K}{D_i} \quad [9.32]$$

la ecuación diferencial de partida queda de la forma:

$$\gamma \frac{\partial c}{\partial t} = \left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial c}{\partial r} \right) \quad [9.33]$$

expresión que se integrará en principio, con las condiciones límite (9.28), (9.29) y (9.30). Definiendo las transformadas de Laplace de las variables c y C :

$$L [c(r,t)] = \int_0^{\infty} e^{-st} c(r,t) dt = f(r,s) \quad [9.34]$$

$$L [C(t)] = \int_0^{\infty} e^{-st} C(t) dt = F(s) \quad [9.35]$$

y aplicando la transformación a la ecuación (9.33):

$$\gamma(sf-c) = \frac{d^2f}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{df}{dr} \therefore \frac{d^2f}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{df}{dr} - \gamma sf = -\gamma c \quad [9.36]$$

A continuación se supone una solución del tipo:

$$f = g(r) + c_3 \quad [9.37]$$

siendo $g(r)$ la solución de la ecuación:

$$\frac{d^2f}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{df}{dr} - \gamma sf = 0 \quad [9.38]$$

y c_3 una solución particular.

Para resolver la ecuación (9.38) se utiliza el cambio de variable:

$$v = f \cdot r \quad [9.39]$$

De las ecuaciones (9.38) y (9.39) se obtiene:

$$\frac{df}{dr} = \frac{1}{r} \frac{dv}{dr} - \frac{1}{r^2} v \quad [9.40]$$

y derivando la expresión anterior:

$$\frac{d^2 f}{dr^2} = \frac{1}{r} \frac{d^2 v}{dr^2} - \frac{2}{r^2} \frac{dv}{dr} + \frac{2v}{r^3} \quad [9.41]$$

Sustituyendo (9.40) y (9.41) en la ecuación (9.38) se obtiene:

$$\frac{d^2 v}{dr^2} - \gamma s v = 0 \quad [9.42]$$

ecuación diferencial ordinaria de coeficientes constantes, con solución del tipo:

$$v = c_1 \operatorname{sen}(\sqrt{-\gamma s} \cdot r) + c_2 \operatorname{cos}(\sqrt{-\gamma s} \cdot r) \quad [9.43]$$

Deshaciendo el cambio de variable según la ecuación (9.39):

$$f = \frac{c_1}{r} \operatorname{sen}(\sqrt{-\gamma s} \cdot r) + \frac{c_2}{r} \operatorname{cos}(\sqrt{-\gamma s} \cdot r) \quad [9.44]$$

Se calcula ahora la solución particular c_3 . Sustituyendo en (9.36):

$$-\gamma s c_3 = -\gamma c_0 \quad \therefore c_3 = \frac{c_0}{s} \quad [9.45]$$

La solución final de la ecuación (9.36) será, por tanto:

$$f = \frac{c_1}{r} \operatorname{sen}(\sqrt{-\gamma s} \cdot r) + \frac{c_2}{r} \operatorname{cos}(\sqrt{-\gamma s} \cdot r) + \frac{c_0}{s} \quad [9.46]$$

Teniendo en cuenta que para $r=0$ la concentración c es finita, se debe cumplir necesariamente que $c_2=0$, por lo que:

$$f = \frac{c_1}{r} \operatorname{sen}(\sqrt{-\gamma s} \cdot r) + \frac{c_0}{s} \quad [9.47]$$

Aplicando la transformación a las condiciones límite (9.28) y (9.29):

$$-D_i \frac{df}{dr} = K_L (f-F), \quad r=R \quad [9.48]$$

$$\frac{3D_i \alpha_p W}{R \rho_p} \frac{df}{dr} = -V(sF - C_o), \quad r=R \quad [9.49]$$

Despejando f de la ecuación (9.48) e introduciéndolo en (9.49) se obtiene:

$$\frac{df}{dr} \left[\frac{3D_i \alpha_p W}{R \rho_p} + \frac{VD_i s}{K_L} \right] = -Vfs + VC_o, \quad r=R \quad [9.50]$$

$f(R)$ y $\frac{df(R)}{dr}$ se determinan a partir de la ecuación (9.47):

$$f(R) = \frac{c_1}{R} \operatorname{sen}(\sqrt{-\gamma s} \cdot R) + \frac{c_o}{s} \quad [9.51]$$

$$\frac{df(R)}{dr} = -\frac{c_1}{R^2} \operatorname{sen}(\sqrt{-\gamma s} \cdot R) + \frac{c_1}{R} \sqrt{-\gamma s} \cos(\sqrt{-\gamma s} \cdot R) \quad [9.52]$$

Efectuando el cambio de variable:

$$\omega = \sqrt{-\gamma s} \cdot R \quad \therefore \quad s = -\frac{\omega^2}{\gamma R^2} \quad [9.53]$$

con lo que:

$$f(R) = \frac{c_1}{R} \operatorname{sen} \omega + \frac{c_o}{s} \quad [9.54]$$

$$\frac{df(R)}{dr} = \frac{c_1}{R^2} (\omega \cos \omega - \operatorname{sen} \omega) \quad [9.55]$$

Sustituyendo (9.54) y (9.55) en (9.50):

$$\begin{aligned} \left[\frac{3D_i \alpha_p W}{R \rho_p} + \frac{VD_i s}{K_L} \right] \frac{c_1}{R^2} (\omega \cos \omega - \operatorname{sen} \omega) &= \\ &= -Vs \left[\frac{c_1}{R^2} \operatorname{sen} \omega + \frac{c_o}{s} \right] + VC_o \end{aligned} \quad [9.56]$$

Se introducen ahora los siguientes parámetros:

$$\beta = \frac{(K+1)\alpha_p W}{V_o p} = \frac{\gamma \cdot \alpha_p D_i W}{V_o p} \quad [9.57]$$

$$\epsilon = \frac{D_i}{R K_L} \quad [9.58]$$

Con ellos y la ecuación (9.55) se obtiene:

$$\left[\frac{3V\beta}{\gamma R} - \frac{V\epsilon R\omega^2}{R^2 \gamma} \right] \frac{c_1}{R^2} (\omega \cos \omega - \text{sen } \omega) = \frac{V\omega^2}{\gamma R^2} \frac{c_1}{R} \text{sen } \omega + V(C_o - c_o) \quad \therefore$$

$$\therefore \frac{c_1}{R^3 \gamma} \left[(\omega \cos \omega - \text{sen } \omega)(3\beta - \epsilon\omega^2) - \omega^2 \text{sen } \omega \right] = C_o - c_o \quad \therefore$$

$$\therefore c_1 = \frac{(C_o - c_o) / R^3 \gamma}{\text{sen } \omega [-3\beta + \omega^2(\epsilon - 1)] + (3\beta - \epsilon\omega^2)\omega \cos \omega} \quad [9.59]$$

Sustituyendo el valor de c_1 en (9.47), teniendo en cuenta (9.55) se obtiene:

$$f = \frac{R^3 \gamma (C_o - c_o) \text{sen} \left(\frac{r\omega}{R} \right)}{r \{ \text{sen } \omega [-3\beta + \omega^2(\epsilon - 1)] + (3\beta - \epsilon\omega^2)\omega \cos \omega \}} + \frac{c_o}{s} \quad [9.60]$$

La ecuación (9.60) es la transformada de la concentración c en el interior de la esfera. La transformada inversa es la suma de los residuos de $e^{st} \cdot f(r,s)$ en los polos de $f(r,s)$. Los polos serán los ceros del denominador de la ecuación (9.60). Si el polo en $s=b$ es un polo simple, el residuo viene dado por la expresión:

$$\rho = \lim_{s \rightarrow b} \left[(s-b) e^{st} f(r,s) \right] \quad [9.61]$$

Si todos los polos son polos simples, puede utilizarse la expansión del teorema de Heaviside. Dado que $f(r,s)$ tiene la

forma fraccional $\frac{q(s)}{p(s)}$, la transformada inversa correspondiente a los ceros de $p(s)$, y dado que $q(s)$ es analítica, está dada por:

$$\sum \frac{q(s_n)}{p'(s_n)} e^{s_n t} \quad [9.62]$$

donde s_n es una raíz de $p(s_n)=0$, $p'(s_n)$ la derivada de $p(s_n)$ -- evaluada en $s=s_n$ y el sumatorio se extiende a todas las raíces de $p(s)=0$.

Los ceros de $p(s)=0$ son $0, \omega_1, \omega_2, \dots, \omega_n$. El valor de $s=0$, equivalente a $\omega=0$, al calcular el límite de la ecuación -- (9.61) da lugar a una indeterminación que se resuelve del siguiente modo:

De la ecuación (9.61),

$$\rho_n(r,t) = \lim_{s \rightarrow s_n} (s-s_n) e^{st} f_1(r,s) \quad [9.63]$$

Siendo f_1 el primer término de la ecuación (9.60), para $s_n=0$ se tendrá:

$$\rho_0(r,t) = \lim_{s \rightarrow 0} s e^{st} f_1(r,s) = \lim_{s \rightarrow 0} \frac{R^3 \gamma (C_0 - c_0) s e^{st} \operatorname{sen}\left(\frac{r\omega}{R}\right)}{r} \cdot \frac{1}{\{\operatorname{sen} \omega[-3\beta + \omega^2(\epsilon - 1)] + (3\beta - \epsilon\omega^2)\omega \cos \omega\}} \quad [9.64]$$

Se hace ahora por separado el desarrollo en serie del numerador N y del denominador D , teniendo en cuenta la ecuación (9.52):

$$N = s \cdot e^{st} \operatorname{sen}\left(\frac{r\omega}{R}\right) = - \frac{\omega^2}{\gamma R^2} \exp\left(-\frac{\omega^2 t}{\gamma R^2}\right) \operatorname{sen}\left(\frac{r\omega}{R}\right) \quad [9.65]$$

$$\exp\left(-\frac{t}{\gamma R^2} \omega^2\right) = 1 - \left(\frac{t}{\gamma R^2}\right) \omega^2 + \frac{\left(-\frac{t}{\gamma R^2}\right)^2 \omega^4}{2!} - \left(\frac{t}{\gamma R^2}\right)^3 \frac{\omega^6}{3!} + \dots \quad [9.66]$$

$$\operatorname{sen}\left(\frac{r\omega}{R}\right) = \frac{r\omega}{R} - \left(\frac{r}{R}\right)^3 \frac{\omega^3}{3!} + \left(\frac{r}{R}\right)^5 \frac{\omega^5}{5!} \dots \quad [9.67]$$

$$\begin{aligned}
 N &= -\frac{\omega^2}{\gamma R^2} \left[1 - \left(\frac{t}{\gamma R^2}\right) \omega^2 + \left(\frac{t^2}{\gamma R^2}\right)^2 \frac{\omega^4}{2!} - \left(\frac{t}{\gamma R^2}\right)^3 \frac{\omega^6}{3!} + \dots \right] \cdot \left[\frac{r}{R} \omega - \left(\frac{r}{R}\right)^3 \frac{\omega^3}{3!} + \left(\frac{r}{R}\right)^5 \frac{\omega^5}{5!} - \dots \right] \\
 &= -\frac{\omega^3}{\gamma R^3} \cdot r \left[1 - \left(\frac{t}{\gamma R^2}\right) \omega^2 + \left(\frac{t^2}{\gamma R^2}\right)^2 \frac{\omega^4}{2!} - \left(\frac{t}{\gamma R^2}\right)^3 \frac{\omega^6}{3!} + \dots \right] \cdot \left[1 - \left(\frac{r}{R}\right)^2 \frac{\omega^2}{3!} + \left(\frac{r}{R}\right)^4 \frac{\omega^4}{5!} - \dots \right] \\
 & \hspace{15em} [9.68]
 \end{aligned}$$

Para el denominador, reordenando primeramente su expresión:

$$\begin{aligned}
 D &= \text{sen } \omega [-3\beta + \omega^2(\epsilon - 1)] + (3\beta - \epsilon\omega^2) \omega \cos \omega = \\
 &= (3\beta - \epsilon\omega^2) (\omega \cos \omega - \text{sen } \omega) - \omega^2 \text{sen } \omega \hspace{10em} [9.69]
 \end{aligned}$$

$$\cos \omega = \left(1 - \frac{\omega^2}{2!} + \frac{\omega^4}{4!} - \frac{\omega^6}{6!} + \dots \right) \hspace{10em} [9.70]$$

$$\text{sen } \omega = \left(\omega - \frac{\omega^3}{3!} + \frac{\omega^5}{5!} - \frac{\omega^7}{7!} + \dots \right) \hspace{10em} [9.71]$$

$$D = \omega^3 \left[(3\beta - \epsilon\omega^2) \left(-\frac{1}{3} + \frac{\omega^2}{30} - \frac{\omega^4}{240} + \dots \right) - \left(1 - \frac{\omega^2}{3} + \frac{\omega^4}{120} - \frac{\omega^6}{5040} + \dots \right) \right] \hspace{2em} [9.72]$$

El residuo ρ_0 , será por tanto:

$$\rho_0(r, t) = \frac{R^2 \gamma (C_0 - c_0)}{r} \cdot \frac{r}{\gamma R^3} \frac{1}{(\beta + 1)} = \frac{C_0 - c_0}{1 + \beta} \hspace{10em} [9.73]$$

Para el cálculo de los restantes residuos se utiliza la ecuación (9.62), en la que:

$$q(s) = \frac{R^3}{r} \gamma (C_0 - c_0) \text{sen } \left(\frac{r\omega}{R} \right) \hspace{10em} [9.74]$$

$$p(s) = Q(\omega) = [-3\beta + \omega^2(\epsilon - 1)] \text{sen } \omega + (3\beta - \epsilon\omega^2) \omega \cos \omega \hspace{10em} [9.75]$$

Se calcula ahora $p'(s) = \frac{dQ(\omega)}{d\omega} \cdot \frac{d\omega}{ds}$ [9.76]

Teniendo en cuenta (9.55):

$$\frac{d\omega}{ds} = \frac{d}{ds} (\sqrt{-\gamma s} \cdot R) = R \frac{-\gamma}{2\sqrt{-\gamma s}} = \frac{-R^2 \gamma}{2\omega}$$
 [9.77]

$$\frac{dQ(\omega)}{d\omega} = -\omega^2 \cos \omega (1+2\epsilon) + \text{sen } \omega [2\omega(\epsilon-1) - \omega(3\beta - \epsilon\omega^2)]$$
 [9.78]

Puesto que cumplirá que $Q(\omega)=0$:

$$[-3\beta + (\epsilon-1)\omega^2] \text{sen } \omega + (3\beta - \epsilon\omega^2)\omega \cos \omega = 0$$
 [9.79]

o bien:

$$\text{tg } \omega = \frac{\omega(3\beta - \epsilon\omega^2)}{3\beta + (1-\epsilon)\omega^2} \quad \therefore \quad \cos \omega = \text{sen } \omega \frac{3\beta + (1-\epsilon)\omega^2}{(3\beta - \epsilon\omega^2)\omega}$$
 [9.80] = [6.54]

Sustituyendo ahora en (9.78):

$$\frac{dQ(\omega)}{d\omega} = \left[-\omega^2(1+2\epsilon) \cdot \frac{3\beta + (1-\epsilon)\omega^2}{(3\beta - \epsilon\omega^2) \cdot \omega} + 2\omega(\epsilon-1) - \omega(3\beta - \epsilon\omega^2) \right] \text{sen } \omega$$
 [9.81]

sustituyendo en la ecuación (9.76):

$$p'(s) = -\frac{R^2 \gamma}{2\omega} \left[-\omega^2(1+2\epsilon) \frac{3\beta + (1-\epsilon)\omega^2}{(3\beta - \epsilon\omega^2)\omega} + 2\omega(\epsilon-1) - \omega(3\beta - \epsilon\omega^2) \right] \text{sen } \omega \quad \therefore$$

$$\therefore p'(s) = \frac{R^2 \gamma \text{sen } \omega}{2} \left[(1+2\epsilon)\omega^2 + 3\beta - \epsilon\omega^2 + 6\beta\epsilon - 2\epsilon^2\omega^2 + (3\beta - \epsilon\omega^2)^2 - 6\epsilon\beta + \right.$$

$$\left. + 2\epsilon^2\omega^2 + 6\beta - 2\epsilon\omega^2 \right] \frac{1}{(3\beta - \epsilon\omega^2)}$$
 [9.82]

Definiendo la función $G(\omega_n)$ de forma que:

$$\left[G(\omega_n) \right]^{-1} = (3\beta - \epsilon\omega_n^2)^2 + 3(3\beta - \epsilon\omega_n^2) + (1+2\epsilon)\omega_n^2 \quad [9.83] \equiv [6.35]$$

se obtiene de la (9.82):

$$p'(s) = \frac{R^2\gamma \operatorname{sen} \omega}{2(3\beta - \epsilon\omega^2)} \cdot \left[G(\omega_n) \right]^{-1} \quad [9.85]$$

Se hace, ahora, la transformada inversa del segundo miembro de (9.60):

$$L^{-1} \left[\frac{c_0}{s} \right] = c_0 \quad [9.86]$$

Sustituyendo en (9.62) las ecuaciones (9.74) y (9.75) y sumándole (9.86) y (9.73), se llega a:

$$c(r,t) = c_0 + \frac{C_0 - c_0}{1+\beta} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\frac{R^3}{r} \gamma (C_0 - c_0) \operatorname{sen} \left(\frac{r\omega_n}{R} \right)}{\frac{R^2\gamma}{2} \frac{\operatorname{sen} \omega_n}{(3\beta - \epsilon\omega_n^2)} \left[G(\omega_n) \right]^{-1}} \cdot e^{snt} \quad \therefore$$

$$\therefore c(r,t) = c_0 + \frac{C_0 - c_0}{1+\beta} + \frac{2R}{r} (C_0 - c_0) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(3\beta - \epsilon\omega_n^2) \operatorname{sen} \left(\frac{r\omega_n}{R} \right)}{\operatorname{sen} \omega_n} \cdot$$

$$\cdot G(\omega_n) \left[\exp \left(- \frac{\omega_n}{R^2\gamma} t \right) \right] \quad [9.87] \equiv [6.29]$$

A continuación se efectúa la integración de la ecuación (9.28):

$$\frac{3D_i \alpha_p W}{R c_p} \int_0^t \left(\frac{\partial c}{\partial r} \right)_{r=R} dt = -V \cdot \int_0^t \frac{dc}{dt} dt = V(C_0 - C) \quad [9.88]$$

y se calcula el término $(\partial c / \partial r)_{r=R}$:

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\partial c}{\partial r}\right)_{r=R} &= -\frac{2R}{R^2} (C_0 - c_0) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(5\beta - \epsilon\omega_n^2) \operatorname{sen}\left(\frac{R\omega_n}{R}\right)}{\operatorname{sen} \omega_n} \cdot G(\omega_n) \cdot \exp\left(-\frac{\omega_n^2 t}{R^2 \gamma}\right) + \\
 &+ \frac{2R}{R} (C_0 - c_0) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(5\beta - \epsilon\omega_n^2) \cdot \frac{\omega_n}{R} \cdot \cos \frac{R}{R} \omega_n}{\operatorname{sen} \omega_n} \cdot G(\omega_n) \cdot \exp\left(-\frac{\omega_n^2 t}{R^2 \gamma}\right) = \\
 &= \frac{2}{R} (C_0 - c_0) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(5\beta - \epsilon\omega_n^2) (\omega_n \cos \omega_n - \operatorname{sen} \omega_n)}{\operatorname{sen} \omega_n} \cdot G(\omega_n) \cdot \exp\left(-\frac{\omega_n^2}{R^2 \gamma} t\right) = \\
 & \hspace{20em} [9.89]
 \end{aligned}$$

de las ecuaciones (9.69) y (9.79):

$$\omega_n^2 = \frac{(5\beta - \epsilon\omega_n^2) (\omega_n \cos \omega_n - \operatorname{sen} \omega_n)}{\operatorname{sen} \omega_n} \hspace{10em} [9.90]$$

y de las (9.88) y (9.89):

$$\left(\frac{\partial c}{\partial r}\right)_{r=R} = \frac{2}{R} (C_0 - c_0) \sum_{n=1}^{\infty} \omega_n^2 \cdot G(\omega_n) \cdot \exp\left(-\frac{\omega_n^2}{R^2 \gamma} t\right) \hspace{5em} [9.91]$$

Sustituyendo la ecuación (9.91) en la (9.88) se obtiene:

$$\frac{3D_i \alpha_p k_s}{R \rho_p} \int_0^t \left[\frac{2}{R} (C_0 - c_0) \sum_{n=1}^{\infty} \omega_n^2 \cdot G(\omega_n) \cdot \exp\left(-\frac{\omega_n^2}{R^2 \gamma} t\right) \right] dt = C_0 - c \hspace{2em} [9.92]$$

Teniendo en cuenta la ecuación (9.57) y operando en --- (9.92) se llega finalmente a la expresión:

$$\frac{C_0 - C}{C_0 - c_0} = 6\beta \sum_{n=1}^{\infty} G(\omega_n) \left[1 - \exp\left(-\frac{\omega_n^2}{R^2 \gamma} t\right) \right] \hspace{5em} [9.93]$$

resultado final de la integración del modelo matemático.

Si se supone que la resistencia externa es despreciable (condición de contorno $c=C$ para $r=R$), o lo que es lo mismo, si se

hace $\varepsilon = \frac{D_i}{k_L R} \rightarrow 0$, la ecuación (9.95) se transforma en:

$$\frac{C_o - C}{C_o - c_o} = 6\beta \sum_{n=1}^{\infty} S(\omega_n) \left[1 - \exp\left(-\frac{\omega_n^2}{R^2 \gamma} t\right) \right] \quad [9.94]$$

siendo:

$$\left[S(\omega_n) \right]^{-1} = 9\beta(\beta+1) + \omega_n^2 \quad [9.95] \equiv [6.37]$$

y ω_n , una raíz de la ecuación:

$$(-3\beta - \omega_n^2) \operatorname{sen} \omega_n + 3\beta \omega_n \operatorname{cos} \omega_n = 0 \quad [9.96] \equiv [6.38]$$

En la resolución del modelo no se ha utilizado la condición límite (9.51), ya que basta con la inicial (9.50). Puede también integrarse de forma indefinida la ecuación (9.28), y obtener como resultado final la combinación lineal de las respectivas soluciones a las que se llega según se calcule la constante de integración con la ecuación (9.50) ó la (9.31):

$$\frac{3D_i \alpha_p W}{VR \rho_p} \int \left(\frac{\partial C}{\partial r} \right)_{r=R} dt = - \int \frac{dC}{dt} dt \quad [9.97]$$

Introduciendo el valor de $\left(\frac{\partial C}{\partial r} \right)_{r=R}$, ecuación (9.91), en la anterior ecuación, se tiene:

$$\frac{5\beta}{R\gamma} \int \frac{2(C_o - c_o)}{R} \sum_{n=1}^{\infty} \omega_n^2 G(\omega_n) \cdot \exp\left(-\frac{\omega_n^2}{R^2 \gamma} t\right) dt = - \int \frac{dC}{dt} dt \quad [9.98]$$

ecuación que integrada conduce a:

$$C = 6\beta(C_o - c_o) \sum_{n=1}^{\infty} G(\omega_n) \exp\left(-\frac{\omega_n^2}{R^2 \gamma} t\right) + B \quad [9.99]$$

siendo B una constante de integración a evaluar con las condiciones límite:

$$\begin{array}{ll} t=0 & C=C_0 \\ t=\infty & C=C_e \end{array} \quad \begin{array}{l} [9.30] \\ [9.31] \end{array}$$

De (9.99) y (9.50) se obtiene:

$$B = C_0 - 6\beta(C_0 - c_0) \sum_{n=1}^{\infty} G(\omega_n) \quad [9.100]$$

y de (9.99) y (9.31):

$$B = C_e \quad [9.101]$$

valores de B que conducen a las dos soluciones siguientes:

$$C_1 = C_0 + 6\beta(C_0 - c_0) \left[\sum_{n=1}^{\infty} G(\omega_n) \exp\left(\frac{-\omega_n^2}{R^2\gamma} t\right) - \sum_{n=1}^{\infty} G(\omega_n) \right] \quad [9.102]$$

$$C_2 = C_e + 6\beta(C_0 - c_0) \sum_{n=1}^{\infty} G(\omega_n) \exp\left(-\frac{\omega_n^2}{R^2\gamma} t\right) \quad [9.103]$$

La solución final será una combinación lineal de ambas soluciones:

$$C = aC_1 + bC_2 \quad [9.104]$$

Los valores de a y b se obtienen utilizando nuevamente las condiciones límite (9.30) y (9.31).

Se tendrá:

$$C = a \left\{ C_0 + 6\beta(C_0 - c_0) \left[\sum_{n=1}^{\infty} G(\omega_n) \exp\left(-\frac{\omega_n^2}{R^2\gamma} t\right) - \sum_{n=1}^{\infty} G(\omega_n) \right] + b \left[C_e + 6\beta(C_0 - c_0) \sum_{n=1}^{\infty} G(\omega_n) \exp\left(\frac{-\omega_n^2}{R^2\gamma} t\right) \right] \right\} \quad [9.105]$$

De (9.30) y (9.105) se obtiene:

$$C_o = a C_o + b \left[6\beta (C_o - c_o) \sum_{n=1}^{\infty} G(\omega_n) + C_e \right] \quad [9.106]$$

y de (9.31) y (9.105):

$$C_e = a \left[C_o - 6\beta (C_o - c_o) \sum_{n=1}^{\infty} G(\omega_n) \right] + b C_e \quad [9.107]$$

Restando (9.107) de (9.106):

$$C_o - C_e = (a+b) \left[6\beta (C_o - c_o) \sum_{n=1}^{\infty} G(\omega_n) \right] \therefore$$

$$\therefore b = \frac{(C_o - C_e)}{6\beta (C_o - c_o) \sum_{n=1}^{\infty} G(\omega_n)} - a \quad [9.108]$$

De (9.108) y (9.107) se deduce:

$$C_e = a \left[C_o - 6\beta (C_o - c_o) \sum_{n=1}^{\infty} G(\omega_n) \right] - a C_e + \frac{(C_o - C_e) C_e}{6\beta (C_o - c_o) \sum_{n=1}^{\infty} G(\omega_n)} \quad [9.109]$$

y de las ecuaciones (9.108) y (9.109):

$$a = \frac{-C_e}{6\beta (C_o - c_o) \sum_{n=1}^{\infty} G(\omega_n)} \quad [9.110]$$

$$b = \frac{C_o}{6\beta (C_o - c_o) \sum_{n=1}^{\infty} G(\omega_n)} \quad [9.111]$$

Con las ecuaciones (9.105), (9.110) y (9.111) se llega finalmente a la solución del modelo empleado en este trabajo:

$$\frac{C - C_c}{C_o - C_e} = \frac{\sum_{n=1}^{\infty} G(\omega_n) \cdot \exp\left(\frac{-\omega_n^2}{R^2 \gamma} t\right)}{\sum_{n=1}^{\infty} G(\omega_n)} \quad [9.112] \equiv [6.55]$$

9.7. PROGRAMA DE CALCULO

```

FORTRAN IV G LEVEL 21          MAIN          GATE = 85134          13/29/17

0001      REAL KAD                      CAP00020
0002      COMMON/LSS/GAM,BETA,EPS      CAP00030
0003      COMMON/KAIZ/OMG(1000)        CAP00040
0004      COMMON /TITU/ TITULO(20)     CAP00050
0005      COMMON /COJL/ ER(90),ERM(50,3),M,L CAP00060
0006      COMMON /AD/ C(90),GEXP(90),GI(1000),TGEXP(1000),LGEXP(90),LC,CE(90) CAP00070
0007      COMMON/ TITA/ T(90),TMAX,TO CAP00080
0008      COMMON /PRUP/ R,RD,ALFAP,AKL,M,V,KAD CAP00090
0009      COMMON /CONC/ CO,CPO,CEQ     CAP00100
0010      COMMON /CURVA/ P1,P2,P3,P4,P5,P6 CAP00110
0011      COMMON /DIF/N,DD,DII,DI(50,3) CAP00120
0012      5 READ(5,100,END=999) (TITULO(I),I=1,20) CAP00130
0013      100 FORMAT(20A4)             CAP00140
0014      CALL LECTON                    CAP00150
0015      BETA=(1.+KAD)*ALFAP*M/(V*RO)  CAP00160
0016      N=10                           CAP00170
0017      L=1                             CAP00180
0018      UII=1.E-06                      CAP00190
0019      UU=1.E-06                       CAP00200
0020      DD 20 L=1,3                     CAP00210
0021      DU 10M=1,N                      CAP00220
0022      A=10.*PI-L-11                   CAP00230
0023      DIM,L=(JII*(M-1)+OOI)*A       CAP00240
0024      GAM=(1.+NAD)/DIM,L            CAP00250
0025      EP=0.                           CAP00260
0026      CALL TIEMPO                     CAP00270
0027      CALL SUMA                       CAP00280
0028      CALL ERMLX                      CAP00290
0029      CALL PINTA                      CAP00300
0030      10 CONTINUE                    CAP00310
0031      20 CONTINUE                    CAP00320
0032      WRITE(6,106) (TITULO(I),I=1,20) CAP00330
0033      106 FORMAT(1ML,20X,20A4,////)  CAP00340
0034      WRITE(6,200)                    CAP00350
0035      200 FORMAT(24X,'DI',10X,'ERM',///) CAP00360
0036      DO 40 L=1,3                     CAP00370
0037      DD30I=1,N                       CAP00380
0038      WRITE(6,201)DI(L),ERM(L)        CAP00390
0039      201 FORMAT(20X,1PE14.6,10X,1PE14.6) CAP00400
0040      30 CONTINUE                    CAP00410
0041      40 CONTINUE                    CAP00420
0042      WRITE(6,201)DI(L),ERM(L)        CAP00430
0043      GOTD5                            CAP00440
0044      599 STOP                        CAP00450
0045      END                             CAP00460

```

```

FORTRAN IV G LEVEL 21          TIEMPO          DAIL = 85134          13/29/17

0001      SUBROUTINE TIEMPO              CAP01110
0002      COMMON/ TITA/ T(90),TMAX,TO,NT CAP01120
0003      JTE=0.                          CAP01130
0004      TII=TO                          CAP01140
0005      DD10I=2,90                      CAP01150
0006      TE=TII-11                       CAP01160
0007      IF(TE.GT.-1.JDTE=600.           CAP01170
0008      IF(TE.GT.-7200.JDTE=1200.      CAP01180
0009      IF(TE.GT.-24000.JDTE=3600.     CAP01190
0010      IF(TE.GT.-86400.JDTE=7200.     CAP01200
0011      IF(TE.GT.-432000.JDTE=300000. CAP01210
0012      TII=TE+UTE                      CAP01220
0013      IF(TII.GT.TMAX)GOTO20          CAP01230
0014      10 CONTINUE                    CAP01240
0015      20 TII=TMAX                      CAP01250
0016      NT=1                             CAP01260
0017      RETURN                          CAP01270
0018      END                             CAP01280

```

```
FORTRAN IV G LEVEL 21          SUMA          DATE = 85134          13/29/17

0001          SUBROUTINE SUMA                                CAP01290
0002          COMMON/ TITA/ T(90),THAX,TO,NT                CAP01300
0003          COMMON/ RAIZ/ OMG(1000)                        CAP01310
0004          COMMON/ AD/ L(90),GEXP(90),G(1000),TGEXP(1000),LGEXP(90),LG,CE(90) CAP01320
0005          COMMON/ PROP/ K,RD,ALFAP,AKL,M,V,KAD           CAP01330
0006          COMMON/ LESS/ GAM,BETA,EPS                     CAP01340
0007          COMMON/ CONC/ CC,CPO,CEQ                       CAP01350
0008          GP=0.                                           CAP01360
0009          LG=0.                                           CAP01370
0010          DO3 I=1,NT                                       CAP01380
0011          5      LWEXP(1)=3                                  CAP01390
0012          DD(0)=1,1000                                       CAP01400
0013          IF(OMG(1)).NE.0 IGOTO60                             CAP01410
0014          CALL AUTUM(1)                                       CAP01420
0015          60      G(1)=1./19.*BETA*(BETA+1.)*OMG(1)*OPG(1)   CAP01430
0016          GP=GP+G(1)                                         CAP01440
0017          B=ABS(G(1))                                         CAP01450
0018          CP=ABS(GP)                                         CAP01460
0019          DP=CP/CP                                           CAP01470
0020          IF(DP.LT.0.001)GOTO20                               CAP01480
0021          10      CONTINUE                                   CAP01490
0022          LG=1                                              CAP01500
0023          20      DD(1)=1,NT                                  CAP01510
0024          GEXP(1)=0.                                         CAP01520
0025          DD(0)=1,1000                                       CAP01530
0026          IF(OMG(1)).NE.0 IGOTO70                             CAP01540
0027          CALL AUTUM(1)                                       CAP01550
0028          70      FP=1./19.*BETA*(BETA+1.)*OMG(1)*CHG(1)   CAP01560
0029          EX=OMG(1)*OMG(1)*T(1)/K*R*GAM                     CAP01570
0030          TGEXP(1)=FP*EXP(-EX)                               CAP01580
0031          GEXP(1)=LWEXP(1)+TGEXP(1)                           CAP01590
0032          BP=ABS(TGEXP(1))                                    CAP01600
0033          CPP=ABS(GEXP(1))                                    CAP01610
0034          DP=BP/CPP                                           CAP01620
0035          IF(DP.LT.0.001)GOTO50                               CAP01630
0036          40      CONTINUE                                   CAP01640
0037          LWEXP(1)=1                                          CAP01650
0038          50      C(1)=(CO-CEQ)*GEXP(1)/GP+CEQ              CAP01660
0039          30      CONTINUE                                   CAP01670
0040          RETURN                                             CAP01680
0041          ENJ                                              CAP01690
```

```
FORTRAN IV G LEVEL 21          ERRDR          DATE = 85134          13/29/17

0001          SUBROUTINE ERRDR                                CAP01700
0002          COMMON/ TITA/ T(90),THAX,TO,NT                CAP01710
0003          COMMON/ AD/ C(90),GEXP(90),G(1000),TGEXP(1000),LGEXP(90),LG,LE(90) CAP01720
0004          COMMON/ COJO/ ER(90),ERM(50,3),M,L             CAP01730
0005          COMMON/ CONC/ CC,CPO,CEQ                       CAP01740
0006          COMMON/ CURVA/ P1,P2,P3,P4,P5,P6               CAP01750
0007          ZEIAS(B1+B2,B3,B4,B5,B6,F)=1.-181*EXP(82*F)+83*EXP(64*F)+85*EXP
0008          (186*F)                                           CAP01770
0009          ERT=0.                                             CAP01780
0010          DO10 I=1,NT                                       CAP01790
0011          TH=T(1)/60.                                        CAP01800
0012          Z=ZETAS(P1,P2,P3,P4,P5,P6,TH)                   CAP01810
0013          CE(1)=CO-Z*(CO-CEQ)                               CAP01820
0014          ER(1)=100.*C(1)-CE(1)/C(1)                       CAP01830
0015          10      ERM(I)=ABS(ER(1))                           CAP01840
0016          ERM(M,L)=ERT/NT                                    CAP01850
0017          RETURN                                             CAP01860
0018          ENJ                                              CAP01870
```

```
FORTRAN I V G LEVEL 21          AUTOV          DATE = 85134          13/29/17
0001          SUBROUTINE AUTCVIKK          CAP00820
0002          COMMON /HALZ/ DMG1,DMG2          CAP00830
0003          COMMON /LESS/ GAM,BETA,EPS          CAP00840
0004          FUN(BETA,DM,AR1=3.*BETA*DM*COS(AR1)-(3.*BETA*DM*DM)*SIN(AR1)          CAP00850
0005          E=J .UUUU1          CAP00860
0006          DMG1=(2.*KK-1)*1.570796          CAP00870
0007          DMG2=(2.*KK+1)*1.570796          CAP00880
0008          AR1=DMG1-1*KK-1)*4.*1.570796          CAP00890
0009          AR2=DMG2-1*KK-1)*4.*1.570796          CAP00900
0010          DOZ0J=1,Z00          CAP00910
0011          IF(ABS((DMG1/DMG2)-1.).LT.E)GOTO70          CAP00920
0012          F1=FUN(BETA,DMG1,AR1)          CAP00930
0013          F2=FUN(BETA,DMG2,AR2)          CAP00940
0014          IF(1/F1)F2).GT.0.)GOTO15          CAP00950
0015          DMG3=(DMG1+DMG2)/2.          CAP00960
0016          AK3=DMG3-1*KK-1)*4.*1.570796          CAP00970
0017          F3=FUN(BETA,DMG3,AR3)          CAP00980
0018          IF(1/F1)F3).LT.0.)GOTO30          CAP00990
0019          DMG1=DMG3          CAP01000
0020          AR1=AK3          CAP01010
0021          GOTO20          CAP01020
0022          30          DMG2=DMG3          CAP01030
0023          AR2=AR3          CAP01040
0024          20          CONTINUE          CAP01050
0025          15          WRITE(6,400)J          CAP01060
0026          70          DMG(KK)=DMG3          CAP01070
0027          400          FORMAT('1',20X,'J=',14,5X,'EL ALGORITMO NO FUNCIONA',//)          CAP01080
0028          RETURN          CAP01090
0029          END          CAP01100
```

```
FORTRAN I V G LEVEL 21          PINTA          DATE = 85134          13/29/17
0001          SUBROUTINE PINTA          CAP01880
0002          COMMON /TITA/ T(90),TMAX,TD,NT          CAP01890
0003          COMMON /DIF/N,DD,DIL,D(150,3)          CAP01900
0004          COMMON /CDJG/ ER(90),ERR(50,3),M,L          CAP01910
0005          COMMON /AD/ C(90),GEXP(90),G(1000),TGE XP(1000),LG,CE(190)          CAP01920
0006          COMMON /LESS/ GAM,BETA,EPS          CAP01930
0007          IR=0          CAP01940
0008          IF(ER.EQ.0) GO TO 15          CAP01950
0009          WRITE(6,100)D(1,M),L,GAM,BETA,EPS          CAP01960
0010          WRITE(6,101)          CAP01970
0011          DO10 I=1,NT          CAP01980
0012          TM=T(1)/60.          CAP01990
0013          CM=C(1)*1000.          CAP02000
0014          CN=C(1)*1000.          CAP02010
0015          WRITE(6,102)TM,CM,CN,ER(1)          CAP02020
0016          10          CONTINUE          CAP02030
0017          WRITE(6,103)ERR(M,L)          CAP02040
0018          15          IF(LG.NE.0)WRITE(6,104)          CAP02050
0019          DO20 I=1,NT          CAP02060
0020          IF(LGEXP(1).NE.0) WRITE(6,105)LGEXP(1)          CAP02070
0021          20          CONTINUE          CAP02080
0022          100          FORMAT(1H1,'D1=',1PEB.2,5X,'GAM=',1PE11.4,5X,'BETA=',1PE11.4,5X,          CAP02090
0023          102          'EPS=',1PE11.4,//)          CAP02100
0024          101          '12(10)',//,24X,'T',6X,'CE',18X,'C',17X,'E',//)          CAP02110
0025          103          '12(10)',//,21X,'ERRORMEDIO=',F6.1,//)          CAP02120
0026          104          '12(10)',//,21X,'SUMATORIO DE G NO CONVERGE')          CAP02130
0027          105          '12(10)',//,21X,'SUMATORIO DE G EXP NO CONVERGE. I=',12)          CAP02140
0028          RETURN          CAP02150
0029          END          CAP02170
```

```
FORTRAN IV G LEVEL 21          LECTOR          DATE = 85134          13/29/17

0001          SUBROUTINE LECTOR          CAP00470
0002          COMMON /TITU/ TITULO(20)          CAP00480
0003          COMMON /TITA/ TIT01,TMAX,TD,NT          CAP00490
0004          COMMON /PROF/ K,RO,ALFAP,AKL,M,V,KAD          CAP00500
0005          COMMON /DIF/M,DD,DII,DII50,3)          CAP00510
0006          COMMON /CONCL/ CE,CPO,CEQ          CAP00520
0007          COMMON /COKVA/ P1,P2,P3,P4,P5,P6          CAP00530
0008          COMMON /COJO/ ERI901,ERM150,3),M,L          CAP00540
0009          READ15,200)R,RO,ALFAP,AKL,M          CAP00550
0010          READ15,201)LO,CPC,CEQ,DD,DII          CAP00560
0011          READ15,202)IV,KAD,TMAX,TD          CAP00570
0012          READ15,203)P1,P2,P3          CAP00580
0013          READ15,203)P4,P5,P6          CAP00590
0014          READ15,102) N          CAP00600
0015          102 FORMAT(1I3)          CAP00610
0016          203 FURMAT(5F10.4)          CAP00620
0017          201 FURMAT(5E15.4)          CAP00630
0018          202 FURMAT(4F10.2)          CAP00640
0019          203 FURMAT(3E15.5)          CAP00650
0020          WRITE(6,106) (TITULO(I),I=1,20)          CAP00660
0021          WRITE(6,103)K,RO,ALFAP,AKL,M          CAP00670
0022          WRITE(6,104)IV,KAD,CO,CPO,CEQ          CAP00680
0023          WRITE(6,105)DD,DII,M,TMAX,TD          CAP00690
0024          WRITE(6,107)P1,P2,P3,P4,P5,P6          CAP00700
0025          103 FURMAT(2UX,'R=',F6.3,5X,'RO=',F6.3,5X,'ALFAP=',F5.2,5X,'AKL=',
          IF9.6,5X,'M=',F8.4,/)          CAP00710
          104 FURMAT(2OX,'V=',F6.0,5X,'KAD=',F10.1,5X,'CO=',LPE10.4,5X,'CPO=',
          I1PE10.3,5X,'CEQ=',LPE10.3,/)          CAP00720
          105 FURMAT(2OX,'DD=',LPE8.1,5X,'DII=',LPE8.1,5X,'N=',L4,5X,'TMAX=',
          L1PL14.6,5X,'TG=',LPE14.6,/)          CAP00730
          106 FURMAT(11H,2DX,20A,/)          CAP00740
          107 FURMAT(2JX,'P1=',LPE14.6,5X,'P2=',LPE14.6,5X,'P3=',LPE14.6,/)          CAP00750
          10X,'P4=',LPE14.6,5X,'P5=',LPE14.6,5X,'P6=',LPE14.6,/)          CAP00760
0030          RETURN          CAP00800
0031          END          CAP00810
```

TABLA 9.6

Parámetros de ajuste de la ecuación [6.39] - Experimentos cinéticos de la adsorción de fenol a 25°C.

Exp.	P ₁	P ₂	P ₃	P ₄	P ₅	P ₆
IF-1	5.271 E-01	-1.974 E-02	1.767 E-01	-2.504 E-03	2.958 E-01	-1.072 E-01
IF-2	5.240 E-01	-1.905 E-02	1.703 E-01	-2.484 E-03	3.093 E-01	-9.810 E-02
IF-3	3.149 E-01	-9.164 E-02	1.867 E-01	-2.639 E-03	4.978 E-01	-1.872 E-02
IF-4	4.906 E-01	-1.882 E-02	1.701 E-01	-2.282 E-03	3.391 E-01	-9.606 E-02
IF-5	1.698 E-01	-8.691 E-02	3.812 E-01	-1.557 E-03	4.484 E-01	-1.459 E-02
IF-6	2.471 E-01	-8.123 E-02	2.850 E-01	-1.792 E-03	4.676 E-01	-1.459 E-02
IF-7	1.097 E-01	-2.466 E-03	4.702 E-01	-2.407 E-02	4.197 E-01	-1.073 E-01
IF-8	1.498 E-01	-3.099 E-03	5.144 E-01	-2.221 E-02	3.354 E-01	-8.997 E-01
IF-9	1.510 E-01	-2.686 E-03	4.815 E-01	-1.889 E-02	3.666 E-01	-8.451 E-02
IF-10	2.007 E-01	-2.052 E-03	5.052 E-01	-1.853 E-02	2.936 E-01	-1.113 E-01
IF-11	5.941 E-01	-9.057 E-03	2.955 E-01	-1.180 E-03	1.106 E-02	-1.570 E-01
IF-12	4.984 E-01	-1.590 E-02	2.234 E-01	-2.192 E-03	2.773 E-01	-8.661 E-02
IF-13	5.005 E-01	-2.494 E-02	1.359 E-01	-2.910 E-03	3.632 E-01	-1.511 E-01
IF-14	4.851 E-01	-1.887 E-02	1.380 E-01	-1.948 E-03	3.762 E-01	-9.687 E-02
IF-15	4.266 E-01	-2.074 E-02	1.430 E-01	-2.416 E-03	4.614 E-01	-9.613 E-02

TABLA 9.6 (Cont.)

Parámetros de ajuste de la ecuación [6-39]- Experimentos cinéticos de la adsorción de fenol a 25°C.

Exp.	P ₁	P ₂	P ₃	P ₄	P ₅	P ₆
CF-1	3.295 E-01	-1.351 E-01	5.483 E-01	-4.281 E-02	1.217 E-01	-5.857 E-03
CF-2	9.580 E-01	-5.149 E-04	3.474 E-01	-9.210 E-03	5.449 E-01	-5.043 E-02
CF-3	1.424 E-01	-3.220 E-04	4.255 E-01	-8.359 E-03	4.313 E-01	-6.343 E-02
CF-4	3.043 E-01	-8.193 E-02	5.067 E-01	-8.821 E-03	1.871 E-01	-2.872 E-04
CF-5	4.664 E-01	-1.556 E-02	3.733 E-01	-1.039 E-01	1.586 E-01	-8.641 E-04
CF-6	2.838 E-01	-1.096 E-01	4.934 E-01	-1.658 E-02	2.220 E-01	-1.428 E-03
CF-7	2.934 E-01	-8.505 E-02	7.125 E-01	-1.005 E-02	9.123 E-01	-5.706 E-03
CF-8	2.450 E-01	-3.564 E-01	4.770 E-01	-2.822 E-02	2.767 E-01	-3.141 E-03
CF-9	2.399 E-01	-1.531 E-01	4.887 E-01	-2.034 E-02	2.702 E-01	-3.265 E-03
CF-10	1.850 E-01	-2.012 E-01	4.507 E-01	-2.297 E-02	3.638 E-01	-2.718 E-03
CF-11	1.645 E-01	-5.666 E-01	4.108 E-01	-4.472 E-02	4.245 E-01	-6.443 E-03
CF-12	-2.07366E-01	-3.150 E-01	4.079 E-01	-3.189 E-02	3.846 E-01	-4.767 E-03

†
50
1.

TABLA 9.7

Parámetros de ajuste de la ecuación [6 - 39] - Experimentos cinéticos de la adsorción de fenol a 10° C

Exp.	P ₁	P ₂	P ₃	P ₄	P ₅	P ₆
CF-13	5.442 E-01	-1.720 E-02	1.664 E-01	-2.433 E-05	2.887 E-01	-8.518 E-02
CF-14	2.670 E-01	-4.667 E-02	2.233 E-01	-8.097 E-04	5.075 E-01	-6.898 E-03
CF-15	1.517 E-01	-5.679 E-03	7.410 E-01	-3.935 E-02	1.064 E-01	-4.000 E-01
CF-16	3.068 E-01	-8.800 E-02	1.830 E-01	-9.870 E-04	5.099 E-01	-8.661 E-03
CF-17	3.538 E-01	-4.596 E-02	4.407 E-01	-6.117 E-03	2.043 E-01	-7.834 E-04
CF-18	2.437 E-01	-7.892 E-02	5.696 E-01	-1.022 E-02	1.875 E-01	-1.023 E-02
CF-19	8.082 E-02	-1.511 E-01	2.555 E-01	-4.327 E-02	6.641 E-01	-7.311 E-03
CF-20	2.024 E-01	-3.223 E-01	3.898 E-02	-1.406 E-02	4.073 E-01	-1.399 E-02
CF-21	6.099 E-02	-6.438 E-01	1.744 E-01	-1.112 E-01	7.645 E-01	-1.296 E-02
CF-22	1.709 E-01	-3.482 E-01	3.733 E-01	-3.152 E-02	4.556 E-02	-5.095 E-03
CF-23	1.084 E-01	-3.270 E-01	3.575 E-01	-4.171 E-02	5.339 E-01	-8.157 E-03
CF-24	2.040 E-01	-4.012 E-01	7.541 E-01	-3.272 E-02	4.416 E-01	-4.722 E-03

1
5'
5'
1

TABLA 9.8

Parámetros de ajuste de la ecuación [6-39]- Experimentos cinéticos de la adsorción de fenol a 1° C

Exp.	P ₁	P ₂	P ₃	P ₄	P ₅	P ₆
CF-25	1.899 E-01	-7.251 E-03	6.826 E-01	-3.614 E-02	1.271 E-01	2.545 E-01
CF-26	2.866 E-01	-8.244 E-02	5.999 E-01	-1.302 E-02	1.116 E-01	1.259 E-03
CF-27	3.448 E-01	-4.711 E-02	1.697 E-01	-8.130 E-04	4.786 E-01	-6.250 E-03
CF-28	2.573 E-01	-1.026 E-01	5.204 E-01	-1.476 E-02	2.220 E-01	-2.396 E-03
CF-29	1.685 E-01	-7.010 E-04	5.794 E-01	-8.978 E-03	2.494 E-01	-8.325 E-02
CF-30	2.403 E-01	-1.216 E-03	5.753 E-01	-7.753 E-03	1.844 E-01	-8.641 E-02
CF-31	4.012 E-01	-3.155 E-03	3.889 E-01	-1.415 E-02	2.092 E-01	-6.503 E-02
CF-32	1.368 E-01	-9.139 E-02	3.016 E-01	-2.219 E-02	5.616 E-01	-3.970 E-03
CF-33	2.090 E-01	-6.043 E-02	4.399 E-01	-7.923 E-03	3.550 E-01	-7.909 E-03
CF-34	4.135 E-02	-1.335 E-03	7.935 E-01	-1.235 E-02	1.651 E-01	-4.009 E-01
CF-35	4.584 E-01	-1.278 E-01	2.798 E-01	-2.838 E-02	5.627 E-01	-5.465 E-03
CF-36	1.279 E-01	-5.307 E-01	4.378 E-01	-1.844 E-02	4.341 E-01	-1.836 E-02
CF-37	1.003 E-01	-4.603 E-01	2.637 E-01	-4.735 E-02	6.358 E-01	-7.646 E-03

TABLA 9.9

Parámetros de ajuste de la ecuación [6.39]- Experimentos cinéticos de la adsorción de p-nitrofenol a 40° C.

Exp.	P ₁	P ₂	P ₃	P ₄	P ₅	P ₆
CPF-1	1.733 E-01	1.503 E-01	6.427 E-02	-1.733 E-03	7.623 E-01	-4.239 E-01
CPF-2	1.071 E-01	-3.000 E-01	4.275 E-02	-1.050 E-02	8.484 E-01	-6.601 E-02
CPF-3	3.203 E-01	-1.087 E-01	9.841 E-02	-3.962 E-03	5.812 E-01	-2.224 E-02
CPF-4	9.440 E-02	-5.174 E-03	3.063 E-01	-2.565 E-01	5.991 E-01	-2.969 E-02
CPF-5	5.642 E-01	-1.995 E-02	3.302 E-01	-1.193 E-01	1.052 E-01	-3.557 E-03
CPF-6	6.772 E-01	-3.515 E-02	1.378 E-01	-2.412 E-01	1.848 E-01	-7.579 E-03
CPF-7	1.444 E-01	-8.666 E-04	3.341 E-01	-1.331 E-01	5.207 E-01	-1.333 E-02
CPF-8	1.223 E-01	-1.940 E-03	2.810 E-01	-1.021 E-01	5.956 E-01	-1.375 E-02
CPF-9	1.319 E-01	-3.180 E-03	2.973 E-01	-1.280 E-01	5.507 E-01	-1.757 E-02
CPF-10	2.110 E-01	-3.248 E-03	6.090 E-01	-2.199 E-02	1.799 E-01	-1.649 E-01
CPF-11	3.956 E-01	-1.394 E-01	3.062 E-01	-1.090 E-02	2.948 E-01	-3.158 E-02
CPF-12	2.158 E-01	-1.663 E-01	5.334 E-01	-2.508 E-02	2.495 E-01	-6.850 E-03
CPF-13	1.773 E-01	-1.599 E-03	1.338 E-01	-3.107 E-01	6.886 E-01	-3.471 E-02
CPF-14	1.555 E-01	-1.779 E-01	4.620 E-01	-5.041 E-02	3.825 E-01	-9.552 E-03

TABLA 9.10

Parámetros de ajuste de la ecuación [6-39]- Experimentos cinéticos de la adsorción de p-nitrofenol a 25°C

Exp.	P ₁	P ₂	P ₃	P ₄	P ₅	P ₆
IPF-1	7.051 E-01	-2.674 E-02	6.543 E-02	-5.532 E-03	2.293 E-01	-2.023 E-01
IPF-2	6.155 E-01	-2.420 E-02	3.600 E-02	-3.531 E-03	3.487 E-01	-1.025 E-01
IPF-3	6.445 E-01	-2.164 E-02	3.794 E-02	-3.766 E-03	3.172 E-01	-8.243 E-02
IPF-4	5.634 E-01	-2.478 E-02	5.900 E-02	-4.752 E-03	3.778 E-01	-1.285 E-01
IPF-5	7.696 E-01	-2.021 E-02	1.333 E-01	-3.411 E-03	9.709 E-02	-2.186 E-01
IPF-6	4.051 E-01	-3.222 E-02	1.623 E-02	-4.135 E-03	5.786 E-01	-1.137 E-01
IPF-7	7.974 E-01	-6.150 E-02	3.102 E-02	-8.077 E-03	1.774 E-01	-2.122 E-01
IPF-8	6.666 E-01	-2.375 E-02	6.911 E-02	-4.559 E-03	2.641 E-01	-1.208 E-01
IPF-9	7.362 E-01	-3.482 E-02	1.072 E-01	-8.957 E-03	1.572 E-01	-1.714 E-01
IPF-10	3.751 E-01	-2.079 E-02	1.090 E-02	-1.894 E-03	6.148 E-01	-5.958 E-02
IPF-11	7.004 E-01	-3.771 E-02	5.169 E-02	-6.287 E-03	2.479 E-01	-1.580 E-01
IPF-12	7.124 E-01	-2.914 E-02	1.793 E-01	-8.310 E-03	1.079 E-01	-3.000 E-01
IPF-13	7.590 E-01	-1.982 E-02	1.266 E-01	-4.992 E-03	1.157 E-01	-1.659 E-01
IPF-14	6.968 E-01	-3.167 E-02	7.026 E-02	-6.450 E-03	2.327 E-01	-1.172 E-01
IPF-15	7.341 E-01	-4.611 E-02	8.383 E-02	-9.522 E-03	1.819 E-03	-2.248 E-01

TABLA 9.10 (Cont.)

Parámetros de ajuste de la ecuación [6-39]- Experimentos cinéticos de la adsorción de p-nitrofenol a 25°C.

Exp.	P ₁	P ₂	P ₃	P ₄	P ₅	P ₆
CPF-15	4.219 E-01	-4.633 E-02	1.375 E-03	5.943 E-03	5.987 E-01	-7.225 E-03
CPF-16	4.914 E-01	-7.431 E-02	4.980 E-01	-7.430 E-02	1.470 E-02	-5.278 E-03
CPF-17	6.212 E-02	-1.142 E-03	6.235 E-01	-9.164 E-03	3.148 E-01	-7.937 E-02
CPF-18	1.086 E-01	-2.866 E-03	5.880 E-01	-1.560 E-02	3.030 E-01	-1.292 E-01
CPF-19	2.603 E-01	-3.774 E-03	5.001 E-01	-1.636 E-02	2.397 E-01	-1.414 E-01
CPF-20	3.026 E-01	-3.318 E-03	4.604 E-01	-1.510 E-02	2.364 E-01	-1.454 E-01
CPF-21	4.472 E-01	-4.190 E-03	8.473 E-02	-2.528 E-01	4.676 E-01	-1.863 E-02
CPF-22	2.967 E-01	-5.010 E-03	4.875 E-01	-2.162 E-02	2.168 E-01	-2.147 E-01
CPF-23	1.775 E-01	-2.286 E-01	2.658 E-01	-7.706 E-03	5.563 E-01	-3.391 E-02

TABLA 9.11

Parámetros de ajuste de la ecuación [6-39] - Experimentos cinéticos de la adsorción de p-nitrofenol a 10° C.

Exp.	P ₁	P ₂	P ₃	P ₄	P ₅	P ₆
CPF-24	7.035 E-01	-1.519 E-02	3.006 E-02	-2.180 E-03	2.665 E-01	-8.416 E-02
CPF-25	2.307 E-02	-4.315 E-03	8.265 E-01	-2.656 E-02	1.498 E-01	-2.141 E-01
CPF-26	2.017 E-01	-5.538 E-02	2.017 E-01	-3.896 E-04	5.949 E-01	-4.962 E-03
CPF-27	5.737 E-02	-1.899 E-01	5.171 E-01	-5.784 E-03	4.256 E-01	-2.295 E-02
CPF-28	1.503 E-01	-1.300 E-01	4.755 E-01	-1.844 E-03	3.740 E-01	-1.089 E-02
CPF-29	2.538 E-01	-4.095 E-03	2.237 E-01	-1.158 E-01	5.219 E-01	-1.249 E-02
CPF-30	2.330 E-01	-6.637 E-02	5.317 E-01	-8.657 E-03	2.329 E-01	-2.543 E-03
CPF-31	2.296 E-01	-1.794 E-01	4.182 E-01	-9.655 E-03	3.518 E-01	-1.431 E-03
CPF-32	2.349 E-01	-1.385 E-01	3.672 E-01	-3.712 E-03	3.973 E-01	-1.496 E-02
CPF-33	4.899 E-01	-3.473 E-03	3.228 E-03	-1.846 E-02	1.868 E-01	-1.674 E-01
CPF-34	1.812 E-01	-2.189 E-01	4.526 E-01	-2.120 E-02	3.645 E-02	-3.935 E-03
CPF-35	3.457 E-01	-4.245 E-01	2.627 E-01	-4.240 E-02	4.048 E-01	-1.024 E-02
CPF-36	1.771 E-01	-2.217 E-01	5.649 E-01	-2.555 E-02	2.576 E-01	-6.476 E-03
CPF-37	3.763 E-01	-5.025 E-02	6.098 E-01	-1.699 E-02	1.271 E-02	-4.314 E-04

1
2
3
4

10. BIBLIOGRAFIA

- (1) KRAEMER, E. "A Treatise on Physical Chemistry" vol. II Van -- Nostrand Company Inc. Ed. New York. (1930)
- (2) REY, G., DICK, M., DES ROSIERS, P. Chem. Eng Progress 69, (11), 45. (1973)
- (3) ANDREWS, G., CHITIEN, AIChE J. 28, (2), 182. (1982)
- (4) LOPEZ MATEOS, F. Ing. Quimica. 105, Junio. (1977)
- (5) NEMEROW, N. "Liquid Waste of Industry". Addison - Wesley Publishing Co. Mass. (1971)
- (6) WEBER, W; VLIET, B. J. AWWA 73, (8), (1981)
- (7) OSTREJKO, R. British Patents 224, (1900)
- (8) KASAOKA, S; SAKATA, Y; MIMURA, A., YAMATO, H. Int. Chem. Eng. 20, (3), 446. (1980)
- (9) MARCILLA, A. Tesis Doctoral. Universidad de Alicante. (1982)
- (10) RILEY, H. Quart. Revs. 1, 59 (1947)
- (11) IZUTURA, T., DUBININ, M. Zhur. Fiz. Khim. 39, 2976. (1965)
- (12) MATTSON, J., MARK, H., LEE, L. J. Coll. Int. Sci. 32, 284. (1970)
- (13) MATTSON, J., MARK, H., MALBIN, M. J. Coll. Int. Sci. 31, 116. - (1969)
- (14) PERRICH, J. " Activated Carbon Adsorption for Waste Water --- Treatment". CRC Press. Florida. (1981)
- (15) Rohm and Hass. Technical Bulletin. (1974)
- (16) CABRA, L. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid. - (1983)
- (17) GROSE, R., FLANIGEN, M. U.S. Patent. 4061724. (1977)
- (18) MA Y. Chem. Eng. March, 8, 17, (1982)
- (19) HASSLER, J. "Purification with Activated Carbon" Chem. Publishing Co. Inc. New York. (1974).
- (20) BROUGHTON, D., NEUIL, J., PHARISH, J., BREARLEY, C. Chem. Eng. Progress 66, (91), 70. (1970).
- (21) BROUGHTON, D. Chem. Eng. Progress. 64, (8), 60. (1968)
- (22) HASHIMOTO, K. MIURA, K, WATANABE, T. AIChE J. 28, (5), 737. -- (1982).
- (23) LOWRY, D., BURKHEAD, C. J. WPCF. 52, (2), 379. (1980).

- (24) MATTSON, J., MARK, H. " Activated Carbon : Surface Chemistry - and Adsorption from Solution". Marcel Dekker Inc. New York. (1971).
- (25) IRWIN, H. " Activated Carbon Adsorption of Organics from the Aqueous Phase". Vol. 1. Ann Arbor Science. Michigan. (1981).
- (26) GOULD, E. " Mechanism and Structure in Organic Chemistry ". - Holf, Rinehort and Wiston. New York. (1959).
- (27) CRANK, J. " The Mathematics of Diffusion." Clarendon Press. - London. (1965).
- (28) HOLMES, H., McKELVEY, J. J. Phys. Chem. 32, 1522. (1928).
- (29) WEBER, W., MORRIS, J. J. Sanit. Eng. Div. Amer. Soc. Civ. -- Eng. 90, SA3, 70. (1964).
- (30) BEAN, E., CAMPBELL, S., ANSPACH, F. J AWWA, 56, (2), 214. (1964)
- (31) OSTWALD, IZAGUIRRE. Kolloid Z. 30, 279 (1922).
- (32) BRUNAUER. "The Adsorption of Gases and Vapours." Oxford --- Univ. Press. London (1944).
- (33) GILES, C. McEWAN, T, NAKHWA, S., SMITH, D. J. Chem. Soc. 3973 - (1960).
- (34) MANES, M., HOFER, L. J. Phys. Chem. 75, (24), 3720 (1971).
- (35) LANGHUIR, I. J. Amer. Chem. 37, 1139 (1918).
- (36) FREUNDLICH, H. " Colloid and Capillary Chemistry." Methuen - Ed. London. (1926).
- (37) PRAUSNITZ, J., RADKE, C. Ind. Eng. Chem. Fundam. 11, (4), -- 445. (1972).
- (38) WEBER, W., VLIET, B., HOUZUMI, H. Water Research 14 1719. --- (1980).
- (39) YOUNG. D., CROWELL, A. " Physical Adsorption of Gases." But- terworths Ed. London. (1962).
- (40) RADKE, C., PRAUSNITZ, J. AIChE J. 18, (4), 761. (1972).
- (41) ROSSENE, M. MANES, M. J. Phys. Chem. 80, (9), 953. (1976).
- (42) COSTA, E., SOTELO, J., CALLEJA, G., MARRON, C., AIChE J., 27, (1). (1981).
- (43) COSTA, E., SOTELO, J., CALLEJA, G., de LUCAS, A. An. R. Soc. Esp. Fis. Quim. 74, (4), 667. (1978).

- (44) BRIAN, P., HALES, H., SHERWOOD, T. AICHe J. 15, 727. (1969).
- (45) SZIRMAY, L. Trans. I. Chem. Eng. 56, 101. (1978).
- (46) LUCAS, A. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid. (1977).
- (47) PRASHER, B., GABRIEL, G., HUA MA Y. AICHe J. 24, (6), 1118.- (1978).
- (48) ROSEN, J. J. Chem. Phys. 46, (8), 1590. (1954).
- (49) WEBER, T., CHAKRAVORTI, R. AICHe J. 20, (2), 228. (1974).
- (50) ORIHUEL, E. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid. (1981).
- (51) WEBER, J., LIANG, S. "A Dual Particle Diffusion Model for Porous Adsorbents in Fixed Beds." Summer National AICHe --- Meeting. Cleveland. (1982).
- (52) CARNAHAN, B., LUTHER, H., WILKES, J. "Applied Numerical Methods." John Wiley & Sons. New York. (1969).
- (53) RAGHAVAN, N., RUTHVEN, D. AICHe J. 29, (6), 922 (1983).
- (54) MANSOUR, A., ROSENBERG, D., SYLVESTER, N. AICHe J. 28, (5), - 765. (1982).
- (55) GARZA, G., ROSALES, M. Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev. 22, (1), 168. (1983).
- (56) DOGU, G., ERCAN, C. J. Chem. Eng. 61, 660. (1983).
- (57) SUZUKI, M., FUJII, T. AICHe J. 28, (3), 380. (1982).
- (58) KOMIYANA, H. SMITH, J. AICHe J. 20, (6), 1110. (1974).
- (59) FURUSAWA, T. SMITH, J. AICHe J. 20, (1), 88. (1974).
- (60) SUZUKI, M., KAWAZOE, K. J. Chem. Eng. Japan. 8, (5) 379. (1975).
- (61) NERETNIEKS, I. Chem. Eng. Sci. 31, (2), 107. (1976).
- (62) NERETNIEKS, I. Chem. Eng. Sci. 31, (6), 465. (1976).
- (63) NERETNIEKS, I. Chem. Eng. Sci. 31, (12), 1029. (1976).
- (64) LIAPIS, A., RIPPIN, D. Chem. Eng. Sci. 33, 593. (1978).
- (65) BLASINSKI, H., AMANOWIC, M. Int. Chem. Eng. 19, (2) 236. (1979).
- (66) JOHANSSON, R., NERETNIEKS, J. Chem. Eng. Sci. 35, (4), 979 -- (1980).
- (67) RASMUSON, A. AICHe J. 27, (6), 1032. (1981).

- (68) PEEL, R., BENEDEK, A. CROWE, C. *AICHe J.* 27, (1) 26. (1981).
- (69) RICE, R., *Chem. Eng. Sci.* 37, (1). 83. (1982).
- (70) MCKAY, G., ALLEN, S, McCONVEY, I. WALTERS, J. *Ind. Eng. -- Chem. Process Dev.* 23, (2), 221. (1984).
- (71) HAND, D., CRITTIENDEN, J., THACKER, W. J. *Env. Eng.* 110, - (2), 440. (1984).
- (72) SNOEYINK, V., WEBER, W. MARK, H. *Environ. Sci. Technol.* 3, 918. (1969).
- (73) BALWANT, P. BHARDAWAJ, S., KUMAR, V., MAHAJAN, O. J. *Indian Chem. Soc.* 52, (1), 26. (1975).
- (74) ALVAREZ, J. *Tesina de Licenciatura. Universidad Complutense de Madrid.* (1982).
- (75) HIGGINS, I., BURNS., R. " *The Chemistry and Microbiology of Pollution.*" Academic Press. London. (1975).
- (76) SNOEYINK, V., WEBER, W. *Environ Sci. Technol.* 1, 288. (1967)
- (77) HALSEY, G., TAYLOR, H. J. *Chem. Phys.* 15, 624. (1947).
- (78) PEEL, R., BENEDEK, A. *Can. J. Chem. Eng.* 59, (6), 688. (1981)
- (79) FROST, A. *AICHe J.* 27, (5), 813. (1981)
- (80) SEIDEL, A., TZSCHEUTSCHLER, E., RADEKE, K. GELBIN, D. *Chem. -- Eng. Sci.* 40, (2), 215. (1985).
- (81) SUZUKI, M., KAWAZOE, K. *J. Chem. Eng. Japan.* 8, (1), 79. -- (1975).
- (82) FRIEDRICH, M., SEIDEL, A., GELBIN, D. *AICHe J.* 31, (2), 324. (1985).
- (83) DIGIANO, F. J. *WPCF.* 45, 713 (1973).
- (84) SUZUKI, M., KAWAZOE, K. *J. Chem. Eng. Japan.* 7, 346. (1974).
- (85) FRITZ, W., MERK, W., SCHLUNDER, E. *Chem. Eng. Sci.* 36, (4), - 731. (1980).
- (86) PRASHER, B., HUA MA, Y. *AICHe J.* 23, (3), 303. (1977).
- (87) BUCHHOLZ, H., KRUCKELS., W. *Verfahrenstechnik* 10, 290. (1976)
- (88) SATTERFIELD, C. N. " *Mass transfer in Heterogeneous Catalysis*" M.I.T. (1970).
- (89) FURUSAWA, T. SMITH, J. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 12, (2), 197.- (1973).

- (90) CRITTENDEN, J., WONG, B., THACKER, W., SNOEYINK, V., HINRICHS, R. J. WPCF. 52, (11), 2780. (1980).
- (91) MELO, F., CERVELLO, J., HERMANA, E. Chem. Eng. Sci. 35, (10), 2165. (1980).
- (92) SUZUKI, M., SUDO, Y., MISIC, D., Chem. Eng. Sci. 33, (9) 1287 (1978).
- (93) KOMIYAMA, H., SMITH, J. AIChE J. 20, (4), 728. (1974).
- (94) CRITTENDEN, J., WEBER, W. I. EED, ASCE. 104, (EE5), 455. --- (1978).
- (95) WESTERMARK, M. J. WPCF 47, (4), 704. (1975).
- (96) CACERES, C., BLANCO, M., THOMAS, H. En publicación.
- (97) MCKAY, G., AIChE J. 31, (2), 335. (1985).
- (98) SUZUKI, M., CHIHARA, K., KAWAZOE, K. AIChE J. 24, (2), 237.-- (1978).
- (99) SMITH, R., METZNER, A., J. Phys Chem. 68, (10), 2741. (1964).
- (100) GILLILAND, E. BADDOUR, F., PERKINSON, G., SLADEK, K. Ind. Eng. Fundam. 13, (2), 95. (1974).
- (101) COSTA, E., CALLEJA, G., DOMINGO, F. AIChE J. En publicación.
- (102) CANIZALES, P. Tesina de Licenciatura. Universidad Complutense de Madrid. (1981).
- (103) LYMAN, W., REEHL, W., ROSENBLATT, D. "Handbook of Chemical -- Properties Estimation Methods." McGraw-Hill Book Company. New York. (1981).
- (104) WEAST, R., ASTLE, M. (eds.) CRC Handbook of Chemistry and -- Physics. 59th ed. CRC. Press Inc. Palm Beach. (1978).
- (105) STEPHEN, H., STEPHEN, T., "Solubilities of Inorganic and Organic Compounds." Pergamon Press. New York. (1963).
- (106) MARQUARDT, D. J. Soc. Indust. Appl. Math. 11, 431. (1963).

