



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y ESTUDIOS DE POSGRADO

**“EFECTO DE LA HIDRODINÁMICA SOBRE LA
PREDICCIÓN DE LA VELOCIDAD GLOBAL DE
ADSORCIÓN DE FENOL SOBRE TELA DE
CARBÓN ACTIVADO”**

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

PRESENTA:

IQ. ELIAS GARCIA HERNANDEZ

DIRECTOR:

DR. RAÚL OCAMPO PÉREZ

CO-DIRECTOR:

DR. CARLOS GILBERTO AGUILAR MADERA



SAN LUIS POTOSÍ. S.L.P. JUNIO 2020

DEDICATORIA

A mí amado hijo.

Que todo mi esfuerzo, trabajo y dedicación sean para brindarte lo mejor de mí. Eres el motor de mi vida, y mi motivación para ser mejor cada día. Te amo.

Daniel Alejandro García Rojas.

AGRADECIMIENTOS

A JEHOVÁ por darme la vida, las energías, para poder cumplir mis sueños, y por brindarme una familia que siempre me ha apoyado, en mis decisiones.

A mis padres por acompañarme siempre en mi camino de educación y por apoyarme bajo cualquier circunstancia, por soportarme y aguantarme.

A mí amada novia Yadira y a nuestro hermoso bebé Daniel, por convertirse en el motor de mis sueños y aspiraciones, y por brindarme su compañía incondicional

Al Dr. Raúl Ocampo Pérez por convertirse en un segundo padre para mí, por su asesoría, por sus consejos académicos como personales, y por apoyarme en cada etapa de este proyecto.

Al Dr. Carlos Gilberto Aguilar Madera por brindarme su amistad, por sus consejos y apoyo en la realización de este proyecto.

A mis sinodales, Dra. Erika Padilla Ortega, Dr. Nahum Andrés Medellín Castillo y Dr. Rogelio Flores Ramírez por su apoyo y ayuda en la revisión de esta tesis, además de sus consejos en la realización de esta.

A mis hermanos, Zuri, Abdias, Abigail e Isaac, por acompañarme siempre, darme su amistad y brindarme su apoyo incondicional en cualquier meta que me propongo.

A mis amigos Daniel, Daniela, José Guadalupe, Nancy, Eduardo, Sergio, Erika, Rafael y Karen por compartir momentos alegres y tristes durante esta etapa de mi vida.

A mis amigos y compañeros de laboratorio Liz, Charly, Quique, Alberto, Adriana, Mariana, Eyden, Caro, Génesis, Arturo, Oyarvide, Sandiaz, Samuel, por todas las experiencias vividas, por su amistad.

Al Dr. Valente por recibirme en su casa y brindarme su sincera amistad.

A todas las demás personas, familiares y profesores que en determinado momento me ayudaron y me brindaron cariño y amistad.

AGRADECIMIENTOS A LAS INSTITUCIONES

Centro de Investigación y Estudios de Posgrado

Facultad de Ciencias Químicas

Universidad Autónoma de San Luis Potosí

Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología

(CONACYT)

Proyecto No. CB-2013-01 (221757)

Proyecto No. PN-625-2016

CVU: 895641

Centro de Investigación y Estudios de Posgrado

Facultad de Ciencias de la Tierra

Universidad Autónoma de Nuevo León

AGRADECIMIENTOS POR APOYO TÉCNICO

Al Dr. Roberto Leyva Ramos por brindarme la Fibra de Carbón Activado necesaria para realizar este proyecto.

INDICE GENERAL

INDICE DE FIGURAS	x
INDICE DE TABLAS	xiii
NOMENCLATURA.....	xiv
ABSTRACT	xvii
CAPITULO 1. INTRODUCCION.....	1
CAPITULO 2. MARCO TEORICO	3
2.1 Adsorción.....	4
2.2 Factores que afectan la adsorción.....	5
2.3 Isotermas de Adsorción	6
2.3.1 Isoterma de Adsorción de Langmuir	6
2.3.2 Isoterma de Adsorción de Freundlich.....	6
2.3.3 Isoterma de Adsorción de Prausnitz-Radke.....	6
2.4 Adsorbentes de Carbón	7
2.4.1 Carbón activado.....	7
2.4.2 Fibras de carbón activado (FCA).....	8
2.5 Velocidad de adsorción.....	9
2.5.1 Modelos cinéticos.....	10
2.5.1.1 Modelo Cinético de Primer Orden.....	11
2.5.1.2 Modelo Cinético de Segundo Orden.....	12
2.5.1.3 Modelo Cinético de Orden n.....	12
2.5.2 Modelos difusionales.....	13
2.5.2.1 Modelo General de Difusión.....	13
2.5.2.2 Modelo de Difusión en la Superficie del Poro (MDS)	15
2.5.2.3 Modelo de Difusión en el Volumen del Poro (MDV)	16
2.5.2.4 Modelo de Difusión en Poro Ramificado (MDPR)	17
2.5.3 Modelo de Transporte Externo (MTE).....	18
CAPITULO 3. EFECTO DE LA HIDRODINÁMICA SOBRE LA PREDICCIÓN DE LA VELOCIDAD GLOBAL DE ADSORCIÓN DE FENOL SOBRE TELA DE CARBÓN ACTIVADO	20
3.1 Introducción	20

3.2	Materiales y métodos	24
3.2.1	Adsorbente	24
3.2.2	Adsorbato	25
3.2.3	Análisis de la concentración de fenol en solución acuosa.....	26
3.2.4	Adsorbedor de canastillas giratorias.....	26
3.2.5	Procedimiento para obtener las cinéticas de adsorción de fenol sobre FCA..	28
3.3	Interpretación de los datos experimentales	29
3.3.1	Modelo Convectivo-Difusivo.....	29
3.4	Solución numérica del modelo convectivo-difusivo	31
3.4.1	Diseño del adsorbedor en COMSOL.....	31
3.4.2	Creación de la geometría 3D	33
3.4.3	Creación de la geometría 2D	35
3.4.4	Simulación del régimen de flujo.....	37
3.4.5	Régimen laminar o turbulento	37
3.4.6	Flujo laminar	38
3.4.7	Flujo turbulento	39
3.4.8	Maquinaria rotativa en Comsol	42
3.4.9	Creación de malla.....	46
3.4.10	Estudio temporal.....	47
3.4.11	Acoplamiento Multifísico.....	48
3.5	RESULTADOS Y DISCUSION	51
3.5.1	Cinéticas de adsorción de fenol sobre FCA.....	51
3.5.2	Interpretación de las cinéticas de adsorción de fenol sobre FCA mediante el modelo cinético de pseudo-primer orden	55
3.5.3	Interpretación de las curvas de decaimiento de la concentración de fenol sobre FCA mediante el modelo de transporte externo de masa.....	57
3.5.4	Interpretación de las curvas de decaimiento de la concentración de Fenol sobre FCA mediante el Modelo de Convectivo-Difusivo.....	63
3.5.4.1	Resultados de la Hidrodinámica 2D	63
3.5.4.1.1	Efecto de tipo de malla.....	63
3.5.4.1.2	Efecto del tipo de régimen de flujo sobre la hidrodinámica del adsorbedor.....	67

3.5.4.1.3 Régimen Laminar vs Turbulento.....	68
3.5.4.2 Resultados de Hidrodinámica 3D	74
3.5.4.2.1 Modelo de Flujo Laminar.....	74
3.5.4.2.2 Modelo de Flujo Turbulento	78
3.5.4.2.3 Efecto del uso de baffles en la hidrodinámica 3D	80
3.5.4.3 Perfiles de velocidad a diferentes RPM en geometría 2D	82
3.5.4.4 Resultados del acoplamiento multifísico.	84
3.5.4.5 Interpretación de datos experimentales.....	85
CAPITULO 4. CONCLUSIONES	88
BIBLIOGRAFIA	89

INDICE DE FIGURAS

Figura 3.1	Sistema experimental para obtener las cinéticas de adsorción.	27
Figura 3.2	Dimensiones principales del adsorbedor de canastillas rotatorias.	28
Figura 3.3	Adsorbedor de Canastillas Giratorias, a) vista isométrica 3D, b) vista superior 2D.	32
Figura 3.4	Dominio Giratorio a) Geometría 2D b) Geometría 3D.	43
Figura 3.5	Pared Giratoria (impulsor de agitación) a) Geometría 2D b) Geometría 3D.	44
Figura 3.6	Malla gruesa de arreglo triangular a) Geometría 2D b) Geometría 3D.	47
Figura 3.7	Efecto de la velocidad de agitación sobre la variación de la capacidad de adsorción de la FCA en función del tiempo.	54
Figura 3.8	Efecto de la concentración inicial sobre la variación de la capacidad de adsorción de la FCA en función del tiempo.	54
Figura 3.9	Cinéticas de adsorción de Fenol sobre FCA a diferentes velocidades de agitación. Las líneas punteadas representan la predicción por el modelo cinético de Pseudo-Primer Orden.	56
Figura 3.10	Cinéticas de adsorción de Fenol sobre FCA a diferentes concentraciones iniciales. Las líneas punteadas representan la predicción por el modelo cinético de Pseudo-Primer Orden.	56
Figura 3.11	Isoterma de adsorción de Fenol sobre FCA, la línea representa el ajuste realizado con el modelo de Langmuir.	59
Figura 3.12	Cinéticas de adsorción de Fenol sobre FCA a diferentes velocidades de agitación. Las líneas punteadas representan la predicción por el MTE.	60
Figura 3.13	Cinéticas de adsorción de Fenol sobre FCA a diferentes concentraciones iniciales. Las líneas punteadas representan la predicción por el MTE.	61

Figura 3.14	Cinética de adsorción de Fenol sobre FCA a 100 RPM. Las líneas punteadas representan el ajuste por el modelo general de difusión con diferentes valores de tortuosidad.	62
Figura 3.15	a) Malla Más Gruesa, b) Malla Normal, y c) Mal79la Fina para la geometría 2D.	64
Figura 3.16	Perfiles de velocidad (cm/s) para los diferentes tipos de malla creados a tiempo de simulación de 60 s y una velocidad de agitación de 30RPM. a) Malla Más Gruesa, b) Malla Normal, c) Malla Fina.	65
Figura 3.17	Curvas de nivel para evaluar Presión (Pa) a 30 RPM y 60 s de tiempo de simulación. a) Malla Más Gruesa, b) Malla Normal, c) Malla Fina.	66
Figura 3.18	Perfiles de velocidad (cm/s) creados a 30 RPM y un tiempo de simulación 60 s. a) Modelo de Flujo Laminar, b) Modelo de Turbulencia RANS .	69
Figura 3.19	Curvas de nivel para evaluar la variable presión (Pa) a 60 s de simulación y 30 RPM. a) Modelo Laminar, b) Modelo de Turbulencia RANS κ - ϵ .	70
Figura 3.20	Líneas de Flujo a 60 s de simulación y 30 RPM. a) Modelo de Flujo Laminar, b) Modelo de Flujo Turbulento κ - ϵ .	71
Figura 3.21	Vectores de velocidad a 60 s de simulación y 30 RPM. a) Modelo de Flujo Laminar Completo, b) Acercamiento a la sección superior izquierda de la geometría.	72
Figura 3.22	Vectores de velocidad a 60 s de simulación y 30 RPM. a) Modelo de Turbulencia RANS κ - ϵ Completo, b) Acercamiento a la sección superior izquierda de la geometría.	73
Figura 3.23	Perfiles de velocidad (cm/s) en vista isométrica del adsorbedor de canastillas giratorias a los 15 s de simulación y 100 RPM. Se utilizó el Modelo de Flujo Laminar.	76

Figura 3.24	Perfiles de velocidad (cm/s) dentro del adsorbedor de canastillas giratorias a 15 s de simulación y 100 RPM. a) Vista superior, b) vista frontal. Modelo de Flujo Laminar.	77
Figura 3.25	Perfiles de velocidad (cm/s) en vista isométrica del reactor de canastillas giratorias a 15 s de simulación y 100 RPM. Modelo de Flujo Turbulento.	79
Figura 3.26	Perfiles de velocidad (cm/s) dentro del reactor de canastillas giratorias a 15 s de simulación y 100 RPM. a) Vista superior, b) vista frontal. Modelo de Flujo Turbulento.	79
Figura 3.27	Perfiles de velocidad (cm/s) en vista isométrica del reactor de canastillas giratorias a 60 s de simulación y 30 RPM. a) Sin Baffles, b) Con Baffles.	80
Figura 3.28	Vectores de velocidad en vista superior del adsorbedor de canastillas giratorias a 60 s de simulación y 30 RPM. a) Sin Baffles, b) Con Baffles.	81
Figura 3.29	Vectores de velocidad en vista superior del adsorbedor de canastillas giratorias a los 60 s de simulación y 30 RPM. a) Sin Baffles, b) Con Baffles.	82
Figura 3.30	Perfiles de velocidad radial (cm/s). a) 30 RPM, b) 50 RPM, c) 100 RPM, d) 150 RPM, e) 200 RPM.	83
Figura 3.31	Perfiles de Concentración de fenol dentro del reactor (mg/L). Las flechas de color blanco y negro representan los fluxes máxicos (kg/m ² s) a 100 RPM y concentración inicial de 189 mg/L. a) 0 minutos, b) 1 minuto, c) 30 minutos.	85
Figura 3.32	Cinéticas de adsorción de Fenol sobre FCA a diferentes velocidades de agitación. Las líneas punteadas representan la predicción por el Modelo Convectivo-Difusivo.	86
Figura 3.33	Cinéticas de adsorción de Fenol sobre FCA, a diferentes concentraciones iniciales. Las líneas punteadas representan la predicción por el Modelo Convectivo-Difusivo.	87

INDICE DE TABLAS

Tabla 3.1	Propiedades Químicas y Físicas del Fenol.	26
Tabla 3.2	Valores numéricos para los diferentes regímenes de acuerdo al número de Reynolds en sistemas agitados.	38
Tabla 3.3	Condiciones experimentales para la obtención de las cinéticas de adsorción de fenol sobre FCA.	52
Tabla 3.4	Parámetros cinéticos y condiciones experimentales empleadas para la obtención de las curvas de decaimiento de la concentración de Fenol sobre FCA.	57
Tabla 3.5	Valores de numero de Reynolds (Re) para las diferentes velocidades de agitación.	67

NOMENCLATURA

a	Constante de la isoterma de Prausnitz-Radque, $L g^{-1}$.
b	Constante de la isoterma de Prausnitz-Radque, $L^{\beta} mg^{-\beta}$.
C_A	Concentración de soluto (Fenol) en solución acuosa, $mg L^{-1}$.
C_{Ae}	Concentración de soluto (Fenol) en equilibrio, $mg L^{-1}$.
$C_{Ar} \Big _{r=R}$	Concentración de soluto (Fenol) en $r=R$ en la partícula, $mg L^{-1}$.
C_{Ar}	Concentración de soluto (Fenol) dentro de la partícula, $mg L^{-1}$.
C_{Ar}^{ma}	Concentración de soluto (Fenol) en macroporos de la partícula, $mg L^{-1}$.
C_{A0}	Concentración inicial de soluto (Fenol) en solución acuosa, $mg L^{-1}$.
D_{AB}	Coefficiente de difusión de soluto (Fenol) en agua, $cm^2 s^{-1}$.
D_{ep}	Coefficiente de difusión efectivo, $cm^2 s^{-1}$.
D_s	Coefficiente de difusión superficial, $cm s^{-1}$.
K	Constante de la isoterma de Langmuir, $L mg^{-1}$.
k	Constante de la isoterma de Freundlich, $L^{n-1} mg^{1-1/n} g^{-1}$.
k_L	Coefficiente de transporte externo de masa, $cm s^{-1}$.
k_1	Constante cinética de primer orden, s^{-1} .
k_2	Constante cinética de segundo orden, $g mg^{-1} s^{-1}$.
k_n	Constante cinética de orden n, $g^{n-1} mg^{1-n} s^{-1}$.
k'_1	Constante de cinética heterogénea de primer orden, s^{-1} .
m	Masa de adsorbente, g.
n	Constante adimensional de la isoterma de Freundlich.
P	Presión del Fluido, $kg m^{-1} s^{-2}$.

q	Capacidad de adsorción, mg g^{-1} .
q_{ma}	Capacidad de adsorción en macroporos, mg g^{-1} .
q_{mi}	Capacidad de adsorción en microporos, mg g^{-1} .
q_e	Capacidad de adsorción en equilibrio, mg g^{-1} .
q_m	Máxima capacidad de adsorción, mg g^{-1} .
R	Radio de la partícula, cm .
r	Distancia radial, cm .
S	Área externa por unidad de masa de adsorbente, $\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$.
t	Tiempo, s .
\mathbf{u}	Vector velocidad del fluido, m s^{-1} .
V	Volumen de la solución, L .
β	Constante adimensional de la isoterma de Prausnitz-Radque.
ε_p	Fracción hueca de la partícula.
ε_{ma}	Fracción de macroporos en la partícula.
μ	Viscosidad dinámica del fluido, $\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$.
μ_T	Viscosidad turbulenta, $\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$.
ρ	Densidad del fluido, kg m^{-3} .
ρ_p	Densidad de la partícula, g cm^{-3} .

RESUMEN

El presente trabajo tuvo por objeto la implementación de un modelo matemático para el estudio de la cinética de adsorción fenol en tela de carbón activado. Un fuerte enfoque se realizó al estudio de la hidrodinámica a diferentes velocidades de agitación de un reactor de canastillas giratorias entre 30 y 200 RPM. Esto se estudió en geometrías 2D y 3D en COMSOL Multiphysics. Debido a que la velocidad radial es la que domina los efectos hidrodinámicos en el reactor, se realizó el acoplamiento multifísico en la geometría 2D. El estudio de la velocidad de adsorción se realizó mediante cuatro modelos para hacer una comparación entre estos. El modelo cinético de Pseudo-Primero Orden tuvo un buen ajuste a los datos experimentales presentando valores de R^2 cercanos a la unidad. El Modelo de Transporte Externo de Masa ajustó sólo los datos obtenidos a velocidades de agitación superiores a las 100 RPM, mientras que a velocidades inferiores el desajuste de los datos fue evidente. Mediante el Modelo de Difusión en el Volumen de Poro se evidenció que en el sistema Fenol-Carbón Activado no existen efectos difusionales a 100 RPM. Finalmente, el Modelo Convectivo-Difusivo desarrollado en este trabajo, interpretó satisfactoriamente los datos experimentales a diferentes velocidades de agitación. Los resultados demuestran que la suposición de mezcla perfecta es razonable para 100 RPM y superiores. Los fluxes mayores de masa se dan en las zonas cercanas a la adsorción.

Palabras clave: adsorción, difusión, convección, hidrodinámica.

ABSTRACT

The objective of this work was to implement a mathematical model for the study of phenol adsorption kinetics in activated carbon cloth. A strong approach was made to the study of hydrodynamics at different agitation speeds of a rotating basket reactor between 30 and 200 RPM. This was studied in 2D and 3D geometries at COMSOL Multiphysics. Because the radial velocity is the one that dominates the hydrodynamic effects in the reactor, multiphysical coupling was performed in 2D geometry. The study of the adsorption rate was carried out using four models to make a comparison between them. The Pseudo-First Order kinetic model had a good fit to the experimental data, presenting R² values close to unity. The External Mass Transport Model only adjusts the data at stirring speeds above 100 RPM, while at lower speeds the data mismatch is evident. Through the Pore Volume Diffusion Model it is evident in the Phenol-Activated Carbon system there are no diffusional effects at 100 RPM. Finally, the Convective-Diffusive Model developed in this work, satisfactorily interpreted the experimental data at different stirring speeds. The exact results make the perfect blend assumption reasonable for 100 RPM and above. The greatest mass flows occur in the areas close to adsorption.

Key words: adsorption, diffusion, convection, hydrodynamics.

CAPITULO 1. INTRODUCCION

El agua un elemento esencial para la vida, que ocupa cerca de tres cuartas partes de la superficie del planeta y sin embargo, solo aproximadamente el 3 % es agua dulce apta para consumo humano, animal y vegetal. De ese 3 % más del 95% se encuentra en los casquetes polares y un pequeño porcentaje al alcance del ser humano. No obstante, hoy por hoy una gran cantidad de esa agua ha sido contaminada. Es por esta razón que en los últimos años se han desarrollado diversas técnicas y tecnologías para la eliminación total o parcial de contaminantes del agua. Una de esas técnicas es la adsorción la cual es un fenómeno superficial donde una molécula de contaminante se adhiere a la superficie de un material solido poroso dejando limpio n efluente de agua. Como materiales adsorbentes se han propuesto un sin fin de estos ya sea de origen orgánico o inorgánico. Industrialmente la adsorción se lleva a cabo en columnas empacadas con materiales adsorbentes por donde se hace pasar un efluente de agua contaminado para obtenerla limpia. Para el diseño de estos equipos industriales es necesario estudiar; el equilibrio de adsorción, la velocidad de adsorción, y la adsorción en régimen dinámico. De estos tres, la velocidad de adsorción tiene gran relevancia ya que está estrechamente relacionada con el dimensionamiento de los equipos.

En el proceso de adsorción, existen diferentes etapas de transporte de materia. A lo largo de los años se han propuesto diferentes modelos matemáticos que buscan interpretar de la mejor manera posible los datos experimentales de la velocidad de adsorción de un soluto sobre un material adsorbente, basándose en una o más etapas del proceso de adsorción. En la literatura se han reportado algunas de estas etapas; el transporte de soluto del seno de la solución a la superficie del adsorbente, la difusión intraparticular, la adsorción

en un sitio activo del adsorbente a estas tres se suma la difusión del soluto en la solución. En la literatura podemos encontrar los modelos cinéticos de Orden n todos ellos se basan en una sola etapa del proceso de adsorción; la adsorción en un sitio activo, y la asemejan a una reacción química de orden n y desprecia las otras tres etapas, aunque los modelos cinéticos interpretan de buena forma casi todos los datos de velocidad de adsorción, no sirven para predecir capacidades de adsorción debido a que sus parámetros de ajuste carecen de significado físico. Los modelos de tipo difusional en cambio si consideran las tres primeras etapas del proceso de adsorción, sin embargo, se ven limitados por las condiciones de operación ya que solo se pueden emplear si el seno de la solución donde se encuentra el soluto son homogéneas. Ahora bien, hasta la fecha no existe un modelo matemático que considere las cuatro etapas de transporte de materia en el proceso de adsorción y por lo tanto todas las resistencias a la transferencia de masa, y más aún que el modelo se pueda aplicar a distintas condiciones de operación ya sean homogéneas o heterogéneas.

Por lo tanto, en este trabajo se propone y desarrolla un modelo matemático que busca interpretar la velocidad de adsorción de Fenol sobre Fibra de Carbón Activado (FCA), sin embargo, se pueda aplicar a cualquier sistema (adsorbente- adsorbato) y por lo tanto considere la mayor cantidad de resistencias a la transferencia de masa y se pueda aplicar a diferentes condiciones de operación, tanto homogéneas como heterogéneas.

CAPITULO 2. MARCO TEORICO

En los últimos años el tratamiento de aguas ha cobrado gran importancia debido a todas las fuentes de contaminación que existen actualmente, ya sea de origen natural o antropogénico, la contaminación del agua es un problema serio que debe atenderse. Por esta razón, se han propuesto una gran cantidad de métodos cuyo objetivo es tratar el agua contaminada para que esta sea apta para uso agrícola, industrial y para labores domésticas e incluso para consumo humano y animal [1]. Cualquier método empleado en el tratamiento de aguas, siempre se realiza en etapas, de las cuales se generalizan 3; el tratamiento primario, tiene por objetivo eliminar de un efluente de agua residual todos los sólidos suspendidos dentro del mismo; dentro del cual se encuentran etapas tales como: la sedimentación, floculación, desbaste, filtración, entre otras [2]. El tratamiento secundario es de origen biológico y su objetivo es eliminar la materia orgánica biodegradable ya sea soluble o coloidal que se encuentra en el efluente de agua, para ello se utilizan microorganismos – generalmente bacterias- que emplean su capacidad metabólica para degradar la materia orgánica. Aquí se emplean etapas como: fangos activos, biodigestores, biomasa soportada, entre otras [3]. El tratamiento terciario, determina que uso se le dará al agua tratada, su objetivo principal es eliminar total o parcialmente los contaminantes disueltos que se encuentran en el efluente de agua, estos contaminantes pueden ser orgánicos (colorantes [4], fármacos [5], productos de higiene personal [6], etc.) o inorgánicos (metales pesados [7], algunos fertilizantes y pesticidas [8], etc.) para ellos se emplean técnicas como la cloración, los procesos avanzados de oxidación, la filtración por membranas selectivas, técnicas electroquímicas, y la adsorción. Cada una de estas técnicas cumple con un objetivo específico y presenta ventajas y desventajas sobre las demás.[2, 3]

2.1 Adsorción

Hoy por hoy, la técnica más convencional y más fácil de emplear en tratamientos terciarios de agua residual es la adsorción, la cual se define como “la acumulación preferencial de un soluto sobre la superficie de un sólido, llamado adsorbente”[9], cuando el soluto se ha depositado sobre el adsorbente se le denomina adsorbato. Esta técnica se basa en que las moléculas del contaminante presenten cierta atracción física o química a adherirse a las moléculas que se encuentran en la superficie de un material sólido.[10]

Existen dos tipos de adsorción dependiendo de la naturaleza con que son atraídas unas moléculas con otras. Primeramente, la quimisorción, que como su nombre lo indica se encuentran presentes enlaces de naturaleza química, es un proceso irreversible lo que indica que una vez que las moléculas de cierto soluto se han unido a la superficie del material adsorbente estas ya no pueden separarse. El otro tipo de adsorción se debe a fuerzas de enlace más débiles y se le conoce como fisorción en ella se encuentran presentes fuerzas de interacción física como del tipo Van der Waals, lo que provoca que sea un proceso reversible donde las moléculas unidas a la superficie del material adsorbente puedan separarse de éste, permitiendo así su reutilización, y de esta manera se aumenta la vida útil del material adsorbente. Además, también puede suceder que los dos procesos, tanto la quimisorción, como la fisorción se den al mismo tiempo sobre un material adsorbente, y si le agregamos otro proceso conocido como precipitación, al conjunto de los tres recibe el nombre de sorción [10].

2.2 Factores que afectan la adsorción

- Propiedades de textura del adsorbente: en adsorción se busca que la mayoría de las moléculas contaminantes se acumulen en la superficie del adsorbente es muy importante que el material sólido tenga una gran área específica, gracias a ella un mayor número de moléculas de adsorbato pueden ser eliminadas del agua, además, que cuente con una buena distribución de poros ya sea microporos (< 2 nm), mesoporos ($2 \text{ nm} \leq 50 \text{ nm}$) y macroporos (>100 nm) [10].
- Naturaleza del soluto y Solvente: si el solvente tiene afinidad por el adsorbente, puede surgir adsorción competitiva entre el soluto y el solvente, disminuyendo la capacidad de adsorción para el adsorbato o soluto [11].
- pH de la solución: afecta directamente las interacciones entre los grupos funcionales presentes en la superficie del adsorbente y los iones disueltos en la solución. Además, el soluto puede formar diversas especies en solución acuosa, lo que también depende del pH debido a la formación de complejos [9].
- Temperatura: esta influye en la adsorción ya que el equilibrio se presenta cuando el potencial químico del soluto adsorbido es igual al potencial químico del soluto en solución acuosa y las interacciones entre soluto-superficie dependen de la temperatura. Aun así, estudios del efecto de la temperatura han probado que dependiendo del sistema adsorbente- adsorbato, la temperatura puede favorecer, desfavorecer, o no afectar el equilibrio de adsorción. [11]

2.3 Isotermas de Adsorción

Para el estudio de la capacidad de adsorción de un material se utilizan las llamadas isotermas de adsorción, las cuales se definen como la relación matemática entre la masa del soluto adsorbido por unidad de masa del adsorbente y la concentración del soluto en la solución cuando se ha alcanzado el equilibrio a temperatura constante. Los modelos de isotermas más empleados en sistemas líquido-sólido son: Langmuir, Freundlich y Prausnitz-Radke.[12]

2.3.1 Isoterma de Adsorción de Langmuir

La isoterma de Langmuir se desarrolló teóricamente y su principal suposición es que la adsorción se lleva a cabo únicamente en sitios específicos de la superficie adsorbente. La expresión matemática de dicha isoterma es [13]:

$$q = \frac{q_m K C_{Ae}}{1 + K C_{Ae}} \quad (2.1)$$

2.3.2 Isoterma de Adsorción de Freundlich

La isoterma de Freundlich es un modelo empírico el cual se basa en que la superficie del adsorbente es heterogénea, o sea tiene diferentes tipos de sitios activos y por tanto la adsorción se lleva a cabo de manera exponencial. Se expresa matemáticamente mediante la siguiente ecuación [14]:

$$q = k C_{Ae}^{1/n} \quad (2.2)$$

2.3.3 Isoterma de Adsorción de Prausnitz-Radke

La isoterma de Prausnitz-Radke es un modelo que se ha propuesto para interpretar las isotermas de adsorción de varios compuestos orgánicos en solución acuosa sobre carbón activado granular, esta isoterma tiene las características de las isotermas de Langmuir, Freundlich debido a sus tres parámetros de ajuste. La ecuación matemática es [15]:

$$q = \frac{aC_{Ae}^\beta}{1 + bC_{Ae}^\beta} \quad (2.3)$$

2.4 Adsorbentes de Carbón

En los últimos años se han desarrollado diferentes materiales adsorbentes a partir de del carbón mediante diferentes métodos de síntesis, en base al uso que tendrán. El carbón activado ha sido durante años un adsorbente de compuestos orgánicos por excelencia, sin embargo, con el aumento de este tipo de compuestos, se han probado nuevos materiales para eliminar de una forma más eficiente todo tipo de compuestos orgánicos, entre los cuales podemos encontrar: fibras de carbón activado, óxido grafítico, carbón mesoporoso entre otros.

2.4.1 Carbón activado

El carbón activado se produce mediante métodos físicos o químicos, a partir de cualquier material carbonoso. El método físico consiste en dos etapas en la primera llamada carbonización se lleva a cabo una reacción de pirolisis en la que mediante altas temperaturas (600-900 °C) y una atmósfera inerte el material precursor se carboniza, la segunda etapa consiste en la activación del material carbonizado mediante un gas oxidante (vapor de agua, dióxido de carbono u oxígeno) en esta etapa se crea la porosidad del carbón activado mediante reacciones del oxidante con los átomos de carbón que producen monóxido de carbono [16].

Por otra parte, los métodos químicos consisten en la impregnación del material precursor con un agente químico (hidróxido de potasio, ácido fosfórico o cloruro de zinc) para su posterior carbonización a temperaturas en un rango de 500 a 800 °C, el agente químico se encarga de deshidratar y degradar el material carbonoso generando así la estructura porosa del carbón activado [17].

Algunas de las características principales del carbón activado son: su gran área superficial la cual puede alcanzar hasta los 3,000 m²/g de material [16]. La distribución de poros que cubre los tres tipos de poros que existen: macroporos, mesoporos, microporos, o dependiendo del material precursor y el agente ativante se puede tener solo un tipo de poro en su mayoría. La química de superficie del carbón activado depende principalmente de las condiciones de síntesis y del material precursor y de ella dependerá el tipo de interacciones que este tendrá con el adsorbato. La talla o tamaño de partícula, esta dependerá principalmente del uso que se le dará al carbón activado y se miden médiante el sistema ingles de mallas dependiendo del número de estas se obtiene carbón activado granular, carbón activado en polvo, o carbón activado pulverizado.

2.4.2 Fibras de carbón activado (FCA)

Las fibras de carbón activado (FCA) se obtienen por métodos de síntesis muy similares a los del carbón activado. Sus principales ventajas sobre carbón activado son: que sus diámetros son muy pequeños y así aumenta considerablemente la velocidad de difusión intra-fibra y se logran velocidades de adsorción y desorción mucho más rápidas, además poseen una excelente capacidad de adsorción a bajas concentraciones a diferencia del carbono activado incluso pulverizado, otra ventaja es que la distancia entre fibra y fibra se

puede controlar seleccionando el material textil precursor y esto le permite ser empacada en adsorbedores de lecho fijo sin tener caídas de presión considerables.[11]

La FCA se puede obtener de diferentes materiales precursores, comercialmente se obtiene de diversos materiales poliméricos de rayón, acrílico, poliacrilonitrilo las cuales son tratadas previamente a su carbonización y activación, para finalmente obtener FCA tipo tela o tipo fieltro, la diferencia principal entre un tipo y otro radica en el acomodo de las fibras [18].

La FCA presenta principalmente microporosidad lo que le permite tener áreas superficiales de hasta 3,100 m²/g y una distribución de tamaño de poros estrechos [19]. Además, debido a que es un material carbonoso funcionalizado presenta principalmente sitios ácidos carboxílicos lactónicos y fenólicos, lo que la hace un excelente adsorbente de moléculas orgánicas pequeñas [18].

2.5 Velocidad de adsorción

El estudio de la velocidad de adsorción es indispensable para poder determinar los mecanismos de transporte de masa y los parámetros que representan a dichos mecanismos. Los parámetros que rigen dichos mecanismos de transporte son el coeficiente de transporte externo de masa en la fase líquida y el coeficiente de difusión efectiva dentro de los poros del adsorbente. La velocidad global de adsorción del soluto en la solución hasta los sitios activos del adsorbente fue estudiada por Leyva Ramos y Geankoplis quienes proponen un modelo que consta de tres etapas. [20]

Transporte externo de masa: en esta parte se considera que el adsorbato es transportado desde el seno de la solución acuosa hasta la superficie externa del adsorbente.

Transporte intraparticular: esta etapa considera el proceso de transporte del soluto desde la superficie del adsorbente hasta sus sitios activos. Dicho transporte se puede dar en dos mecanismos; la difusión del soluto a través del volumen del poro, y la difusión superficial. Estos mecanismos pueden ocurrir de manera individual o de manera combinada.

Adsorción sobre el sitio activo: una vez que el adsorbato se ha difundido dentro del material adsorbente se lleva a cabo finalmente la adsorción sobre los sitios activos del material.

2.5.1 Modelos cinéticos

Se han desarrollado diferentes modelos cinéticos que permiten interpretar la adsorción de un contaminante sobre la superficie de un adsorbente, estos modelos se basan en la suposición de que la velocidad global de adsorción es controlada por la velocidad de adsorción sobre el sitio activo y que las etapas de transporte externo de masa y transporte intraparticular son muy rápidas en comparación con la adsorción sobre el sitio activo. Además, se considera que la adsorción ocurre por un mecanismo similar al de una reacción química, y por lo tanto, se puede representar de la misma forma que una reacción química [9].

Al realizar un balance global de masa del soluto A en la solución y en el adsorbente se obtiene la ecuación:

$$V \frac{dC_A}{dt} = -m \frac{dq}{dt} \quad (2.4)$$

El primer término de la ecuación (2.4) representa la velocidad de decaimiento de la concentración en el seno de la solución, mientras el segundo término representa la cantidad de soluto adsorbido sobre el adsorbente.

Si suponemos que la concentración de adsorbato es homogénea dentro de la partícula y se desprecia el transporte intraparticular y el transporte externo de masa debido a que se consideran que son muy rápidos. Se puede integrar la ecuación (2.4) tomando como condiciones iniciales que a un tiempo $t=0$, $q=0$ y $C_A=C_{A0}$. Obteniendo así la siguiente expresión:

$$q = \frac{V}{m} (C_A - C_{A0}) \quad (2.5)$$

2.5.1.1 Modelo Cinético de Primer Orden

La velocidad de adsorción se puede expresar mediante un modelo de primer orden [4].

$$\frac{dq}{dt} = k_1 (q_e - q) \quad (2.6)$$

Si se toman las condiciones iniciales en tiempo $t=0$, $q=0$ la ecuación que se obtiene es:

$$\ln \left(\frac{q_e}{q_e - q} \right) = k_1 t \quad (2.7)$$

Al despejar q la ecuación se expresa:

$$q = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (2.8)$$

Al sustituir la ecuación (2.8) en la ecuación (2.5) se obtiene:

$$C_A = C_{A0} - \frac{m}{V} q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (2.9)$$

Al combinar la ecuación (2.9) y la ecuación (2.4) evaluada en el equilibrio se obtiene la expresión matemática que representa la caída de la concentración del soluto A dentro de la solución con respecto del tiempo.

$$C_A = C_{Ae} + (C_{A0} - C_{Ae}) e^{-k_1 t} \quad (2.10)$$

2.5.1.2 Modelo Cinético de Segundo Orden

La expresión que rige la velocidad de adsorción de segundo orden es:

$$\frac{dq}{dt} = k_2 (q_e - q)^2 \quad (2.11)$$

A partir de esta expresión, se sigue un procedimiento similar al del modelo cinético de primer orden, para obtener la expresión de caída de concentración del soluto A en la solución con respecto del tiempo.

$$C_A = C_{A0} - \left(\frac{m}{V}\right) \frac{k_2 \left[\left(\frac{V}{m}\right) (C_{A0} - C_{Ae}) \right]^2 t}{1 + k_2 \left[\left(\frac{V}{m}\right) (C_{A0} - C_{Ae}) \right] t} \quad (2.12)$$

2.5.1.3 Modelo Cinético de Orden n

La expresión que rige la velocidad de adsorción de orden n es:

$$\frac{dq}{dt} = k_n (q_e - q)^n \quad (2.13)$$

La ecuación que describe la caída de concentración con respecto del tiempo es:

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_n \left(\frac{V}{m} \right)^{n-1} (C_A - C_{Ae})^n \quad (2.14)$$

2.5.2 Modelos difusionales

2.5.2.1 Modelo General de Difusión

El modelo general de difusión considera tres de las cuatro etapas que conforman el proceso de adsorción, a diferencia de los modelos cinéticos que solo consideran la adsorción en el sitio activo del adsorbente como etapa controlante del proceso. Las etapas que este modelo considera son: transporte externo, transporte intraparticular y adsorción en el sitio activo.

Ahora bien, el sistema que se modelará consiste en un reactor de lote el cual contiene un volumen (V) de solución donde está presente el soluto A, dentro del mismo reactor se encuentra en canastillas cierta masa (m) de adsorbente. Tanto el volumen de la solución como la masa de adsorbente permanecen constantes durante todo el proceso. La concentración inicial de la solución es conocida y es C_{A0} , además se considera que el transporte de masa de soluto A se lleva a cabo de la solución a la masa del sólido y es mediante los tres procesos antes mencionados.

Al realizar un balance de masa en la solución, para determinar la caída de concentración de soluto A (C_A) en la solución, como función del tiempo (t) se obtiene una ecuación diferencial ordinaria siguiente:

$$V \frac{dC_A}{dt} = -mSk_L (C_A - C_{Ar}|_{r=R}) \quad (2.15)$$

La ecuación (2.15) se resuelve con la condición inicial siguiente:

$$t=0 ; C_A = C_{A0} \quad (2.16)$$

A continuación se realiza el balance de masa del soluto A dentro de la partícula esférica. Para lo cual se toma en consideración que el transporte de masa hasta el sitio activo donde se absorberá el soluto A, se lleva a cabo por dos procesos: difusión a través del volumen del poro y difusión superficial. Así se obtiene la ecuación diferencial parcial siguiente.

$$\varepsilon_p \frac{\partial C_{Ar}}{\partial r} + \rho_p \frac{\partial q}{\partial r} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \left(D_{ep} \frac{\partial C_{Ar}}{\partial r} + D_s \rho_p \frac{\partial q}{\partial r} \right) \right] \quad (2.17)$$

La ecuación (2.17) se puede resolver con la condición inicial y las condiciones de frontera siguientes:

$$t=0 ; C_{Ar}=0 \quad (2.18)$$

$$C_{Ar}|_{r=0} = 0 \quad (2.19)$$

$$D_{ep} \frac{\partial C_{Ar}}{\partial r} \Big|_{r=R} + D_s \rho_p \frac{\partial q}{\partial r} = k_L (C_A - C_{Ar}|_{r=R}) \quad (2.20)$$

El lado izquierdo de la ecuación (2.17) indica que el soluto a se acumula dentro del volumen del poro y además en la superficie del poro. Mientras el lado derecho de la ecuación representa en transporte de masa difusivo en la superficie y a través del volumen del poro.

Cuando se considera que la velocidad de adsorción sobre el sitio activo es instantánea, entonces existe un equilibrio entre la concentración del soluto A dentro del poro y la masa del soluto A adsorbido en la masa de adsorbente, este equilibrio se representa por una isoterma de adsorción y se puede expresar como una función que depende de C_{Ar} .

$$q=f(C_{Ar}) \tag{2.21}$$

2.5.2.2 Modelo de Difusión en la Superficie del Poro (MDS)

Este modelo se deriva del modelo general de difusión, considerando que la difusión de soluto dentro de la partícula se debe únicamente a la difusión en la superficie del poro y por lo tanto no existe difusión en el volumen del poro ($Dep=0$). Realizando un balance de masa sobre un elemento diferencial esférico considerando exclusivamente la difusión en dirección radial se obtiene la ecuación diferencial parcial siguiente.

$$\varepsilon_p \frac{\partial C_{Ar}}{\partial t} + \rho_p \frac{\partial q}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \left(D_s \rho_p \frac{\partial q}{\partial r} \right) \right] \tag{2.22}$$

La ecuación (2.22) se resuelve con la condición inicial y las condiciones frontera siguientes.

$$C_{Ar}=0; \quad t=0; \quad 0 \leq r \leq R \tag{2.23}$$

$$\left. \frac{\partial C_{Ar}}{\partial t} \right|_{r=0} = 0 \tag{2.24}$$

$$D_s \rho_p \frac{\partial q}{\partial r} = k_L (C_A - C_{Ar}|_{r=R}) \quad (2.25)$$

2.5.2.3 Modelo de Difusión en el Volumen del Poro (MDV)

Al igual que el MDS, el MDV también se deriva del modelo general de difusión, sin embargo, este modelo considera que la difusión del soluto se da únicamente en el volumen del poro del adsorbente, y que la difusión en la superficie del poro es despreciable, aun así este modelo si considera el transporte externo de masa, como una de las resistencias importantes a considerar dentro del proceso de adsorción.

Realizando un balance de masa sobre un elemento diferencial esférico considerando exclusivamente la difusión en dirección radial se obtiene la ecuación diferencial parcial siguiente.

$$\varepsilon_p \frac{\partial C_{Ar}}{\partial t} + \rho_p \frac{\partial q}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 D_{ep} \frac{\partial C_{Ar}}{\partial r} \right] \quad (2.26)$$

La Ecuación (2.28) se resuelve tomando en cuenta la condición inicial y las condiciones de frontera siguientes.

$$t=0, C_{Ar}=0, 0 \leq r \leq R \quad (2.27)$$

$$\frac{\partial C_{Ar}}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0 \quad (2.28)$$

$$D_{ep} \frac{\partial C_{Ar}}{\partial r} \Big|_{r=R} = k_L (C_A - C_{Ar}|_{r=R}) \quad (2.29)$$

2.5.2.4 Modelo de Difusión en Poro Ramificado (MDPR)

Este modelo se desarrolló asumiendo que la estructura del sólido poroso está compuesta por macroporos y microporos. Además, considera que la difusión en los macroporos es muy rápida, mientras que la difusión en los microporos es más lenta, por efectos de difusión restringida. Dichos efectos ocurren cuando el tamaño de la molécula de soluto es similar al diámetro de los microporos del adsorbente.

Si se considera una geometría esférica y además que la difusión es tipo Fick y únicamente existe difusión en el volumen del poro y no en la superficie de este, el modelo se expresa en las siguientes ecuaciones.

$$\varepsilon_{ma} \frac{\partial C_{Ar}^{ma}}{\partial t} + \rho_p f \frac{\partial q_{ma}}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 D_{em} \frac{\partial C_{Ar}^{ma}}{\partial r} \right) - \rho_p K_C [(1-f) q_T (C_{Ar}^{ma}) - q_{mi}] \quad (2.30)$$

$$C_{Ar}^{ma} = 0; \quad t=0 \quad (2.31)$$

$$\frac{\partial C_{Ar}^{ma}}{\partial r} = 0; \quad r=0 \quad (2.32)$$

$$D_{em} \frac{\partial C_{Ar}^{ma}}{\partial r} \Big|_{r=R} = k_L (C_A - C_{Ar}^{ma} \Big|_{r=R}) \quad (2.33)$$

$$\frac{dq_{mi}}{dt} = K_C [(1-f) q_T (C_{Ar}^{ma}) - q_{mi}] \quad (2.34)$$

$$t = 0; \quad q_{mi} = 0 \quad (2.35)$$

El flux de masa entre los macroporos y los microporos se considera mediante una fuerza impulsora lineal representada por la constante de velocidad K_C . Mientras que la

relación de masa de soluto adsorbida en los microporos se representa mediante $1 - f$, es decir, $1 - f$ es la fracción peso de soluto adsorbido los microporos del adsorbente.

2.5.3 Modelo de Transporte Externo (MTE)

El modelo de transporte externo de masa (MTE) se deriva del modelo general de difusión considerando que la difusión intraparticular es instantánea y que el transporte externo de masa el mecanismo que gobierna la velocidad de adsorción.

Para una geometría esférica, el transporte de masa se representa por las ecuaciones siguientes:

$$\frac{m\varepsilon_p}{\rho_p} \frac{dC_{Ar}}{dt} + m \frac{dq}{dt} = mSk_L (C_A - C_{Ar} |_{r=R}) \quad (2.36)$$

$$t=0, \quad C_{Ar}=q=0 \quad (2.37)$$

La ecuación (2.36) representa el balance de materia en el seno de la solución. El primer término del lado izquierdo de la Ecuación (2.36) indica que el soluto se acumula en los espacios huecos del adsorbente, y el segundo término implica que el soluto es adsorbido sobre el adsorbente. Mientras el lado derecho de la ecuación corresponde a la velocidad del transporte externo de masa.

Cada uno de los modelos antes presentado se basan en una o más etapas del proceso de adsorción, en este trabajo se realizó la comparación entre el modelo cinético de primer orden, el modelo de difusión en el volumen de poro y el modelo de transporte externo de masa los cuales consideran la adsorción en el sitio activo, difusión intraparticular y transporte externo de masa como la resistencia dominante a la transferencia de masa respectivamente

cada uno de estos modelos se compara con el modelo propuesto en este trabajo el cual busca involucrar la mayor cantidad de resistencias a la transferencia de masa posibles, desde los efectos convectivos entre el soluto y el solvente, hasta la adsorción del adsorbato en el sitio activo del adsorbente. El modelo propuesto se basa en los principios básicos de fenómenos de transporte de momentum y materia. Su desarrollo y características se discuten en el capítulo tres.

CAPITULO 3. EFECTO DE LA HIDRODINÁMICA SOBRE LA PREDICCIÓN DE LA VELOCIDAD GLOBAL DE ADSORCIÓN DE FENOL SOBRE TELA DE CARBÓN ACTIVADO

3.1 Introducción

La adsorción se define como la acumulación de un soluto sobre la superficie de un sólido denominado adsorbente [10]. Este proceso ha sido extensamente aplicado para abatir la contaminación de diversos agentes tóxicos en el agua como: colorantes [21], pesticidas [22], metales pesados [23] y contaminantes emergentes [5, 24]. Para lograr lo anterior, se han empleado adsorbentes tradicionales como: carbón activado [8], alúmina activada [25], zeolitas [26] y arcillas [27]. Adicionalmente, se han sintetizado adsorbentes novedosos como: nanobentonitas [28], aerogeles de carbono [29], nanomateriales [7], microplásticos [30], entre muchos otros.

Para el diseño de adsorbedores de lecho fijo es necesario investigar las tres etapas siguientes: (i) equilibrio de adsorción; (ii) velocidad de adsorción; y (iii) adsorción en régimen dinámico. La primera etapa tiene como objetivo determinar el mecanismo de adsorción, y con este fin se caracteriza la química superficial y la textura de los adsorbentes y se realizan experimentos bajo diferentes condiciones de temperatura, pH de la solución y fuerza iónica. En la segunda etapa, el objetivo primordial es encontrar el tiempo en el que se logra el equilibrio de adsorción e identificar las resistencias a la transferencia de masa que controlan el proceso de adsorción. Finalmente, la tercera etapa determina el tiempo de operación de la columna en función del flujo volumétrico, concentración inicial del influente y de la masa del adsorbente.

De las tres etapas anteriores, el estudio de la velocidad de adsorción cobra mayor interés, ya que determina el dimensionamiento de los adsorbedores de lecho fijo, esto se debe a que si la velocidad de adsorción es lenta y el material adsorbente posee una elevada capacidad de adsorción será necesario una columna de gran tamaño para brindarle el tiempo de residencia adecuado. O bien, si la velocidad de adsorción es muy rápida pero el adsorbente posee una baja capacidad de adsorción se necesitarán grandes cantidades de adsorbente. Por consiguiente es necesario que exista una relación adecuada entre la capacidad de adsorción y la velocidad de adsorción.

En la literatura se han propuesto diversos modelos matemáticos para interpretar la velocidad de adsorción. Estos modelos están basados en algunas de las tres etapas de transporte de masa presentes en el proceso (transporte externo de masa, difusión intraparticular o adsorción sobre el sitio activo). Cada una de estas etapas representa una resistencia a la transferencia de masa, y por lo tanto, al ser un proceso de etapas en serie la etapa más lenta controlará la velocidad de adsorción [31]. Los modelos cinéticos consideran que la velocidad global de adsorción es controlada por la adsorción sobre el sitio activo y se desprecia la difusión intraparticular y el transporte externo de masa. Además, se considera que esta etapa se puede representar como una velocidad de reacción. Los modelos cinéticos más utilizados son el modelo cinético de primer orden (ecuación de Lagergren), modelo cinético de segundo orden, modelo de Elovich y el modelo de Avrami [31]. La aplicación de estos modelos es una práctica común en la literatura debido a su fácil implementación y que en la mayoría de los casos interpretan adecuadamente los datos experimentales. Sin embargo, su principal desventaja radica en la falta de significado físico de sus constantes y que éstas varían indistintamente con las condiciones de operación [31]. A diferencia de los modelos

cinéticos, los modelos difusionales se obtienen a partir de balances de materia y relaciones termodinámicas (isoterma de adsorción), por lo tanto, los parámetros de transporte de masa pueden ser correlacionados con sentido físico con las variables de operación.

La aplicación de modelos difusionales se ha realizado extensamente en la literatura con el fin de caracterizar sistemas adsorbato-adsorbente a escala de laboratorio o ingenieril. Por dar algunos ejemplos, Leyva-Ramos et al. [9] estudiaron la cinética de adsorción de flúor sobre carbonizado de hueso utilizando un modelo difusional basado en la difusión en el volumen de poro para interpretar los datos experimentales a diferente velocidad de agitación y masas adsorbidas en el equilibrio. Los resultados revelaron que el modelo difusional interpretó adecuadamente los datos experimentales obteniéndose coeficientes de difusión efectivos entre 2.73×10^{-6} y 3.71×10^{-6} cm²/s. A partir de estos valores encontraron un factor de tortuosidad promedio de 2.1 para el carbonizado de hueso, independientemente de las condiciones de operación empleadas. Ocampo-Pérez et al. [32] investigaron la velocidad de adsorción de piridina sobre carbón activado granular a diferente temperatura, velocidad de agitación y masa adsorbida en el equilibrio mediante un modelo difusional basado en la difusión superficial. Se reportó que el coeficiente de difusión superficial aumentó con la temperatura y la masa de piridina adsorbida en el equilibrio de manera exponencial, pero permaneció constante variando el diámetro de la partícula. La difusión de metronidazol sobre carbón activado granular a concentraciones iniciales bajas y elevadas fue investigada por Díaz-Blancas et al. [33] donde se evidenció que la velocidad de adsorción es gobernada por la difusión superficial a cantidades adsorbidas menores a 200 mg/g, mientras que a cantidades superiores la difusión en volumen del poro cobra relevancia en tiempos cercanos al equilibrio. Yoshihiko-Matsui et al. [34], estudiaron la cinética de adsorción de Geosmina

sobre carbón activado en polvo y sobre carbón activado pulverizado, utilizando el modelo difusional de poro ramificado. Este modelo considera que la difusión intraparticular es dependiente de la distribución de tamaño de poro. Los resultados evidenciaron que la capacidad de adsorción permaneció constante independientemente del tamaño de partícula pero la velocidad de adsorción se afectó drásticamente. Adicionalmente, se evidenció que la transferencia de masa en los macroporos controló la velocidad de adsorción a medida que se disminuye el tamaño de partícula.

Aun cuando los modelos difusionales interpretan de manera más completa la física del proceso de adsorción, su desventaja radica en que no consideran los gradientes de concentración en la solución, ni los perfiles locales de velocidad que se tienen dentro del reactor debido a la agitación. Las velocidades locales impactan directamente en la dinámica de la transferencia de masa desde la solución hacia el adsorbente, por lo que influye notablemente en el coeficiente externo de transporte de masa (k_L) que se emplea en los modelos. Esta dependencia de k_L con las velocidades locales puede llevar a inconsistencias donde se reporten coeficientes dependientes de la velocidad de agitación, dificultando la extrapolación de la información a la escala de aplicación. Tal dependencia puede evitarse si se emplean velocidades de agitación elevadas para mantener homogénea la concentración del soluto en el seno de la solución, pero tal condición pudiera ser difícil de conseguir durante una aplicación industrial (por ejemplo en una columna de adsorción) donde la homogenización del soluto en el fluido no está garantizada.

Para superar los inconvenientes mencionados y, sin embargo, dentro del marco de los modelos difusionales, una alternativa es el modelado del transporte de soluto en la solución

mediante el uso de las ecuaciones de Navier-Stokes para encontrar las velocidades locales, junto con la ecuación de convección-difusión que modela el transporte de solutos.

Por consiguiente, el objetivo de este trabajo es modelar matemáticamente la velocidad de adsorción de un sistema adsorbato-adsorbente modelo (Fenol-Fibra de Carbón Activado) empleando un modelo difusional que tome en cuenta lo siguiente: i) gradientes de concentración en la solución, ii) contribución de los perfiles de velocidad en función de la velocidad de agitación, iii) difusión intraparticular basada en difusión en volumen de poro, y iv) adsorción en el sitio activo del adsorbente.

3.2 Materiales y métodos

3.2.1 Adsorbente

El adsorbente empleado en este trabajo es fibra de carbón activado (FCA) en forma de fieltro, la cual es fabricada comercialmente por la compañía Kynol, a partir de una resina fenólica denominada Novoloid, y se le denomina como ACN 211-15. Antes de utilizar la FCA se lavó varias veces con agua desionizada para eliminar impurezas y posteriormente se secó en un horno durante 24 horas a 110 °C. La caracterización química y textural de esta fibra fue realizada por Valdez-García et al. [35] reportando un área específica $S_{BET} = 1,039$ m²/g, un volumen de poro, $V_p = 0.57$ cm³/g donde el 98% de este volumen corresponde a volumen de microporos de acuerdo al método BJH, por lo tanto, la FCA es un material microporoso. El diámetro promedio de poro resulto ser, $d_p = 1.1$ nm. La densidad de sólido fue $\rho_s = 1.007$ g/cm³ y fue obtenida mediante picnometría de helio. Finalmente, mediante SEM se determinó que los filamentos de la fibra presentan diámetros de 10 μ m aproximadamente. El área superficial externa S , la densidad de la partícula ρ_p y la fracción

hueca ε_p se determinaron mediante las Ecuaciones 3.1, 3.2, 3.3, respectivamente y se obtuvieron los siguientes valores $S= 6,250 \text{ cm}^2/\text{g}$, $\rho_p= 0.64$ y $\varepsilon_p= 0.36$.

$$S = \frac{4}{d_p \rho_p} \quad (3.1)$$

$$\rho_p = \frac{\rho_s}{1 + V_p \rho_s} \quad (3.2)$$

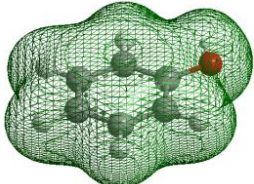
$$\varepsilon_p = \frac{V_p}{V_p + 1/\rho_s} \quad (3.3)$$

En cuanto a la caracterización química, Valdez-García et al. [35] reporta que la FCA presenta un pH del punto de carga cero de 4.5 y presenta una concentración de sitios ácidos totales de 0.64 meq/gr contra 0.3 meq/g de sitios básicos por lo que el material presenta carácter ácido.

3.2.2 Adsorbato

El fenol es un compuesto orgánico de la familia de los alcoholes se emplea principalmente en la industria de resinas fenólicas, y la elaboración de otros compuestos fenólicos. Se puede emplear también como fungicida, bactericida, antiséptico y desinfectante. El adsorbato utilizado en este trabajo fue Fenol de grado analítico proporcionado por J.T. Baker. Sus propiedades se presentan en la Tabla 3.1. El coeficiente de difusión de fenol en agua fue determinado experimentalmente por Leyva-Ramos (1981) a 25 °C siendo $D_{AB} = 8.1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Tabla 3.1 Propiedades Químicas y Físicas del Fenol.

Estructura Molecular	Formula Molecular	pK _a	Peso Molecular (g/mol)	Tamaño X, Y, Z (nm)	Coefficiente de Difusión en agua D _{AB} ×10 ⁶ (cm ² /s)
	C ₆ H ₆ O	9.86	94.11	0.675 0.706 0.296	8.1

3.2.3 Análisis de la concentración de fenol en solución acuosa

La concentración de fenol en solución acuosa se determinó por medio de espectroscopia UV-Visible. La absorbancia de una solución de fenol se midió utilizando un espectrofotómetro, marca Shimadzu, modelo UV-1800 a una longitud de onda de 269 nm. La concentración de fenol se estimó utilizando una curva de calibración (absorbancia vs concentración), la cual se preparó con seis soluciones estándar de fenol en un intervalo de 1 a 50 mg/L.

3.2.4 Adsorbedor de canastillas giratorias

Los datos experimentales de la velocidad de adsorción de fenol sobre FCA fueron obtenidos en un reactor de lote como el mostrado en la Figura 3.1. El reactor se encuentra sumergido en un baño que mantiene la temperatura constante gracias a un recirculador. El reactor consta de un matraz de vidrio de tres bocas en la parte superior y de fondo semi-plano, el cual tiene acoplado en su interior cuatro baffles de acero inoxidable equidistantes. En la boca intermedia se introduce una flecha recubierta con una capa de teflón y conectada

a un rotor para su agitación. En la parte inferior de la flecha se sustituyó el álabe por una plataforma en la que se encuentran sujetadas dos canastillas en los extremos. Las canastillas son cilíndricas, hechas de malla de acero inoxidable y cuentan con dos tapones de teflón en la parte superior e inferior. Las dimensiones características de los componentes del reactor se ilustran en la Figura 3.2.

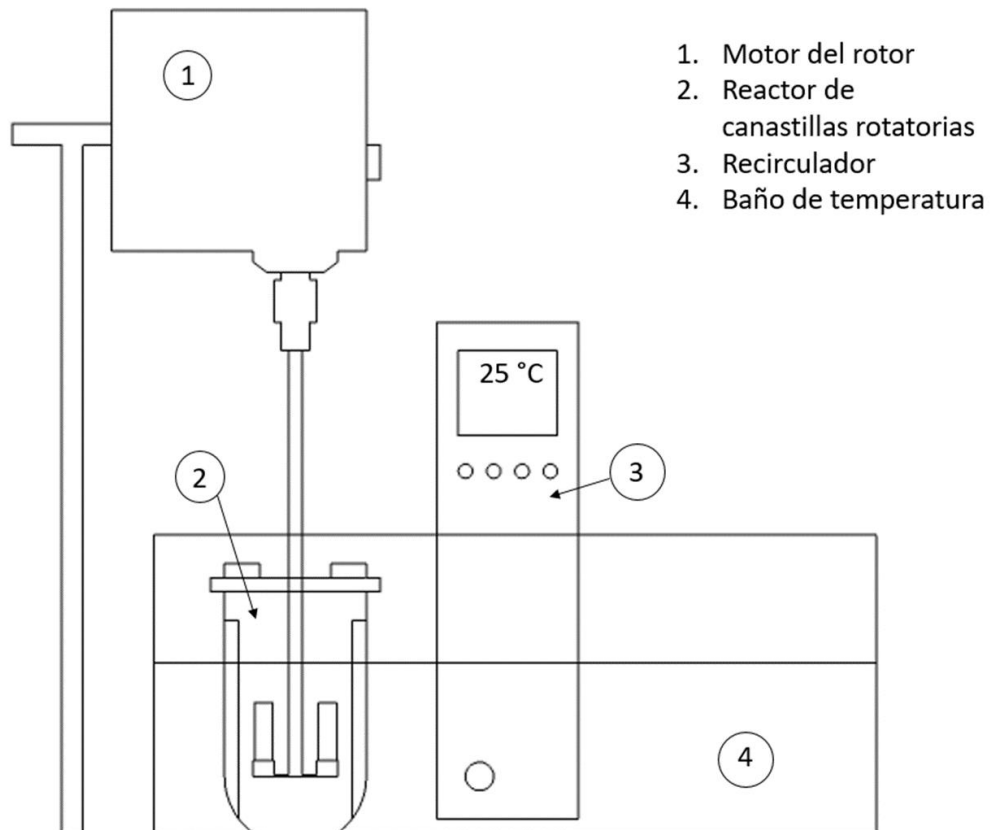


Figura 3.1 Sistema experimental para obtener las cinéticas de adsorción.

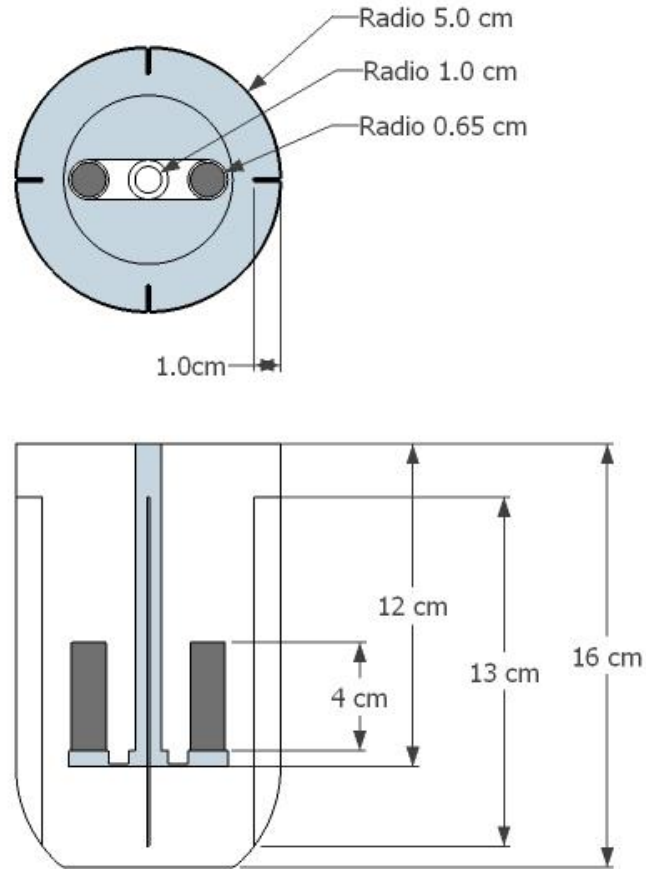


Figura 3.2 Dimensiones principales del adsorbedor de canastillas rotatorias.

3.2.5 Procedimiento para obtener las cinéticas de adsorción de fenol sobre FCA

El procedimiento para obtener las curvas de decaimiento de la concentración es el siguiente; dentro del reactor se colocó un litro de una solución de fenol de una concentración inicial conocida entre 100 a 500 mg/L; cada una de las canastillas se forró exteriormente con un trozo de FCA tal que en conjunto su masa aproximada fue de 0.7 g, posteriormente las canastillas fueron fijadas a la flecha del rotor. La flecha se acopló a un rotor de velocidad variable y, posteriormente se sumergieron dentro de la solución de fenol. El rotor se encendió inmediatamente a una velocidad determinada, la cual varió entre 30 a 200 RPM. Una alícuota

de fenol de 1 mL se retiró y se cuantificó a diversos intervalos de tiempo para obtener la curva de decaimiento de la concentración. Los datos experimentales se obtuvieron a pH de 7 y durante el experimento se mantuvo constante el pH de la solución agregando gotas de NaOH o HCL 0.01 M según fuera necesario.

La masa adsorbida de fenol en función del tiempo se estimó mediante el balance de masa dado por la ecuación (2.5). Finalmente la capacidad de adsorción, q , se graficó contra el tiempo para obtener la cinética de adsorción.

3.3 Interpretación de los datos experimentales

Los modelos que servirán para interpretar los datos experimentales son: Modelo cinético de primer orden (sección 2.5.1.1), modelo de difusión en el volumen del poro para una geometría cilíndrica (sección 2.5.2.3), modelo de transporte externo (sección 2.5.3).

3.3.1 Modelo Convectivo-Difusivo

Se trata del modelo propuesto en este trabajo, el cual pretende tomar en cuenta lo que modelos anteriores omiten, tal como la influencia directa de la hidrodinámica sobre el transporte externo de masa, así como su contribución sobre la velocidad global de adsorción. Con este fin se emplea el sistema experimental explicado en las Secciones 3.2.4 y 3.2.5. Las ecuaciones que componen el modelo se mencionan a continuación.

La hidrodinámica es gobernada por la Ecuación Navier-Stokes, la cual recibe su nombre de Claude-Louis Navier y George Gabriel Stokes quienes desarrollaron su

formulación entre 1827 y 1845 de forma independiente. Para un fluido newtoniano compresible la ecuación se escribe de la siguiente forma:

$$\underbrace{\rho \left(\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u} \right)}_{1^\circ} = \underbrace{-\nabla P}_{2^\circ} + \underbrace{\nabla \cdot \left(\mu \left[\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T \right] - \frac{2}{3} \mu \left[\nabla \cdot \mathbf{u} \right] \mathbf{I} \right)}_{3^\circ} + \underbrace{\mathbf{F}}_{4^\circ} \quad (3.4)$$

El primer término de la ecuación se refiere a las fuerzas inerciales del fluido, el segundo término a las fuerzas de presión, el tercer término a las fuerzas viscosas y el cuarto término a las fuerzas externas que actúan sobre el fluido.

La Ecuación (3.4) se resuelve considerando la condición inicial siguiente.

$$t=0, \quad \mathbf{u}=0, \quad P=P_0 \quad (3.5)$$

Mientras que las condiciones de frontera necesarias para resolver la ecuación (3.4) dependen directamente de la geometría que se empleará para su solución.

La Ecuación (3.4) siempre se resuelve en conjunto con la ecuación de continuidad expresada de la manera siguiente:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0 \quad (3.6)$$

La Ecuación (3.4) representa la conservación de momentum, mientras que la Ecuación (3.6) representa la conservación de masa, y su solución depende directamente de las propiedades físicas del fluido. Por lo tanto, para solucionar cualquier problema que involucre movimiento de fluidos es necesario acoplar ambas ecuaciones y resolverlas. Estas

ecuaciones son la base de flujo de fluidos, en conjunto pueden predecir la velocidad del fluido, así como la presión del fluido.

Para el transporte de soluto se realiza un balance de masa en la solución resultando en la siguiente ecuación.

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \nabla \cdot (-D_{AB} \nabla C_A) + \mathbf{u} \cdot \nabla C_A = 0 \quad (3.7)$$

La ecuación (3.7) se resuelve considerando la condición inicial siguiente.

$$t=0, \quad C_A = C_{A0} \quad (3.8)$$

Mientras que las condiciones de frontera dependen directamente de la geometría empleada para su solución.

Finalmente, si se asume que la adsorción de Fenol sobre FCA esta descrita por una cinética de adsorción de primer orden, la cual se representa de la manera siguiente:

$$\frac{dC_A}{dt} = k'_1 (C_A - C_{Ac}) \quad (3.9)$$

La ecuación (3.9) se resuelve con la condición inicial siguiente.

$$t=0, \quad C_A = C_{A0} \quad (3.10)$$

3.4 Solución numérica del modelo convectivo-difusivo

3.4.1 Diseño del adsorbedor en COMSOL

El adsorbedor que se muestra en la Figura 3.2 se simuló en COMSOL, utilizando una geometría 3D. Sin embargo, con el fin de hacer más práctica la solución del problema

se simplificó la geometría, sin perder los detalles relevantes de la misma. En la Figura 3.3a, se muestra la geometría final que sirve como base para todas las simulaciones realizadas en 3D.

Ahora bien, debido a que el tiempo de cómputo es relativamente largo para las geometrías 3D, se optó por realizar ciertas simulaciones en 2D, con el fin de obtener resultados más rápidos y con menor costo computacional. Dentro de los aspectos que se analizaron en 2D fueron el efecto de la malla, régimen de flujo, así como el acoplamiento multifísico, para ello se empleó una geometría 2D de la vista superior de reactor de canastillas giratorias tal como se muestra en la Figura 3.3b.

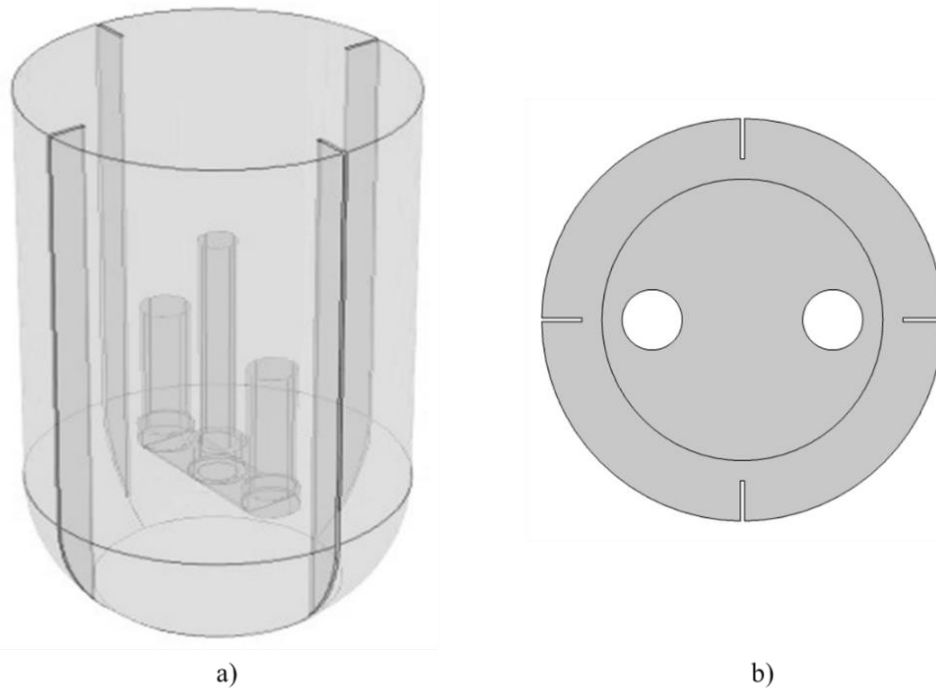


Figura 3.3 Adsorbedor de Canastillas Giratorias, a) vista isométrica 3D, b) vista superior 2D.

3.4.2 Creación de la geometría 3D

La geometría se realizó de acuerdo a las medidas reales del adsorbedor (Figura 3.2) siguiendo la siguiente secuencia de pasos:

1. Creación de un cilindro de 12 cm de altura y 5 cm de radio, en la posición [0,0,0] (Cilindro 1).
2. Creación de una esfera de 5 cm de radio, en la posición [0,0,0] (Esfera 1).
3. Creación de un bloque de 13 cm de ancho, 13 cm de largo, y 1.2 cm de alto, en la posición [-7.5,-7.5,-5] (Bloque 1).
4. Base del reactor. Utilizar la operación booleana de diferencia para eliminar el dominio del Bloque 1 y mantener y unir Esfera 1 con Cilindro 1 eliminando las fronteras interiores. (Diferencia 1).
5. Baffle 1. Creación de un bloque de ancho 1 cm, largo 0.1 cm, alto 20 cm, en la posición [4, -0.05, -5] (Bloque 2).
6. Baffle 2. Creación de un bloque de ancho 1 cm, largo 0.1 cm, alto 20 cm, en la posición [-5, -0.05, -5] (Bloque 3).
7. Baffle 3. Creación de un bloque de ancho 0.1 cm, largo 1 cm, alto 20 cm, en la posición [-0.05, 4, -5] (Bloque 4).
8. Baffle 4. Creación de un bloque de ancho 0.1 cm, largo 1 cm, alto 20 cm, en la posición [-0.05, -5, -5] (Bloque 5).
9. Creación de un cilindro de 3.5 cm de radio y 10 cm de altura en la posición [0, 0, -1] (Cilindro 2).

10. Los baffles son huecos en el dominio del fluido, por eso se utiliza la operación booleana de diferencia para su creación, eliminando los Bloques 2 a 5 y el Cilindro 2 y manteniendo Diferencia 1. (Diferencia 2).
11. Domino giratorio. Se crea un cilindro en el hueco dejado por el cilindro 2 en Diferencia 2, de 3.5 cm de radio y 10 cm de altura en la posición [0, 0, -1] (Cilindro 3).
12. Base del rotor. Creación de un bloque de ancho 1.5 cm, largo 4.5 cm, alto 1 cm, en la posición [-0.75, -2.25, 0] (Bloque 6).
13. Creación de un cilindro de 0.75 cm de radio y 1 cm de altura en la posición [0, 2.25, 0] (Cilindro 4).
14. Creación de un cilindro de 0.75 cm de radio y 1 cm de altura en la posición [0, -2.25, 0] (Cilindro 5).
15. Flecha del rotor. Creación de un cilindro de 0.5 cm de radio y 8 cm de altura en la posición [0, 0, 0] (Cilindro 6).
16. Canastilla 1. Creación de un cilindro de 0.75 cm de radio y 4 cm de altura en la posición [0, -2.25, 1] (Cilindro 7).
17. Canastilla 2. Creación de un cilindro de 0.75 cm de radio y 4 cm de altura en la posición [0, 2.25, 1] (Cilindro 8).
18. Pared giratoria. La pared giratoria en un hueco dentro del fluido. Se utiliza la operación booleana de diferencia para unir la base del rotor la flecha del rotor y las canastillas y sustraerlas del dominio giratorio creando así un hueco (Diferencia 3)
19. Finalización de la geometría. Debido a que se utilizará el módulo de maquinaria rotativa en COMSOL la geometría se debe terminar usando la función “formar un ensamble” entre el domino giratorio (Cilindro 3) y el resto de la geometría (Diferencia

2) esto se debe a que el ensamble permitirá a el dominio giratorio rotar mientras el resto de la geometría esta estática y así simular la agitación del fluido. Además, es necesario crear un “par de identidad” entre las fronteras externas del Cilindro 3 y las fronteras internas de Diferencia 2 esto con la finalidad de poder utilizar la función de continuidad de flujo en Maquinaria Rotativa para todo el dominio del fluido.

Finalmente, la geometría quedo terminada con dos dominios; Diferencia 2 (Dominio 1) y cilindro 3 (Dominio 2), los cuales conforman la geometría total del reactor de canastillas giratorias y ambos son el dominio del fluido, para el estudio hidrodinámico.

3.4.3 Creación de la geometría 2D

La geometría 2D se realizó en base a las medidas establecidas en la Figura 3.2, en este caso solo se toma en cuenta los perfiles de velocidad radial creados debido a las canastillas. En la geometría no se utilizó la flecha, debido a que se considera que no tiene efecto significativo en los perfiles de velocidad, ya que no tiene movimiento espacial dentro de la geometría, sino que gira sobre su eje sin cambiar de posición. La geometría 2D se creó de acuerdo a los siguientes pasos:

1. Creación de un círculo, cuyo radio son 5 cm en la posición [0,0] (circulo 1).
2. Se crea un segundo circulo cuyo radio es 3.5 cm en la posición [0,0] (circulo 2).
3. Se utiliza la operación booleana de diferencia para eliminar circulo 2 dentro de circulo 1. Para crear el primer dominio. (diferencia 1).
4. Baffle 1. Se crea un rectángulo de 0.1 cm de ancho y 1 cm de altura en la posición [-0.05, 4] (rectángulo 1).

5. Baffle 2. Se crea un rectángulo de 0.1 cm de ancho y 1 cm de altura, en la posición [-0.05,-5] (rectángulo 2).
6. Baffle 3. Se crea un rectángulo de 1 cm de ancho y 0.1 cm de altura, en la posición [4,-0.05] (rectángulo 3).
7. Baffle 4. Se crea un rectángulo de 1 cm de ancho y 0.1 cm de altura, en la posición [-5,0.05] (rectángulo 4).
8. Se utiliza la operación booleana de diferencia para crear los huecos de los baffles dentro del Dominio 1. Eliminando rectángulo 1 a 4 de diferencia 1 (diferencia 2).
9. Dominio 2. Se crea un círculo de radio 3.5 cm, en la posición [0,0] (círculo 3).
10. Canastilla 1. Se crea un círculo cuyo radio es 0.75 cm, en la posición [-2.25, 0] (círculo 4).
11. Canastilla 2. Se crea un círculo cuyo radio es 0.75 cm, en la posición [2.25, 0] (círculo 5).
12. Pared giratoria. Se utiliza la operación booleana de diferencia para crear los huecos debido a las canastillas. Eliminando círculo 4 y 5 de círculo 3 y de esta manera terminar el Dominio 2. (diferencia 3).
13. La geometría se concluye con la operación formar un ensamble como ya se explicó en el punto 19 de la sección anterior.

Finalmente, la geometría quedo terminada con dos dominios; Diferencia 2 (Dominio 1) y círculo 3 (Dominio 2), los cuales conforman la geometría total del reactor de canastillas giratorias y ambos son el dominio del fluido, para el estudio hidrodinámico.

3.4.4 Simulación del régimen de flujo

En el desarrollo de la simulación resulta importante comprender el tipo de flujo que existe dentro del reactor ya que puede ser un flujo laminar, turbulento o en estado de transición. Esto es con la finalidad de realizar el estudio hidrodinámico correcto y entender las diferencias que ocurren cuando se trata de los tipos de flujo.

COMSOL Multiphysics permite simular diferentes tipos de flujo dependiendo de las condiciones en las que se desea realizar la simulación de la hidrodinámica del reactor. Por ello, para poder elegir cuál de las interfaces de flujo utilizar es primordial saber qué régimen tendrá el flujo dentro de reactor.

3.4.5 Régimen laminar o turbulento

Los tipos de régimen dentro de un tanque agitado se pueden determinar en base al número de Reynolds (Re), el cual es un número adimensional que resulta del cociente de las fuerzas de inercia entre las fuerzas viscosas con que se mueve un fluido. Este número adimensional resulta muy útil en mecánica de fluidos ya que permite simplificar un gran número de problemas típicos de caudales en movimiento. La forma en que se calcula este número para el flujo en un tanque agitado está dado por la siguiente ecuación.

$$Re = \frac{\rho ND^2}{\mu} \quad (3.11)$$

Ahora bien, existen diferentes valores numéricos para el número de Reynolds de acuerdo al régimen del flujo, los cuales se encuentran en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2 Valores numéricos para los diferentes regímenes de acuerdo al número de Reynolds en sistemas agitados [36].

$Re \leq 10$	Laminar
$10 \leq Re \leq 10^4$	Transición
$Re \geq 10^4$	Turbulento

3.4.6 Flujo laminar

Cuando se trabaja a velocidades relativamente bajas el número de Reynolds es bajo ya que las fuerzas de inercia son menores que las fuerzas viscosas. Es por esta razón que se puede prescindir del primer término de la ecuación (3.4), además, si la influencia de las fuerzas externas (gravedad) es pequeña se puede despreciar. Por lo tanto, la ecuación (3.4) se puede escribir para flujo laminar como:

$$\rho \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} = -\nabla P + \nabla \cdot (\mu [\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T]) - \frac{2}{3} \mu [\nabla \cdot \mathbf{u}] \mathbf{I} \quad (3.12)$$

Ahora bien, si además se trata de un flujo incompresible, implica que la densidad ρ es constante, por lo tanto, la ecuación (3.6) se expresa de la siguiente forma:

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad (3.13)$$

En la ecuación (3.13) podemos notar que la divergencia de la velocidad es igual a cero. Por esta razón podemos eliminar su contribución en la ecuación (3.12) y eliminar el término $-\frac{2}{3} \mu [\nabla \cdot \mathbf{u}] \mathbf{I}$, de esta forma la ecuación (3.12) se reescribe:

$$\rho \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} = -\nabla P + \nabla \cdot \left(\mu \left[\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T \right] \right) \quad (3.14)$$

De esta manera, se simplifica la ecuación (3.4) para la simulación de flujo laminar de un fluido newtoniano incompresible. Aunque el software hace la simplificación por sí solo, es importante entender cómo se llega a la solución y que términos de la ecuación de Navier-Stokes cobran relevancia en la simulación y contribuyen a simular la hidrodinámica del reactor de canastillas giratorias. Además, se puede ver la importancia de asignar las condiciones correctas en el simulador para evitar problemas de convergencia debido a singularidades numéricas.

3.4.7 Flujo turbulento

Cuando se habla de flujo turbulento se entiende que el movimiento del fluido es caótico, en el que las líneas de corriente creadas no son ordenadas, sino que se mueven de forma desordenada, dando lugar así, a la formación de pequeños remolinos periódicos, a esto hay que sumarle que la turbulencia se da en estado transitorio o sea que es dependiente del tiempo, además las escalas espaciales y temporales se vuelven tan pequeñas que no es factible resolverlas mediante la ecuación (3.4). Incluso si se contara con una supercomputadora con el problema de solución sería una tarea enorme para ella lo que no lo hace factible de solución.

Es por esta razón que en los últimos años se han utilizado métodos para simplificar este problema, la mayoría se basa en la formulación de las ecuaciones de Navier-Stokes promediadas por Reynolds (RANS, por sus siglas en Ingles) de esta manera el problema se ha logrado simplificar y es más factible solucionarlo en servidores y supercomputadoras con

tiempos de calculo que van desde minutos a horas en geometrías 2D y de horas a días en geometrías 3D. Dicha formulación se basa en la observación de que el campo de velocidad \mathbf{u} a lo largo del tiempo contiene pequeñas oscilaciones \mathbf{u}' y estas oscilaciones se pueden tratar mediante un promedio en cierto espacio temporal \mathbf{U} . Las ecuaciones Reynolds-Averaged Navier-Stokes (RANS) son las siguientes:

$$\rho \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \rho (\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} = \nabla \cdot [-\rho \mathbf{I} + \mathbf{K}] + \mathbf{F} \quad (3.15)$$

$$\rho \nabla \cdot (\mathbf{u}) = 0 \quad (3.16)$$

$$\mathbf{K} = (\mu + \mu_T) (\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T) \quad (3.17)$$

Donde μ_T es la viscosidad turbulenta, esta representa todas las fluctuaciones del flujo dependientes del tiempo en escalas espaciales y temporales tan pequeñas que no se pueden resolver mediante las ecuaciones de Navier-Stokes. Por lo tanto, para poder calcular la viscosidad turbulenta se han propuesto diferentes modelos de turbulencia RANS. A continuación se mencionan los más comunes.

Modelo L-Vel y Y-Plus. Es un modelo que calcula la viscosidad de remolino en base a la velocidad local de fluido y a la distancia a la pared más cercana. Este modelo puede calcular la velocidad en todas las partes de la geometría. Sin embargo, dado que no resuelve ninguna ecuación de transporte adicional, la solución es muy robusta y por lo tanto menos precisa [37].

Modelo Spalart-Allmaras. Es un modelo robusto debido a que solo calcula una variable adicional a la viscosidad de remolinos, esto provoca una rápida convergencia y sus

requisitos de solución son moderados. Fue diseñado originalmente para su aplicación en aerodinámica. Su desventaja es que no calcula con precisión los campos de velocidad y las fluctuaciones debido a la turbulencia [38].

Modelo κ - ϵ . Este modelo resuelve dos variables de turbulencia; κ la energía cinética de turbulencia y ϵ la velocidad de disipación de energía cinética de turbulencia. Dado que utiliza dos variables adicionales es más preciso que los modelos anteriores, se utiliza para solucionar problemas de ingeniería en aplicaciones industriales, además, posee una buena tasa de convergencia y sus requisitos de cálculo son sencillos. Se puede emplear para resolver problemas de flujo alrededor de geometrías complejas. Aunque no calcula los gradientes de presión adversos y las curvaturas fuertes de flujo.[37]

Modelo κ - ω . Este modelo es similar al modelo κ - ϵ pero en este caso ω representa la tasa específica de disipación de energía cinética. Es un modelo no lineal y por lo tanto no es tan fácil su convergencia, además, es muy sensible a las condiciones iniciales. Normalmente se usa a partir de las soluciones del modelo κ - ϵ y es más exacto, se usa para modelar flujos donde el modelo κ - ϵ no es exacto, como los flujos internos, flujos que exhiben una fuerte curvatura y flujos de chorro[38].

Modelo SST. Este modelo es una fusión del modelo κ - ϵ en el flujo libre y del κ - ω cerca de las paredes. Permite simular adecuadamente las fluctuaciones de flujo, aunque es más riguroso y por lo tanto necesita más memoria de cómputo. Elimina las debilidades de los dos modelos en los que se basa[37].

Por lo tanto, el modelo que se empleó para solucionar los problemas de flujo dentro del reactor de canastillas giratorias es el modelo κ - ϵ por su fácil convergencia y su menor

requerimiento de memoria de cálculo y se comparó con los resultados del modelo de flujo laminar para determinar cuál es el más factible de usar.

3.4.8 Maquinaria rotativa en Comsol

La interfaz de maquinaria rotativa en COMSOL permite simular el flujo de fluidos en geometría 2D o 3D que contienen una o más partes giratorias. La interfaz puede simular flujos laminares o turbulentos dependiendo del número de Reynolds que se esté manejando, además cuenta con diferentes modelos para solucionar la turbulencia RANS (Reynolds-Averaged Navier-Stokes) de acuerdo a el tiempo de cómputo y otras necesidades del usuario.

En forma general sin importar el tipo de flujo del que se esté tratando la interfaz necesita conocer los dominios en los que será válida la solución del problema. En el caso del adsorbedor los dos dominios son válidos y necesarios para simular la hidrodinámica. A continuación se deben establecer las propiedades del fluido las cuales pueden ser especificadas por el usuario o bien pueden ser tomadas de la Librería de Materiales de COMSOL especificando la temperatura de operación. Para el caso específico de las propiedades del fluido Maquinaria Rotativa necesita conocer solo dos propiedades; la densidad y la viscosidad dinámica del fluido.

A continuación se debe asignar las fronteras en las cuales la velocidad del fluido es cero, esto es cuando están en contacto con la superficie interna del reactor. Para este propósito en ambas geometrías, se asignó la condición de frontera como Pared 1 en ella se cumple la condición de no deslizamiento, dada por la ecuación (3.18), donde \mathbf{u} es el vector velocidad. Esta condición se asignó a todas las fronteras internas del Dominio 1 lo que incluye los huecos creados por los baffles.

$$|\mathbf{u}|=0 \quad (3.18)$$

El siguiente paso es asignar el Dominio Giratorio el cual es un elemento de volumen y es el mismo que el Dominio 2 de ambas geometrías. En la Figura 3.4 se representa dicho dominio de color azul en ambas geometrías. En él se deben cumplir las siguientes condiciones; el eje de rotación debe ser perpendicular al fondo del reactor. La velocidad con que girara está dada por la función “RPM” la cual se define en el apartado “definiciones” como una variable en la que se especifica el valor de las RPM. En nuestro estudio se trabajó con 30, 50, 100, 150 y 200 RPM, además es dependiente de una función escalón de magnitud 1 la cual ayuda en el momento de arranque de la simulación debido a que los valores iniciales de los componentes del vector velocidad son cero.

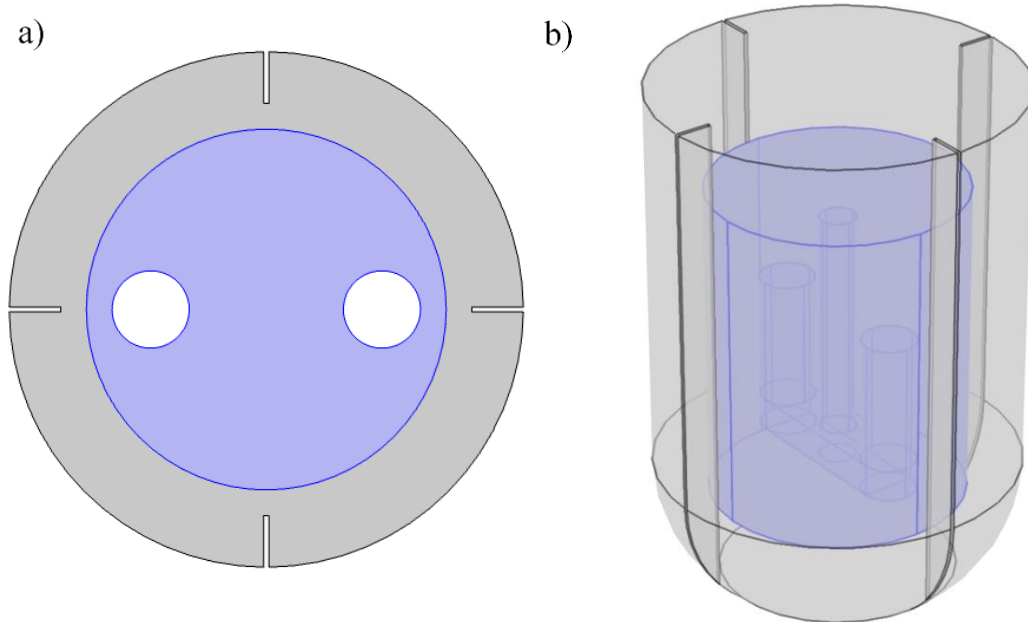


Figura 3.4 Dominio Giratorio a) Geometría 2D b) Geometría 3D.

Cuando se asigna el dominio giratorio automáticamente se asigna las fronteras internas del dominio como la pared giratoria, esta pared corresponde a la flecha y al impulsor y a las canastillas, ya que son estas las que provocan la agitación dentro del reactor. De acuerdo con la geometría, la pared giratoria es la frontera del sólido con el hueco y corresponde a la Diferencia 3, dicha frontera está representada de color azul en la Figura 3.5.

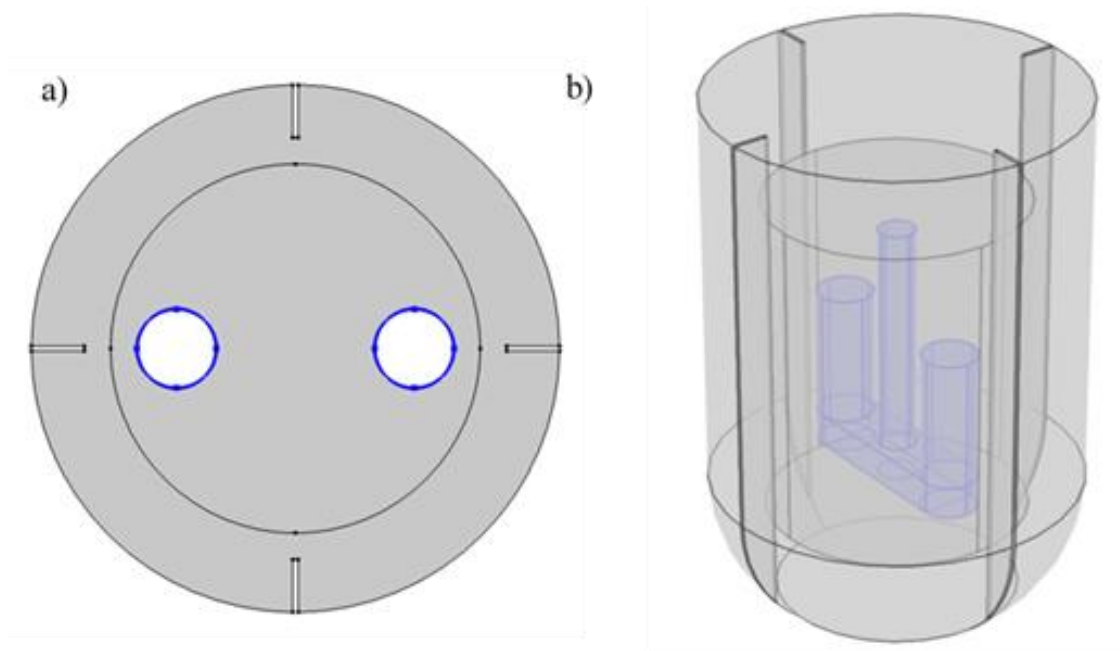


Figura 3.5 Pared Giratoria (impulsor de agitación) a) Geometría 2D b) Geometría 3D.

Una vez definido el dominio giratorio es necesario unir los dos dominios mediante el par de identidad creado cuando se formó el ensamble al finalizar la geometría. Esto se logra, en el apartado Pares seleccionando la condición de frontera “continuidad de flujo” y en ella se asigna el Par de identidad 1. El propósito de esta condición es que la frontera interna del Dominio 1 sea igual que la frontera externa del Dominio 2, y permita girar el dominio

giratorio sin problemas de singularidades. En esta frontera se cumplen las ecuaciones (3.19) y (3.20), donde; \mathbf{u}_{D1} es el vector velocidad del Dominio 1, \mathbf{u}_{D2} es el vector velocidad en el Dominio 2, P_{D1} es la variable presión en el Dominio 1 y P_{D2} es la variable presión en el Dominio 2.

$$\mathbf{u}_{D1} = \mathbf{u}_{D2} \quad (3.19)$$

$$P_{D1} = P_{D2} \quad (3.20)$$

A continuación, es necesario asignar los “valores iniciales” de las variables a resolver. Los valores que deben especificarse son: componentes del vector velocidad tales como la velocidad radial, axial y tangencial, cuyos valores iniciales son 0 m/s en un tiempo inicial, dado por la ecuación (3.21). Además de la variable presión, dada por la ecuación (3.22), la cuál es la del sistema de estudio y para este caso es la atmosférica expresada en Pascales (Pa). Es muy importante especificar los valores iniciales correctos ya que son clave para que el simulador obtenga la solución sin problemas de convergencia.

$$t=0, \quad \mathbf{u}=0 \quad (3.21)$$

$$t=0, \quad P=P_{atm} \quad (3.22)$$

Para finalizar la interfaz de Maquinaria rotativa, una vez asignados todas las condiciones de dominios y de fronteras y condiciones iniciales, es imprescindible utilizar una “Restricción de punto de presión” la cual se utiliza ya que no es posible asignar la presión a ningún dominio ni frontera, es necesario ya que las ecuaciones de mecánica de fluidos necesitan utilizar una presión de referencia para ser resueltas. Dentro de la Geometría se escoge arbitrariamente un punto cualquiera que se encuentre en la frontera externa de ésta a

la condición de presión la cual es la misma que se especificó en valores iniciales, y está dada por la Ecuación (3.23). De esta forma quedan todas las condiciones necesarias para que Maquinaria Rotativa resuelva la simulación.

$$P=P_{\text{atm}} \quad (3.23)$$

3.4.9 Creación de malla

La creación del mallado es el último paso previo a la resolución de problema, es importante mencionar que de esto dependerán en gran medida los resultados obtenidos. Ya que el resolvidor utiliza un método de solución basado en elemento finito el resultado dependerá en gran medida de la cantidad de elementos creados en la malla. Esto quiere decir que el resultado utilizando una malla muy fina será más preciso que si se utiliza una malla extremadamente gruesa, incluso podría involucrar problemas de convergencia al momento de resolver. Ahora bien, el hecho de emplear una malla fina también implica un mayor costo computacional que con una malla gruesa y esto se traduce en mayor memoria de cómputo y mayor tiempo de solución incluso puede significar diferencia de días. En la Figura 3.6 se muestra un ejemplo de un mismo tipo de malla de arreglo triangular creado para ambas geometrías.

Por estas razones, es importante emplear una malla que se ajuste a las necesidades del usuario. En el caso de utilizar la interfaz de Maquinaria Rotativa donde la geometría es un ensamble y se actualiza en función de la velocidad de giro implica mayor tiempo de solución, además es importante tomar en cuenta que se trata de un caso en 3D. Por lo que se opta por no utilizar una malla muy fina sino una malla intermedia para después hacer un estudio del efecto de la malla en la precisión de la solución y el tiempo de cómputo. Este estudio se

planea hacer en geometría 2D de la vista superior del reactor (ver Figura 3.2) utilizando tres tipos de malla, los cuales son: malla más gruesa, malla normal, y malla fina. En los tres casos se utiliza mallado de arreglo triangular que es típico para solución de Ecuaciones Diferenciales por Elemento Finito.

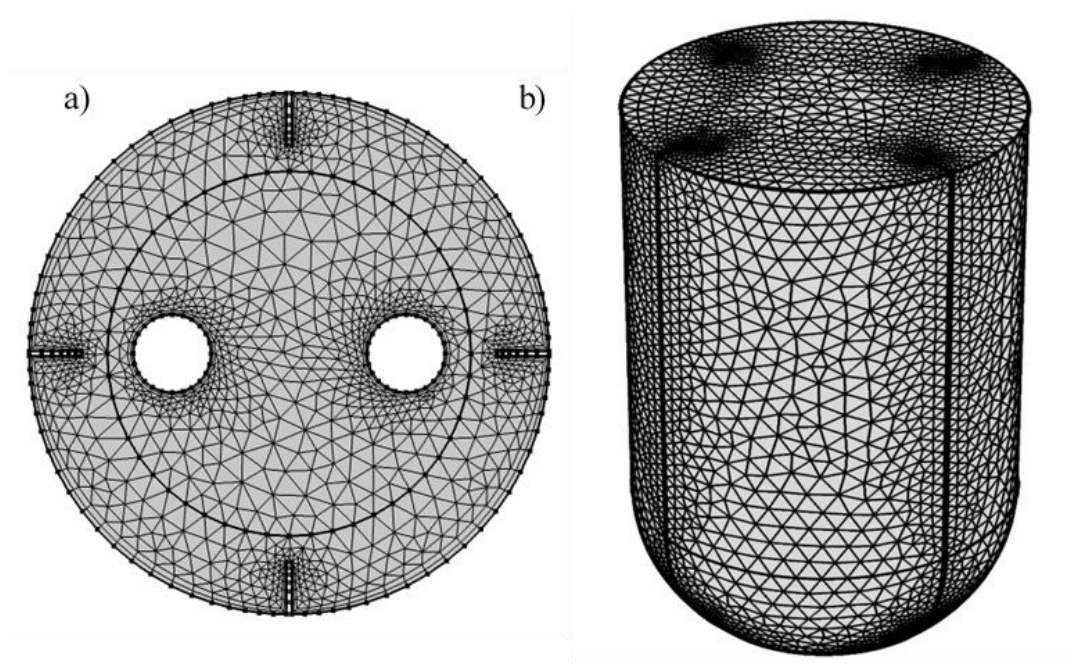


Figura 3.6 Malla gruesa de arreglo triangular a) Geometría 2D b) Geometría 3D.

3.4.10 Estudio temporal

En este apartado se especifica el tiempo que se desea simular, así como la cantidad de soluciones guardadas por el resolvidor. Además, se especifica la física que se va a resolver, para este caso solo la interfaz de maquinaria rotativa. El resolvidor tiene diferentes herramientas de las que el usuario puede echar mano para facilitar el cálculo, ya que maquinaria rotativa resuelve dos variables (velocidad, presión) y no dependen directamente una de otra, es conveniente utilizar la solución como un paso segregado y no completamente

acoplado de esta manera se facilita un poco el estado de cálculo, ya que resuelve cada variable de forma independiente y no las dos al mismo tiempo.

El método de solución que se utiliza para resolver las ecuaciones diferenciales algebraicas en COMSOL es el BDF (Backward Differentiation Numerical) en realidad son una familia de métodos numéricos lineales de varios pasos que, hacen la aproximación a la derivada en un tiempo y espacio determinado a partir de valores antes calculados, por eso es muy importante introducir los valores iniciales correctos. Estos métodos se emplean sobre todo en la solución de ecuaciones diferenciales rígidas, y debido a que es de múltiples pasos su precisión a la aproximación de la solución es muy buena.

3.4.11 Acoplamiento Multifísico

Con el objetivo de solucionar numéricamente las ecuaciones (3.3.7)-(3.10), se agrega un nuevo estudio (Estudio Temporal 2) el cual resolverá independientemente una nueva física que contiene el módulo de EDP en forma de coeficientes el cual simulará el transporte de soluto (Fenol) dentro de la solución. La EDP está dada por la ecuación siguiente

$$e_a \frac{\partial^2 C_A}{\partial t^2} + d_a \frac{\partial C_A}{\partial t} + \nabla \cdot (-c \nabla C_A - \alpha C_A + \gamma) + \beta \cdot \nabla C_A + a C_A = f \quad (3.24)$$

Donde

c = Coeficiente de difusión

a = Coeficiente de absorción

f = Término fuente

e_a = Coeficiente de masa

d_a = Coeficiente de amortiguación

α = Coeficiente de convección del flujo conservativo

β = Coeficiente de convección

γ = Fuente de flujo conservativo

En primer lugar se deben asignar, el nombre de la variable dependiente en la EDP dada por la ecuación (3.24) y en nuestro caso es concentración de Fenol en la solución en mg/L representada por la variable C_A . Después se eligen los dominios de la geometría donde es válida la EDP, para nuestra geometría se consideran tanto el dominio giratorio como el dominio estático (Dominio1 y Dominio 2). Posteriormente, se deben asignar las unidades de la variable dependiente C_A [=] mg/L, y del término fuente de la ecuación f [=] $\text{mgL}^{-1}\text{s}^{-1}$, esto se hace en el apartado Ajustes en la sección Unidades.

A continuación, se deben asignar los valores de los coeficientes de tal forma que la ecuación (3.24) sea igual a la ecuación (3.7), para lo cual se deben considerar las siguientes igualdades:

$$c=D_{AB} \tag{3.25}$$

$$a=0 \tag{3.26}$$

$$f=0 \tag{3.27}$$

$$e_a=0 \tag{3.28}$$

$$d_a=1 \tag{3.29}$$

$$\alpha=0 \tag{3.30}$$

$$\beta=\mathbf{u} \quad (3.31)$$

$$\gamma=0 \quad (3.32)$$

Una vez que se han establecido los valores de los coeficientes de la ecuación (3.24), se define las condiciones de frontera donde el flujo de transporte de materia es cero y está dado por la ecuación (3.33), donde \mathbf{n} es el vector normal a la frontera. Esto se cumple en todas las fronteras externas del dominio estático (Dominio 1) y en las paredes de los baffles. Posteriormente, se debe especificar la condición inicial, la cual está dada por la ecuación (3.8), y se cumple en ambos dominios de la geometría.

$$-\mathbf{n}\cdot(-c\nabla C_A)=0 \quad (3.33)$$

A continuación, se establece la condición de continuidad de flujo, la cual está dada por el Par de Identidad 1, que corresponde a la frontera externa del Dominio 2 y a la frontera interna del Dominio 1. Finalmente, se establece la condición de fuente de flujo, que está dada por la ecuación (3.34)

$$-\mathbf{n}\cdot(-c\nabla C_A)=g \quad (3.34)$$

Donde g es igual a la cinética heterogénea dada por la ecuación (3.9), y por lo tanto cumple la igualdad siguiente.

$$g=-k'_1(C_A-C_{Ae}) \quad (3.35)$$

De esta manera queda terminada la programación del transporte de especies mediante una EDP. La cual se puede resolver numéricamente por el método de elemento finito utilizando el mismo tipo de malla que se empleó para resolver la hidrodinámica, o se puede optar por emplear otro tipo de malla. Independientemente del tipo de malla, la solución del

Transporte de Especies Químicas se realiza en el caso de estudio 2 (Estudio 2), donde se debe utilizar el mismo paso de tiempo que se empleó para solucionar la hidrodinámica en el Estudio 1. Sin embargo, solo se debe resolver la EDP en forma de coeficientes y no ambas físicas en conjunto. Ahora bien, ya que una de las variables de la EDP corresponde al vector velocidad \mathbf{u} resuelto en la Hidrodinámica, en el apartado Ajustes-Temporal en la sección Valores de Variables Dependiente se selecciona Valores de las Variables no Computadas y se selecciona; Ajustes: Controlado por el usuario, Método: Solución, Estudio: Estudio 1, Tiempo: Automático. Una vez realizados estos ajustes se resuelve la física para el transporte de especies mediante una EDP.

3.5 RESULTADOS Y DISCUSION

3.5.1 Cinéticas de adsorción de fenol sobre FCA

Los resultados de las cinéticas de adsorción se analizan en dos partes; en primer lugar se evalúa el efecto que tiene la velocidad de agitación. Para este propósito se realizaron 5 experimentos a diferentes velocidades de agitación entre 30 y 200 RPM. En segundo lugar se analiza el efecto que tiene la concentración inicial manteniendo la velocidad de agitación constante (100 RPM), a esta velocidad de agitación se garantiza la formación de gradientes de concentración en el fluido y la contribución del transporte externo de masa. Todos los datos experimentales se obtuvieron siguiendo la metodología descrita en la Sección 3.2.4. Las condiciones operacionales para la obtención de cada experimento se presentan en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3 Condiciones experimentales para la obtención de las cinéticas de adsorción de fenol sobre FCA.

N° de Experimento	Velocidad de agitación RPM	Concentración Inicial de Fenol (mg/L)	Masa de FCA (g)
1	30	463	0.7043
2	50	463	0.7004
3	100	463	0.7022
4	150	463	0.7000
5	200	463	0.7017
6	100	87	0.7005
7	100	189	0.7033
8	100	291	0.7034
9	100	389	0.7044

En la Figura 3.7 se puede notar que todos los experimentos a diferentes velocidades de agitación alcanzan capacidades de adsorción de $q \approx 150$ mg/g. Es decir, la velocidad de agitación tiene un nulo efecto sobre el equilibrio de adsorción. Sin embargo, se nota que la velocidad de agitación tiene un efecto significativo sobre el tiempo que tarda en alcanzarse el equilibrio, ya que a 30, 50, 100, 150 y 200 RPM el equilibrio se alcanza en 1800, 1200, 900, 600 y 600 s, respectivamente. Es decir, la velocidad de adsorción se incrementa gradualmente al aumentar la velocidad de agitación de 30 a 150 RPM. Sin embargo, permanece constante a velocidades de agitación mayores a 150 RPM. Estos resultados

indican que el transporte externo de masa influcía las curvas cinéticas a velocidades de agitación menores a 150 RPM, mientras que a velocidades mayores sus efectos son minimizados.

En la Figura 3.7 también se observa que los datos experimentales a 30 RPM presentan una gran dispersión en comparación con datos a velocidades de agitación más elevadas, esto se debe a que a 30 RPM, la velocidad de agitación es bastante lenta generando gradientes locales de concentración dentro de la solución, por lo tanto, la concentración varía, no sólo con el tiempo, sino también con la posición. Se puede notar que conforme aumenta la velocidad de agitación la dispersión de los datos disminuye paulatinamente debido al incremento del mezclado.

El efecto de la concentración inicial se puede ver en la Figura 3.8 donde se muestran las cinéticas de adsorción a diferentes concentraciones iniciales y a la misma velocidad de agitación. En todos los casos el equilibrio se alcanza cerca de los 900 s, y la capacidad de adsorción está estrechamente relacionada con la concentración inicial de la solución, ya que a medida que aumenta la concentración inicial también aumenta la cantidad de Fenol adsorbido sobre la FCA. Sin embargo, para los experimentos Exp.9 y Exp.3 que corresponden a las concentraciones iniciales de 389 y 463 mg/L respectivamente, se observa que la capacidad de adsorción es la misma, debido a que la FCA tiene sitios activos limitados donde el fenol puede ser adsorbido. Así a estas capacidades de adsorción se ha alcanzado la saturación del material.

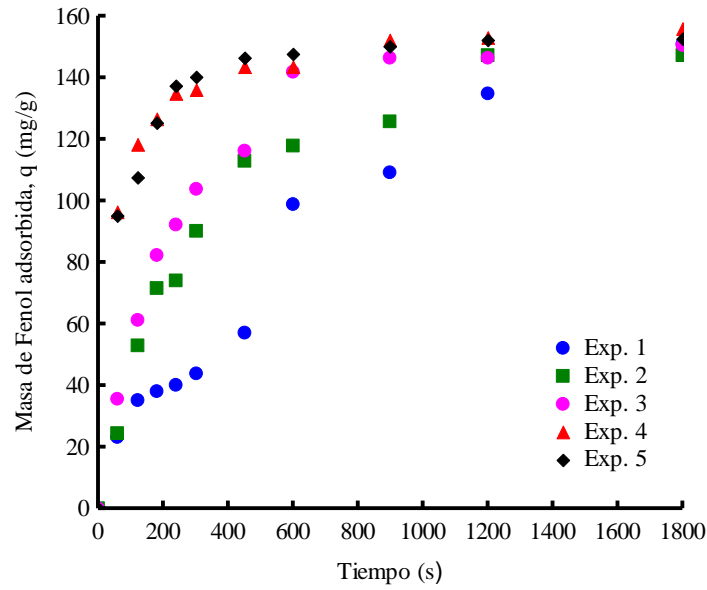


Figura 3.7 Efecto de la velocidad de agitación sobre la variación de la capacidad de adsorción de la FCA en función del tiempo, $C_{A0}=463$ mg/L.

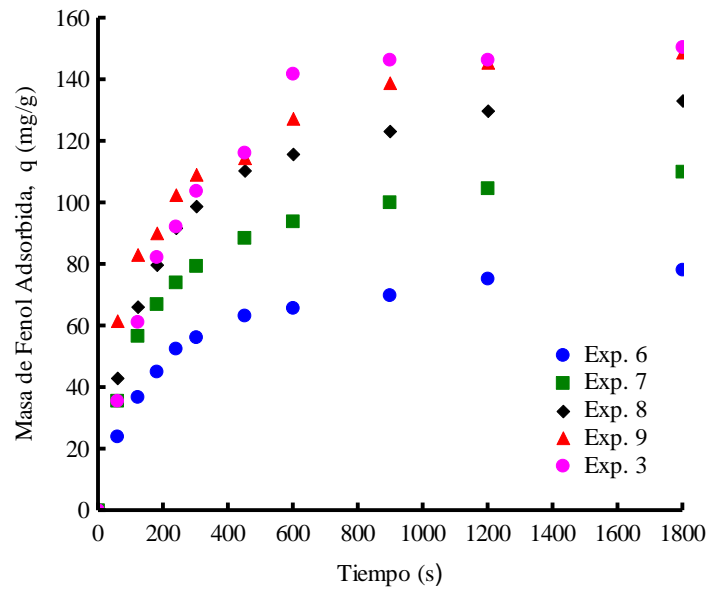


Figura 3.8 Efecto de la concentración inicial sobre la variación de la capacidad de adsorción de la FCA en función del tiempo, RPM=100.

3.5.2 Interpretación de las cinéticas de adsorción de fenol sobre FCA mediante el modelo cinético de pseudo-primer orden

Como se mencionó anteriormente, los modelos cinéticos se desarrollaron asumiendo que la velocidad de adsorción es gobernada por la reacción superficial del adsorbato sobre el sitio activo del adsorbente. Por lo tanto, las resistencias de transferencia de masa adicionales no son consideradas. Así, el modelo cinético de primer orden representado por la ecuación (2.6) fue aplicado para predecir las curvas cinéticas de las Figuras 3.7 y 3.8. En la Tabla 3.4 se resumen los valores de las constantes k_1 y q_e estimadas. En esta Tabla también se observa que los valores de los coeficientes determinados son bastantes cercanos a la unidad, lo que corrobora la buena predicción del modelo. En las Figuras 3.9 y 3.10 se presenta la predicción del modelo cinético de primer orden a los datos experimentales, donde es evidente el buen ajuste del modelo. Además, se observa que en general, los valores de k_1 incrementaron aumentando la velocidad de agitación. Esta tendencia es incorrecta y no tiene significado físico ya que la constante cinética debería permanecer constante variando la agitación del sistema. Los valores de k_1 en función de la masa adsorbida en el equilibrio a una velocidad de agitación de 100 RPM revelaron que k_1 permaneció casi constante incrementando la capacidad de adsorción en el equilibrio. Este comportamiento no tiene un significado físico ya que al tratarse del modelo que considera como única resistencia la adsorción en un sitio activo, el valor de la constante cinética debería variar en función de la cantidad de sitios activos ocupados por el adsorbato y volverse constante a medida del material adsorbente se encuentra saturado.

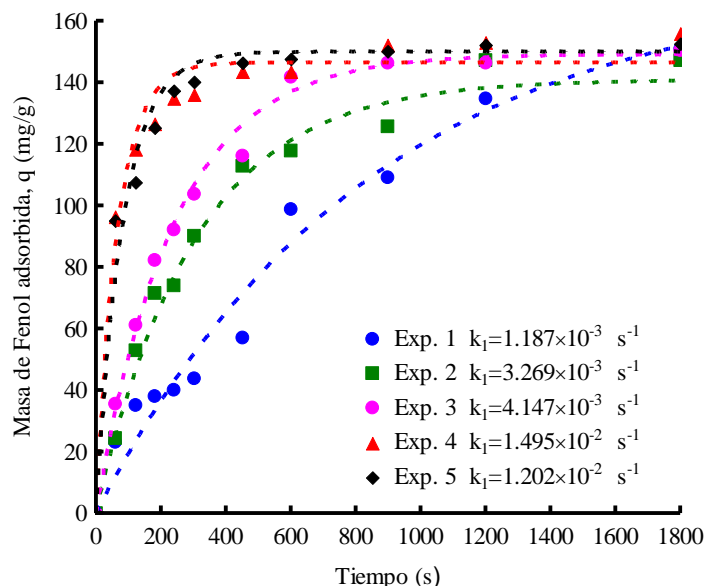


Figura 3.9 Cinéticas de adsorción de Fenol sobre FCA a diferentes velocidades de agitación. Las líneas punteadas representan la predicción por el modelo cinético de pseudo-primer orden.

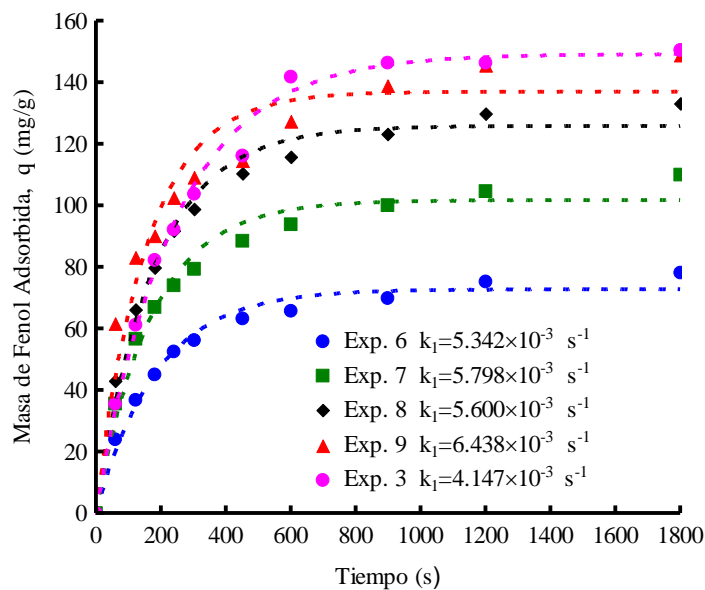


Figura 3.10 Cinéticas de adsorción de Fenol sobre FCA a diferentes concentraciones iniciales. Las líneas punteadas representan la predicción por el modelo cinético de Pseudo-Primer Orden.

Tabla 3.4 Parámetros cinéticos y condiciones experimentales empleadas para la obtención de las curvas de decaimiento de la concentración de Fenol sobre FCA.

N° Exp.	RPM	C _{A0} (mg/L)	C _{Ae} (mg/L)	q _{exp} (mg/g)	q _{cal} (mg/g)	k ₁ ×10 ³ (s ⁻¹)	R ²	k _L ×10 ⁶ (m/s)
1	30	463	357	150	172	1.187	0.984	1.022
2	50	463	360	147	141	3.269	0.975	1.521
3	100	463	357	150	149	4.147	0.996	1.763
4	150	463	350	155	146	14.95	0.987	3.475
5	200	463	356	152	149	12.02	0.985	5.499
6	100	87	32	78	73	5.342	0.992	5.639
7	100	189	112	110	101	5.798	0.989	4.012
8	100	291	197	133	126	5.600	0.993	3.062
9	100	389	284	149	137	6.438	0.973	2.871

3.5.3 Interpretación de las curvas de decaimiento de la concentración de fenol sobre FCA mediante el modelo de transporte externo de masa

El MTE considera que las condiciones de homogeneidad en el seno de la solución y además que la velocidad global de adsorción es gobernada únicamente por la resistencia al transporte entre el seno de la solución y la superficie del material adsorbente, despreciando la resistencia de transporte intraparticular y la adsorción en un sitio activo. El modelo MTE representado por las ecuaciones (2.36) a (2.37) se resolvió numéricamente con el software COMSOL Multiphysics, considerando que la difusión intraparticular es mucho más rápida comparada con el transporte de soluto desde el seno de la solución hasta la superficie del

filamento de la FCA, es decir que $Dep \rightarrow \infty$. Con esta suposición, el único parámetro desconocido del modelo es el valor del coeficiente de transporte externo de masa, k_L . Este valor se calculó mediante la Ecuación (3.36) empelando los primeros tres datos experimentales de las curvas de decaimiento para estimar la pendiente. Los valores de k_L calculados se muestran en la Tabla 3.4 y variaron entre 1.022×10^{-6} y 5.639×10^{-6} m/s .

$$\left[\frac{d\left(\frac{C_A}{C_{A0}}\right)}{dt} \right]_{t=0} = \frac{-mSk_L}{V} \quad (3.36)$$

Para resolver el modelo MTE es necesario conocer la variación de la concentración en el equilibrio con respecto a la capacidad de adsorción, este comportamiento fue interpretado por la ecuación (3.37) la cual corresponde a la isoterma de Langmuir de acuerdo con la Figura 3.11 los datos experimentales que se emplearon para la realización de la isoterma corresponden a los datos de equilibrio de los Exp 3 y Exp 6-9 los cuales corresponden a diferentes concentraciones iniciales. El ajuste de datos se realizó mediante el Software STATISTICA y se empleó un método de mínimos cuadrados, los valores de las constantes q_m y K son 166.43 mg/g y 0.023 L/mg respectivamente, además, el ajuste realizado presento un porcentaje de desviación respecto a los datos experimentales menor al 5%.

$$q = \frac{q_m KC_{Ae}}{1 + KC_{Ae}} \quad (3.37)$$

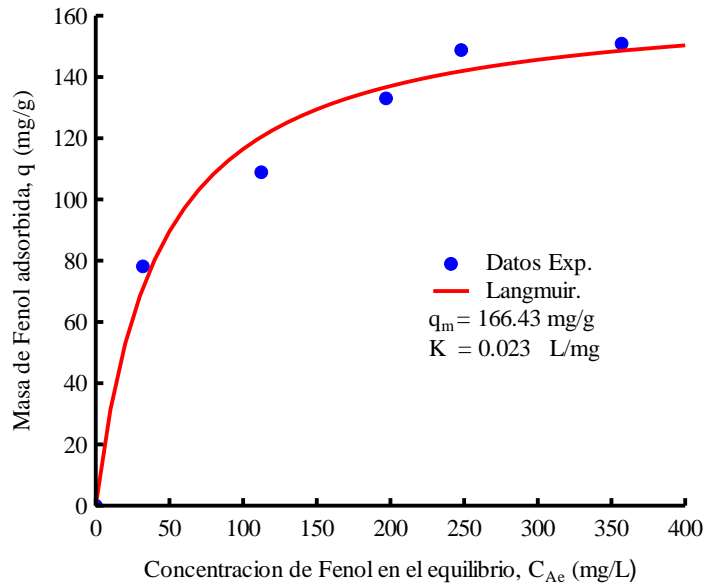


Figura 3.11 Isoterma de adsorción de Fenol sobre FCA, la línea representa el ajuste realizado con el modelo de Langmuir.

En la Figura 3.12 se muestran las cinéticas de adsorción de Fenol sobre FCA y la predicción del modelo MTE. En la figura se observa que el modelo predice de manera correcta las condiciones de equilibrio, sin embargo sobreestima la velocidad de adsorción para velocidades de 30 y 50 RPM. Para el caso del Exp 1 donde el equilibrio se alcanza a los 1800 s, el modelo lo sobreestima hasta 3 veces al alcanzarlo cerca de los 600 s. Un comportamiento similar se observa en el caso del Exp. 2 donde el equilibrio se alcanza a los 1200 s y el modelo lo predice cerca de los 400 s. Dicho comportamiento evidencia que existen otras resistencias que se oponen a la transferencia de masa a esas condiciones de operación ya que en el caso de los Exp 3 a 5 el modelo ajusta de una manera correcta los datos experimentales de la velocidad de adsorción, y se puede concluir que el transporte externo de masa gobierna la velocidad global de adsorción a esas condiciones de operación.

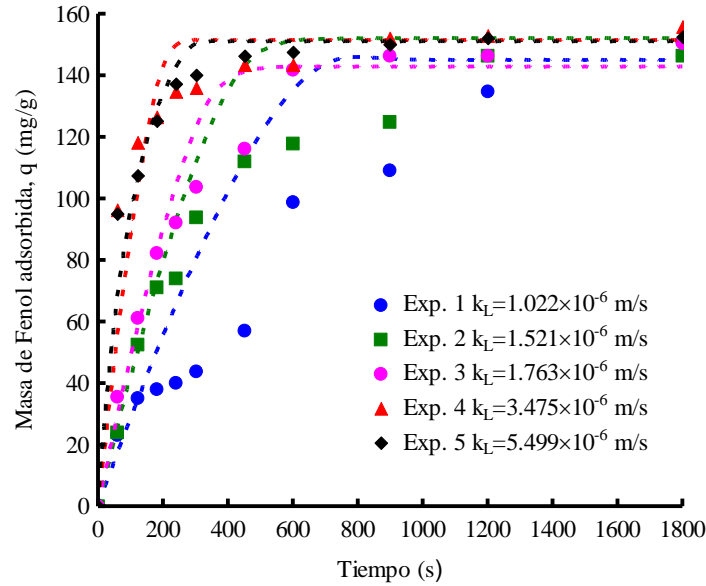


Figura 3.12 Cinéticas de adsorción de Fenol sobre FCA a diferentes velocidades de agitación. Las líneas punteadas representan la predicción por el MTE.

En la Figura 3.13 se observa que el MTE ajusta satisfactoriamente los datos de velocidad de adsorción para el Exp. 6, sin embargo, para el resto de los experimentos se observa que existe un desajuste de los datos experimentales. Nuevamente, este desajuste se atribuye a que existen otras resistencias presentes a la transferencia de masa las cuales pueden ser de tipo difusionales dentro del filamento de la FCA o de tipo convectivas en la hidrodinámica de la solución. Además, se observa que el valor de k_L disminuye a medida que aumenta la cantidad de fenol adsorbido en la FCA lo que implica que en cuanto el material adsorbente se comienza a saturar la fuerza que impulsa a transferencia de masa es menor. Esto se debe a que en el adsorbente los sitios activos disponibles para que se depositen las moléculas de fenol se van agotando hasta alcanzar el equilibrio.

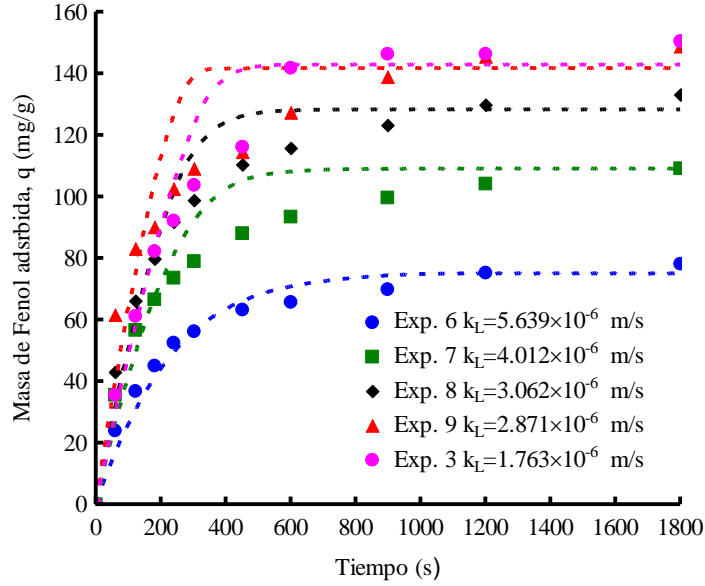


Figura 3.13 Cinéticas de adsorción de Fenol sobre FCA a diferentes concentraciones iniciales. Las líneas punteadas representan la predicción por el MTE.

Con la finalidad de descartar los efectos difusivos en el proceso de adsorción se utiliza el Modelo de Difusión en el Volumen del Poro representado por las ecuaciones (2.26-2.29), para el cual se consideran tres valores para el coeficiente efectivo de difusión calculado mediante la ecuación (3.38). Donde, ϵ_p y τ son la fracción hueca del material y el factor de tortuosidad, respectivamente, el valor utilizado de la fracción hueca es 0.36 [35]. Para el factor de Tortuosidad τ se utilizaron tres valores: $\tau=1$ representa que la distancia que recorre una molécula de Fenol dentro del poro hasta llegar al sitio activo es igual a la distancia radial del filamento de FCA, $\tau=2$ representa que la distancia que recorre una molécula de Fenol dentro del poro de la FCA es igual a dos veces su radio, $\tau=3.5$ es el valor típico recomendado en la literatura para materiales carbonosos.

$$D_{ep} = \frac{D_{ab} \epsilon_p}{\tau} \tag{3.38}$$

Como se puede observar en la Figura 3.14 para el Exp. 3, el valor del coeficiente de difusión efectivo varía entre 9.273×10^{-12} y 3.245×10^{-11} m^2/s , y aunque existe una diferencia notoria entre el valor del coeficiente de difusión efectivo para las diferentes tortuosidades las predicciones hechas por el modelo son muy similares entre sí, ya que todas alcanzan el equilibrio alrededor de los 140 mg/g y presentan apenas una notoria diferencia cerca de los 400 s. Este comportamiento prueba que no existen efectos difusionales en la velocidad de adsorción ya que el valor de D_{ep} aunque diferente hace la misma predicción para cinética de adsorción, por lo tanto, existen otras resistencias a la transferencia de masa que tienen que ver con los efectos hidrodinámicos dentro de la solución a lo cual se atribuye el desajuste de las predicciones realizadas por el MTE.

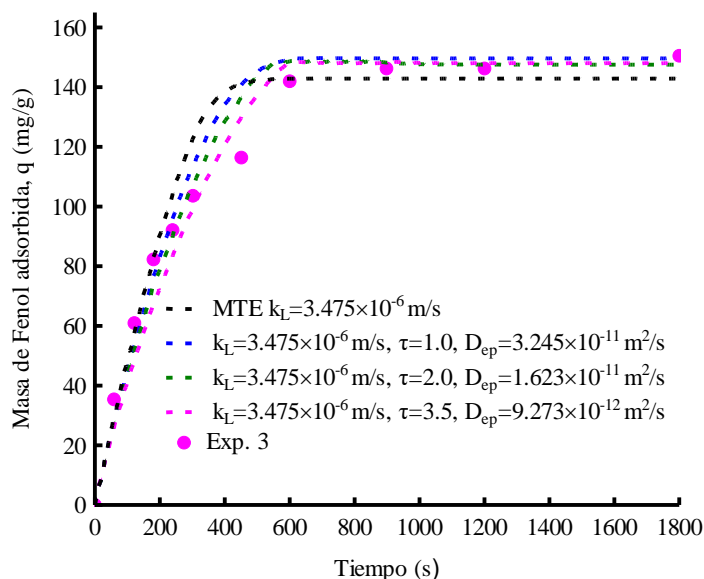


Figura 3.14 Cinética de adsorción de Fenol sobre FCA a 100 RPM. Las líneas punteadas representan el ajuste por el modelo general de difusión con diferentes valores de tortuosidad.

3.5.4 Interpretación de las curvas de decaimiento de la concentración de Fenol sobre FCA mediante el Modelo de Convectivo-Difusivo

3.5.4.1 Resultados de la Hidrodinámica 2D

En esta sección del capítulo se presentarán los resultados obtenidos de las simulaciones realizadas referente a la hidrodinámica 2D. En primer lugar se analizarán los resultados obtenidos mediante las simulaciones para el efecto de la malla sobre la velocidad de agitación y la presión, posteriormente se analizará el tipo de régimen laminar vs turbulento.

3.5.4.1.1 Efecto de tipo de malla

El tipo de mallado que se emplea tiene una gran relevancia en los resultados de la simulación, debido a esto, se probó el efecto que este tiene en la precisión de la solución, utilizando una geometría 2D de la vista superior del adsorbedor de canastillas giratorias (ver Figura 3.2), tal como se muestra en la Figura 3.3 a).

Se emplearon tres tipos de malla, *más gruesa*, *normal* y *fin*a correspondientes a un número de elementos de 1784, 3320 y 5690, respectivamente. La visualización del efecto de cada malla se presenta en las Figuras 3.15 a-c). En los tres casos se utilizó mallado en arreglo triangular para cada geometría, debido a que este tipo de mallado es típico para la solución de sistemas de Ecuaciones Diferenciales por Elementos Finitos. En todos los casos se utiliza mallado uniforme en toda la geometría. En la Figura 3.15 a) se puede observar que la Malla Más Gruesa consistente en 1784 elementos de dominio y 264 fronteras, mientras que, para la Malla Normal se formaron 3320 elementos de dominio y 380 elementos de frontera y, finalmente, para la Malla Fina se crearon 5690 elementos de dominio y 500 de frontera.

Como se puede ver, para la malla fina se tiene casi el triple de elementos de dominio que para la malla más gruesa, lo que conlleva mayor tiempo de cálculo, sin embargo, es claro que la solución tendrá mayor precisión.

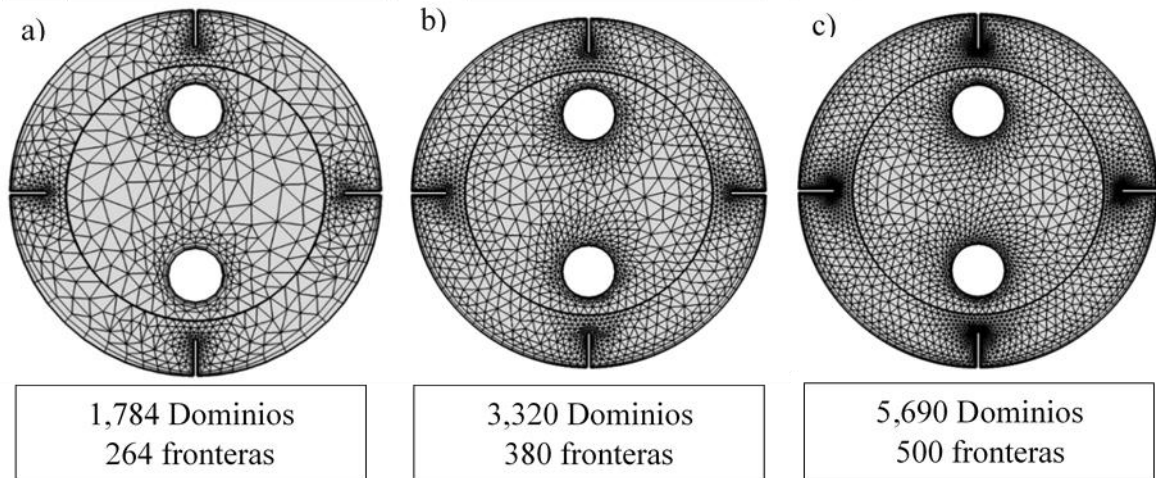


Figura 3.15 a) Malla Más Gruesa, b) Malla Normal, y c) Malla Fina para la geometría 2D.

En base a los tres tipos de malla se realizaron las simulaciones para analizar su efecto sobre las dos variables más importantes a resolver; velocidad y presión. En las Figura 3.16 a-c), se puede observar el perfil de velocidad, en el que se ve claramente la existencia de gradientes de velocidad radial en el dominio del reactor, las velocidades puntuales más elevadas se encuentran cerca de las fronteras de las canastillas giratorias. Esto es de esperarse ya que estas son las que provocan la agitación, mientras que en las zonas más alejadas de las canastillas las velocidades son cercanas a cero. Esto se debe a que se cumple la condición de que en la pared interna y en la superficie de los baffles la velocidad es cero por lo que cercana a estos las velocidades puntuales deben ser cercanas a cero.

El efecto de la malla sobre los perfiles de velocidad se puede ver comparando las Figuras 3.16 a-c) las cuales se corrieron para un tiempo de simulación de 60 s y una velocidad

de agitación de 30 RPM en los tres casos. En la primera se observa que el perfil no está bien definido y la velocidad puntual máxima alcanzada es de 10.2 cm/s, mientras que para la Figura 3.16 b) que corresponde a la malla normal el perfil se observa más definido y la velocidad puntual máxima alcanzada es de 9.6 cm/s. Para la Figura 3.16 c) que corresponde a la malla fina el perfil de velocidad se observa claramente definido en las áreas cercanas a las canastillas y esto se debe a la cantidad de dominios creados por esta malla. Se entiende que es más preciso al observar el valor de la velocidad puntual máxima alcanzada que es de 9.79 cm/s, el cual es aproximadamente un promedio entre la de la malla más gruesa y la malla normal.

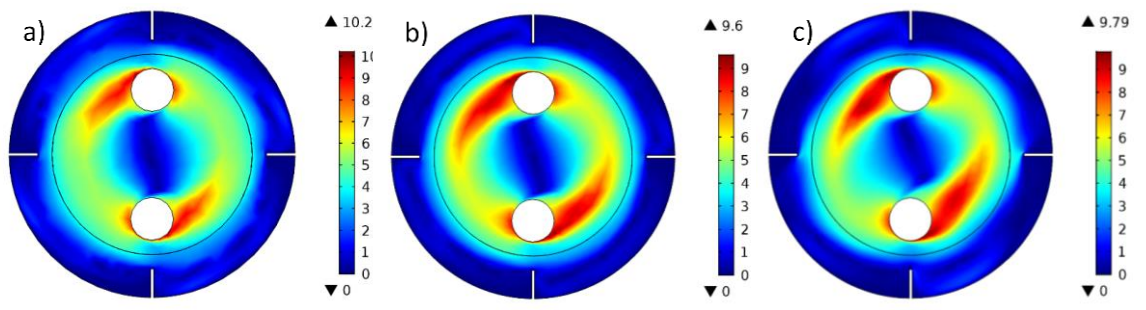


Figura 3.16 Perfiles de velocidad (cm/s) para los diferentes tipos de malla creados a tiempo de simulación de 60 s y una velocidad de agitación de 30RPM. a) Malla Más Gruesa, b) Malla Normal, c) Malla Fina.

En cuanto a la evaluación de la variable presión para analizar el efecto de la malla sobre esta se utilizaron curvas de nivel, las cuales permiten evaluar el valor de esta variable aleatoriamente en todo el dominio del adsorbedor. Utilizando una velocidad de agitación de 30 RPM y un tiempo de simulación de 60 s, se obtuvieron los perfiles mostrados en las Figuras 3.17 a), en este caso que corresponde a la malla más gruesa se puede ver que no

existe variación en el valor de la variable presión ya que esta permanece constante en todo el dominio del adsorbedor y su valor es de 1.01×10^5 Pa, lo cual es de esperarse ya que se programó a presión atmosférica estándar y el sistema siempre permanece abierto a la atmosfera. Lo mismo sucede en el caso de la Figura 3.19 b,c) que corresponden a la malla normal y la malla fina respectivamente. En ambas figuras se observa que, tal como ocurrió con la malla más gruesa, el valor de la variable presión permanece constante para todo el dominio de la geometría y su valor es de 1.01×10^5 Pa.

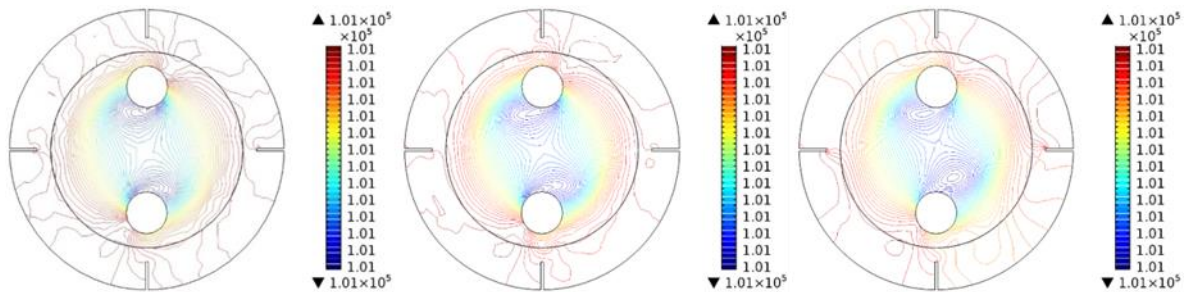


Figura 3.17 Curvas de nivel para evaluar Presión (Pa) a 30 RPM y 60 s de tiempo de simulación. a) Malla Más Gruesa, b) Malla Normal, c) Malla Fina.

En base a lo anterior se decidió utilizar malla un promedio de la Malla Más Gruesa y la Malla Normal, la cual corresponde a la Malla Gruesa en el caso de COMSOL Multiphysics para las geometrías 3D. En el caso de la variable presión resultó que el tipo de malla no tiene un efecto significativo sobre esta. Ahora bien, para el estudio hidrodinámico se debe evaluar si se utiliza el modelo de flujo laminar (Navier-Stokes) o un modelo de turbulencia (Reynolds-Averaged Navier-Stokes), y para este fin se decidió utilizar malla fina para poder analizar el efecto de cualquier modelo sobre los perfiles de velocidad y presión, y ya que se trata de dos modelos diferentes se deben evaluar las líneas de corriente y los vectores de

velocidad. Para tal caso es necesario evaluar el tipo de régimen en el que se encuentra el sistema que se va a simular, lo cual se tratará en la siguiente sección.

3.5.4.1.2 Efecto del tipo de régimen de flujo sobre la hidrodinámica del adsorbedor

Como ya se mencionó, el tipo de régimen se evalúa mediante el número de Reynolds (Re) el cual está dado por la Ecuación (3.26). En base a las dimensiones del reactor y a las condiciones de operación, se procede a hacer un cálculo para conocer el tipo de régimen para las diferentes velocidades de agitación. El cálculo se muestra en la Ecuación (3.51) para una velocidad de agitación de 100 RPM, un diámetro de impulsor de 0.06 m, una densidad de fluido de 997 kg m^{-3} y una viscosidad cinemática de $8.91 \times 10^{-4} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$, además de las otras tres velocidades de agitación, los resultados se presentan en la Tabla 3.5.

$$\text{Re} = \frac{(0.06 \text{ m})^2 (1.67 \text{ s}^{-1}) (997 \text{ kg m}^{-3})}{8.91 \times 10^{-4} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}} = 6,727 \quad (3.38)$$

Tabla 3.5 Valores de numero de Reynolds (Re) para las diferentes velocidades de agitación.

Velocidad (RPM)	Re
30	2,014
50	3,356
100	6,727
150	10,070
200	13,414

En base a los resultados obtenidos y a los mostrados en la Tabla 3.2, se observa que el régimen en el que se encuentra operando el adsorbedor para 30, 50 y 100 RPM es en transición. Mientras que para 150 y 200 RPM se está apenas por encima del régimen de transición. Ya que no existe un modelo de flujo de en transición, se pueden emplear el modelo de flujo laminar o el modelo de flujo turbulento para llevar a cabo las simulaciones de la hidrodinámica en 3D. Ahora bien, es necesario realizar un análisis con los dos tipos de modelos propuestos. Para el modelo de turbulencia RANS se usó el modelo κ - ϵ , los resultados se muestran en la siguiente sección.

3.5.4.1.3 Régimen Laminar vs Turbulento

En base al resultado anterior se procede a evaluar qué tipo de modelo de flujo utilizar para el estudio hidrodinámico en 3D. Tanto el modelo de flujo laminar, como el modelo de turbulencia RANS κ - ϵ , presentan peculiaridades y ambos poseen ciertas ventajas y desventajas uno sobre el otro. Para el primer análisis se obtendrán los perfiles de velocidad creados por ambos modelos de forma comparativa como se ha estado haciendo hasta ahora. Es importante resaltar que los resultados fueron obtenidos a un tiempo de simulación de 60 s y a una velocidad de agitación de 30 RPM utilizando Malla Fina, lo que nos permitirá apreciar mejor cuales son las diferencias entre los dos modelos.

En la Figura 3.18 se observan los perfiles de velocidad creados por ambos modelos. Se nota que las velocidades elevadas están en la zona cercana a las canastillas, mientras que en las paredes internas del adsorbedor así como en la superficie de los baffles las velocidades son prácticamente cero, esto en cumplimiento con la condición de frontera de no deslizamiento. Ahora bien, en la Figura 3.18 b) que corresponde al modelo de flujo turbulento

κ - ε , se puede ver mejor definido el contorno del perfil de velocidad, en comparación con el modelo de flujo laminar (Figura 3.18 a). Además, las velocidades puntuales máximas alcanzadas por los dos modelos son diferentes por poco más de una unidad, mientras el modelo de flujo laminar alcanza hasta los 9.79 cm/s el modelo de turbulencia alcanza hasta 8.62 cm/s, lo cual implica una diferencia de 1.17 cm/s.

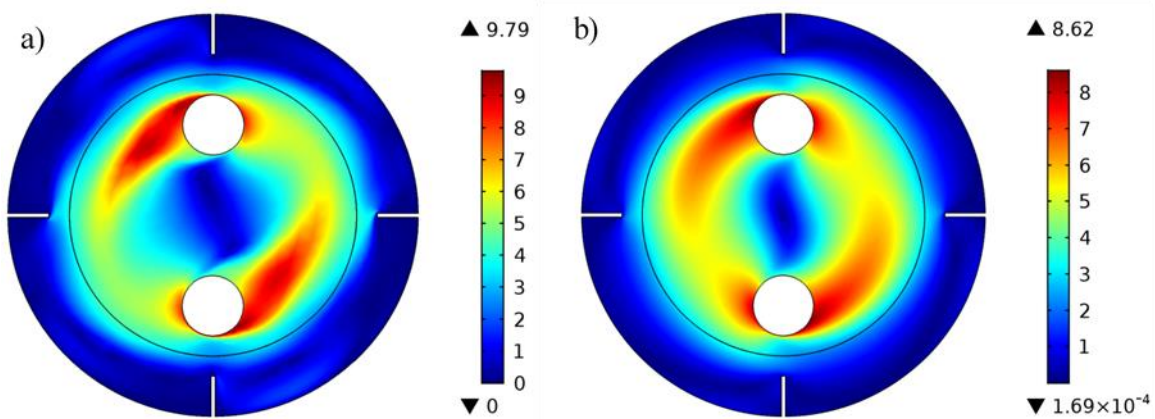


Figura 3.18 Perfiles de velocidad (cm/s) creados a 30 RPM y un tiempo de simulación 60 s. a) Modelo de Flujo Laminar, b) Modelo de Turbulencia RANS κ - ε .

Para la evaluación de la variable presión se utilizan las curvas de nivel, como ya se ha explicado anteriormente. En la Figura 3.19 a) que corresponde al Modelo de Flujo Laminar se puede observar que en comparación con la Figura 3.19 b) que corresponde al Modelo de Turbulencia RANS κ - ε , las curvas de nivel no están tan definidas, pero los perfiles son claros para ambos casos, además, nuevamente se ve que el tipo de modelo no tiene gran impacto sobre la variable presión. Esto se debe a que una de las condiciones de arista de la simulación es el punto de contraste de presión el cual se especifica a la presión de operación del adsorbedor. En nuestro caso dicha presión es la presión atmosférica ya que

el adsorbedor opera en todo momento a dicha presión; por tanto no existe variación en la evaluación de dicha variable, cuyo valor es de 101325 Pa.

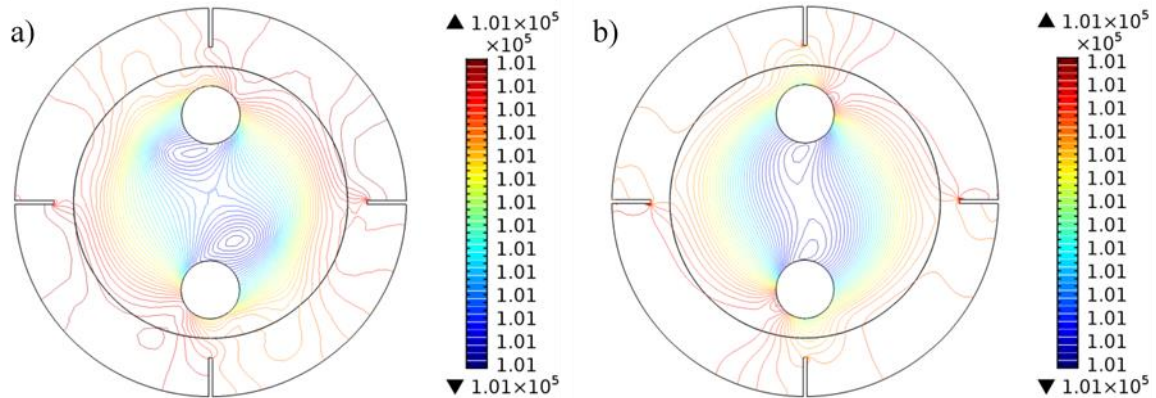


Figura 3.19 Curvas de nivel para evaluar la variable presión (Pa) a 60 s de simulación y 30 RPM. a) Modelo Laminar, b) Modelo de Turbulencia RANS κ - ϵ .

A continuación, se analizan las líneas de flujo creadas por ambos modelos de flujo. Las líneas de flujo ayudan a entender el comportamiento del fluido al moverse en el dominio en que se encuentra, además, ayuda a entender la forma de los perfiles de velocidad creados. Para el análisis se emplearon líneas de flujo de densidad uniforme con una distancia de separación de 0.03 m, las cuales permiten ver el campo de vorticidad dentro del reactor. En la Figura 3.20 a) se pueden ver las líneas de flujo bien definidas y creadas de forma asimétrica, aun así, vemos como la mayor cantidad de líneas se encuentran en la sección entre las canastillas giratorias del reactor y la zona de los baffles. Esto corresponde principalmente a la frontera interna y externa del dominio giratorio (ver Figura 3.4 a)). Por otro lado, en la sección de los baffles y las paredes internas del adsorbedor se puede ver claramente la formación de los vórtices debido a que el fluido choca contra las paredes de los baffles, estos vórtices se aprecian como remolinos alargados entre cada uno de los baffles.

En la Figura 3.20 b) que corresponde al modelo de Turbulencia RANS κ - ϵ se puede ver claramente como las líneas de flujo se encuentran mejor definidas que en el modelo anterior, la mayor cantidad de estas está dispuesta en la zona de transición del dominio giratorio (ver Figura 3.4 a)). Esto se debe principalmente a que es en esta zona donde se da el mayor movimiento de la geometría y constantemente se está actualizando durante el tiempo de solución. Además se observa que las líneas de flujo creadas en medio de la trayectoria de las canastillas son simétricas y están bien definidas, mientras que dentro de la zona de los baffles se puede observar que se están formando vórtices debido a que el fluido choca con las paredes de los baffles. En este caso los vórtices tienen mayor definición que en el caso del modelo de flujo laminar.

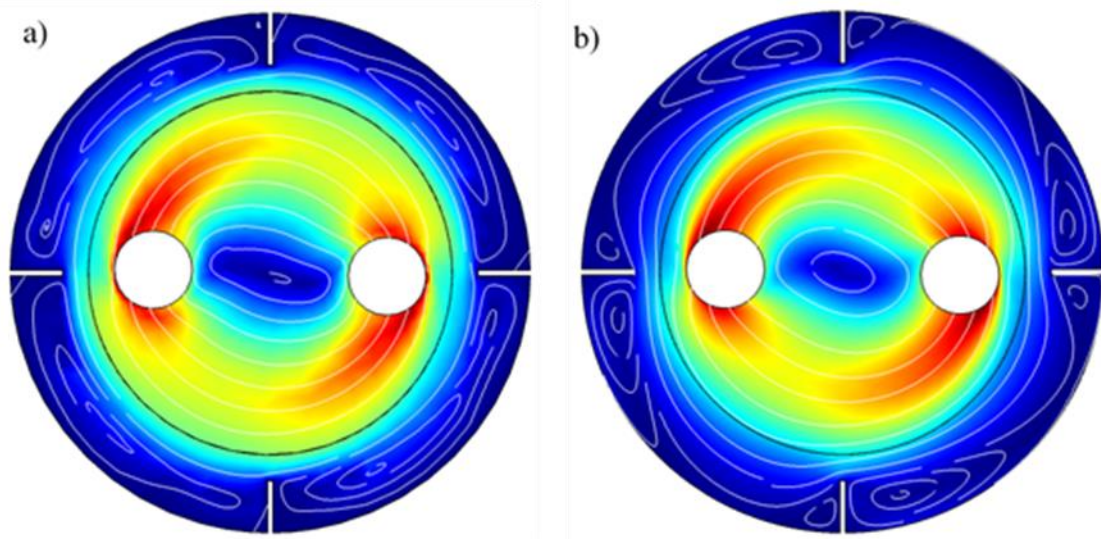


Figura 3.20 Líneas de Flujo a 60 s de simulación y 30 RPM. a) Modelo de Flujo Laminar, b) Modelo de Flujo Turbulento κ - ϵ .

El último análisis a realizar es el comportamiento de los vectores de velocidad y su dirección. Para este fin se trazaron vectores de superficie en el dominio del flujo, las cuales representa el componente en el eje X y en el eje Y del vector velocidad. Se emplearon 15

puntos en el eje X y en el eje Y de la geometría. Se utilizó una longitud de flecha de tipo logarítmica para apreciar de mejor forma la magnitud de estas. Se empleó un cociente de rango de 100, con un factor de escala de 0.06246 el cual esta predefinido para las condiciones anteriores.

En la Figura 3.21 a) se puede ver la dirección de las flechas en el sentido del movimiento del flujo debido a la agitación, encontramos las flechas de mayor magnitud cerca de las canastillas giratorias y durante la trayectoria de estas, mientras que en la zona cercana al centro estas disminuyen en magnitud, así como también en la zona cercana a la superficie interna del reactor y a los baffles.

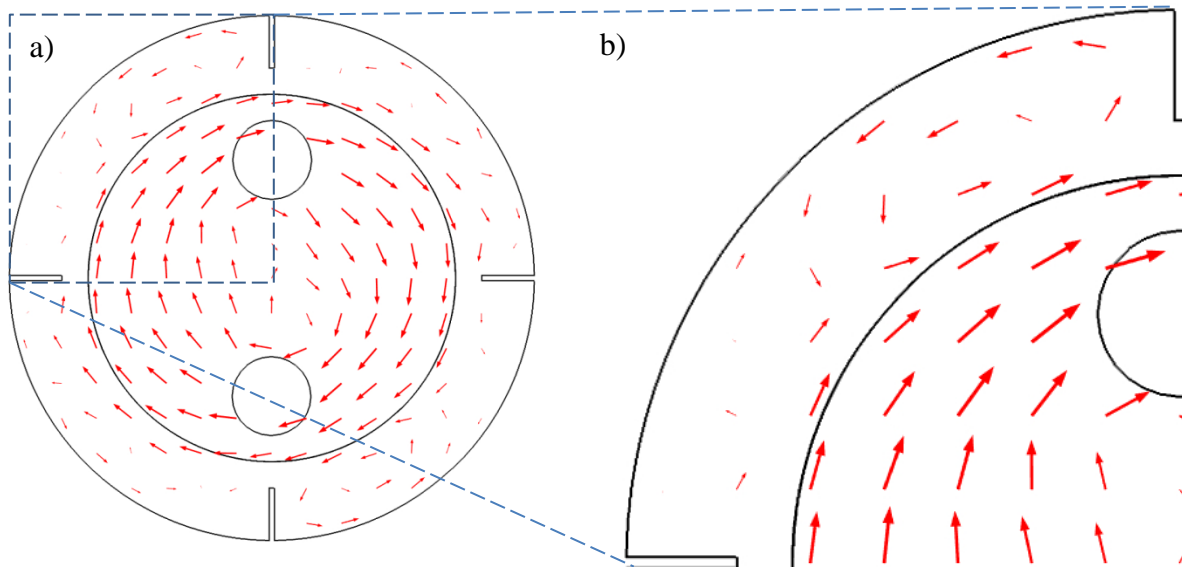


Figura 3.21 Vectores de velocidad a 60 s de simulación y 30 RPM. a) Modelo de Flujo Laminar Completo, b) Acercamiento a la sección superior izquierda de la geometría.

En la Figura 3.21 b) se hace un acercamiento a la zona de un baffle para poder apreciar de mejor manera lo que sucede con los vectores de velocidad. Se observa que cuando el flujo llega a la superficie del baffle el flujo cambia de dirección encontrándose a su vez con más

fluido en la dirección opuesta lo que genera pequeños remolinos del fluido. Es importante notar esto ya que uno de los propósitos de usar baffles es generar mayor homogeneidad dentro del reactor y evitar la formación de vórtices de gran tamaño y es precisamente lo que pasa en la simulación por lo que se asegura la veracidad del resultado.

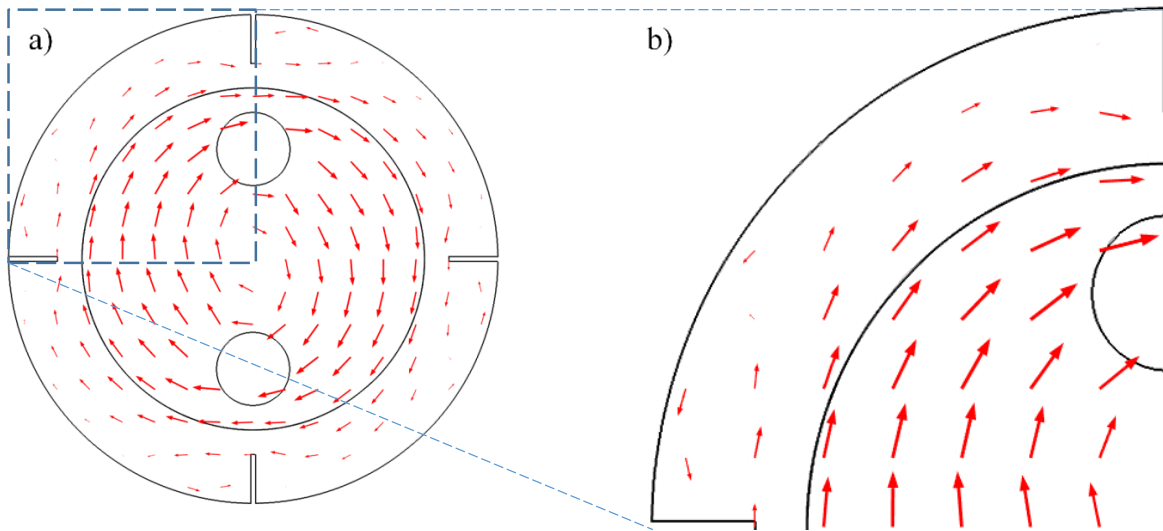


Figura 3.22 Vectores de velocidad a 60 s de simulación y 30 RPM. a) Modelo de Turbulencia RANS κ - ϵ Completo, b) Acercamiento a la sección superior izquierda de la geometría.

En la Figura 3.22 a) se nota que las flechas de superficie son muy similares en forma y tamaño a las de la Figura 3.21 a), por lo que se afirma que cualquiera de los dos modelos representa de forma correcta los vectores de velocidad. Mientras tanto, en la zona del centro de la geometría se observa un mejor acomodo de las flechas. Otra diferencia ocurre en la zona de los baffles donde los vectores de velocidad tienen una menor magnitud que los observados en la Figura 3.22 b); por esta razón se realiza nuevamente un acercamiento a esa zona en la Figura 3.21 b) donde se ven trayectorias similares. Además, los vectores tienen menor magnitud, lo cuál se debe a que como ya se comentó en la descripción de la Figura

3.18, en el Modelo de Turbulencia RANS κ - ϵ la velocidad simulada es menor que en el Modelo de Flujo Laminar.

3.5.4.2 Resultados de Hidrodinámica 3D

3.5.4.2.1 Modelo de Flujo Laminar

Para las simulaciones de Hidrodinámica en Geometría 3D se empleó como base la geometría creada del adsorbedor de canastillas giratorias (ver figura 3.3 a)) y en la programación solo se realizó el cambio del valor de la variable “RPM” para una velocidad de agitación de 100 RPM. Se utilizó malla gruesa para todas las simulaciones como se puede ver en la Figura 3.6 b), dicha malla consiste en 195291 elementos de dominio, 21128 elementos de contorno o fronteras y 2061 elementos en aristas. Se utilizó el Modelo de Flujo Laminar para realizar todas las simulaciones, el cual resuelve la Ecuación (3.19) en su totalidad para obtener los resultados de las variables: velocidad y presión.

A continuación, se presentan los resultados de la simulación para una vista 3D del perfil de velocidad y se presentará una vista 2D del mismo perfil. La variable presión no se analiza, ya que como se demostró anteriormente para todos los casos de la geometría 2D, esta variable no se ve afectada y prácticamente permanece constante en todo el dominio del reactor y es igual a 101325 Pa, la presión atmosférica. Todas las simulaciones se corrieron y se presentan para un tiempo de simulación de 15 s, que es el tiempo de simulación necesario para asegurar que se llegó a un estado periódico de la simulación, dicho de otra forma los perfiles de velocidad ya no cambian con el tiempo y de esta forma el costo computacional es menor que si se corriera a un tiempo de simulación mas prolongado.

En la Figura 3.23 se observa la vista isométrica del adsorbedor de canastillas giratorias con cuatro diferentes cortes del plano (X, Y) a lo largo del eje Z, los perfiles mostrados corresponden a la velocidad radial, en todos los cortes se observa que a velocidades elevadas de agitación se dan en las secciones próximas a las canastillas giratorias. Esto se debe a que las canastillas funcionan como el impulsor de la agitación y por lo tanto, siempre las velocidades puntales más elevadas serán cerca de su frontera, además, se ve claramente que existen gradientes de velocidad en todo el dominio del reactor, de acuerdo a los diferentes colores que se presentan se ve que cerca de los baffles los gradientes son pronunciados y alrededor de la flecha la velocidad es más uniforme. Esto es de principal importancia, ya que estos gradientes de velocidad, tal como se veían también en las geometrías 2D, son precisamente los que pueden propiciar los gradientes de concentración en el reactor al tratarse de velocidades de agitación bajas. Mientras en la parte inferior de las canastillas se pueden ver que las velocidades de agitación se encuentran entre 1 y 4 cm/s en la zona de las canastillas se alcanzan velocidades puntales de hasta 10 cm/s. Además en la zona superior inmediata a las canastillas las velocidades vuelven a disminuir hasta 1 y 4 cm/s y en la zona superior cercana a la tapa las velocidades son menores a 2 cm/s y cercanas a cero. Se observa que en las zonas cercanas a la superficie interna del reactor así como en la superficie de los baffles las velocidades son cercanas a cero, esto se debe a la condición de frontera de no deslizamiento y por lo tanto la simulación es correcta. También en las zonas de atrás de los baffles donde choca el fluido con la superficie de estos se ve un claro incremento en la velocidad puntual, lo que corrobora la formación de los pequeños vórtices de agitación que se analizaban en la geometría 2D.

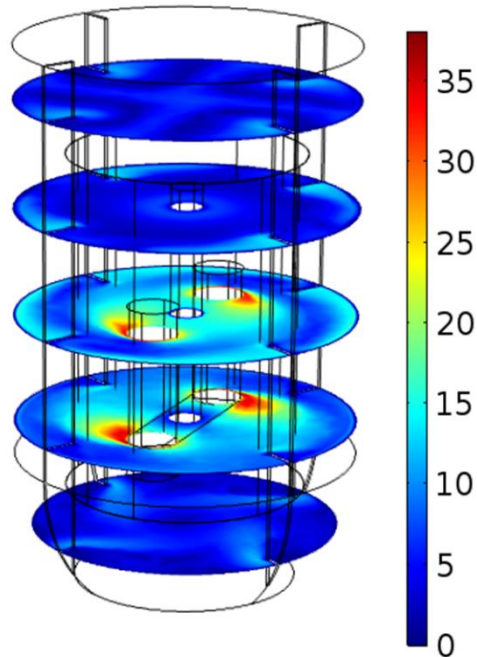


Figura 3.23 Perfiles de velocidad (cm/s) en vista isométrica del adsorbedor de canastillas giratorias a los 15 s de simulación y 100 RPM. Se utilizó el Modelo de Flujo Laminar.

En la Figura 3.24 a) se analizan los perfiles de velocidad en vista 2D del reactor. En ella se observa que los perfiles de velocidad son muy similares a los predichos por los modelos en la geometría 2D, además, se corrobora el planteamiento de que la flecha del impulsor no tiene aporte significativo a los perfiles de velocidad tal como sugería la geometría 2D. En el dominio de la geometría el perfil de velocidad se observa definido y los gradientes de velocidad son claros en toda la geometría, la velocidad promedio en este corte es aproximadamente 5 cm/s. Se observa además que la velocidad radial máxima alcanzada es de 35 cm/s y la mejor distribución de velocidad se da dentro del dominio giratorio.

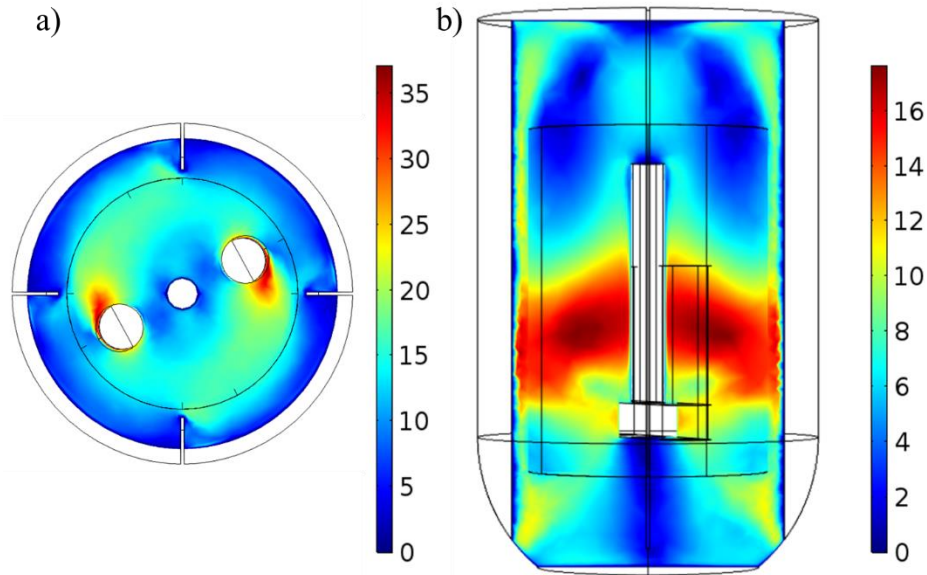


Figura 3.24 Perfiles de velocidad (cm/s) dentro del adsorbedor de canastillas giratorias a 15 s de simulación y 100 RPM. a) Vista superior, b) vista frontal. Modelo de Flujo Laminar.

También se analiza en la Figura 3.24 b) un corte de la geometría en el plano (X, Z) en donde se observa los gradientes de velocidad tangencial dentro del reactor. Nuevamente la mayor velocidad puntual se encuentra en la zona de las canastillas cercana a su superficie y en el centro de la trayectoria de las canastillas; se observa también que existe mayor velocidad de agitación por debajo de las canastillas que sobre ellas.

En la Figura 3.24 se observa que la velocidad radial tiene mayor efecto sobre la hidrodinámica que la velocidad tangencial. Además, la velocidad radial en la zona de las canastillas es la que presenta mayor gradiente de velocidad. Mientras tanto, en el plano (X, Z) se puede observar que la distribución de velocidad es más homogénea y, además, las velocidades máximas alcanzadas son menores que en el caso del plano (X, Y). Se puede corroborar gracias a los múltiples cortes en el plano (X, Y) que los mayores gradientes de

velocidad se presentan en las inmediaciones de las canastillas mientras que en la parte inferior y superior a estas la distribución de velocidad es más homogénea.

3.5.4.2.2 Modelo de Flujo Turbulento

Los perfiles de velocidad en geometría 3D para un flujo de tipo turbulento se obtuvieron mediante el modelo de Turbulencia RANS $\kappa\text{-}\varepsilon$, a una velocidad de agitación de 100 RPM y a 15 s de simulación. En la Figura 3.27 se observa una vista isométrica del reactor con diferentes cortes axiales en los que se puede notar los perfiles de velocidad radial a diferentes alturas dentro del adsorbedor. En ella se observa que la velocidad puntual máxima alcanzada es muy similar a la obtenida con el modelo de flujo laminar (ver Figura 3.23) y los perfiles en sí son muy similares. Por lo que se puede decir que el tipo de modelo no afecta de manera significativa los perfiles de velocidad y por lo tanto la hidrodinámica dentro del reactor. Además, se puede notar como el modelo de turbulencia nuevamente estima la mayor contribución de velocidad en las zonas cercanas a las canastillas del reactor, lo cual se puede observar con mayor detalle en la Figura 3.26 b), en donde también se aprecia que la velocidad puntual máxima es 16 cm/s. De la misma forma que en el modelo de flujo laminar, dicha velocidad corresponde a la velocidad tangencial que es la mitad de la magnitud de la velocidad radial que sobrepasa los 30 cm/s. este hecho sucede en ambos modelos y los resultados son muy similares, y por ende se puede emplear cualquiera de los dos modelos para la interpretación de resultados de la hidrodinámica en 3D. Debido a que la mayor contribución de velocidad es de origen radial, las simulaciones de la multifísica a diferentes velocidades de agitación se probarán en la geometría 2D.

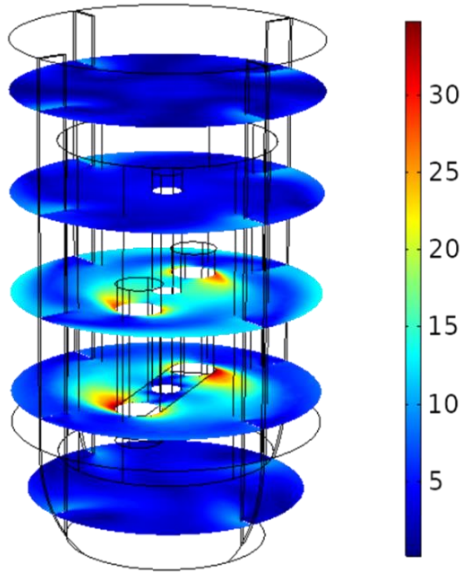


Figura 3.25 Perfiles de velocidad (cm/s) en vista isométrica del reactor de canastillas giratorias a 15 s de simulación y 100 RPM. Modelo de Flujo Turbulento.

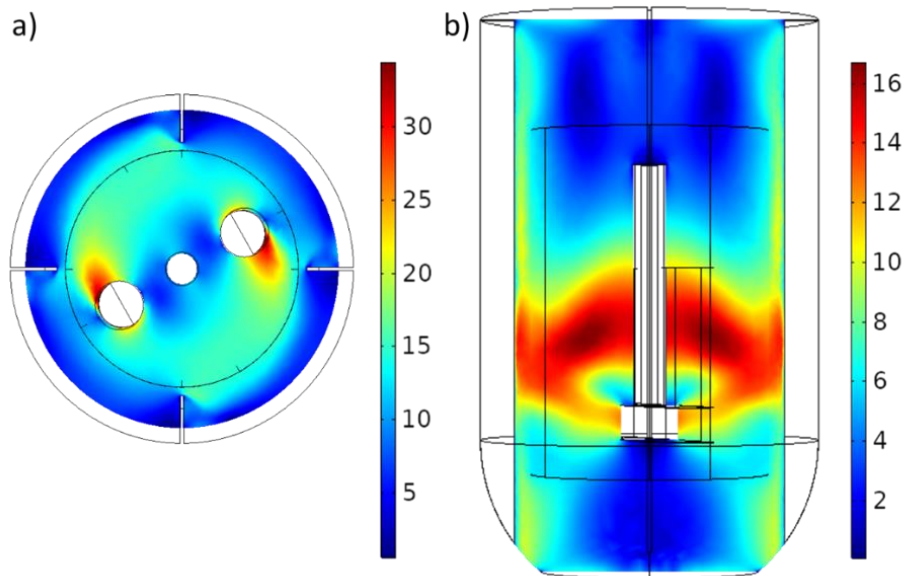


Figura 3.26 Perfiles de velocidad (cm/s) dentro del reactor de canastillas giratorias a 15 s de simulación y 100 RPM. a) Vista superior, b) vista frontal. Modelo de Flujo Turbulento.

3.5.4.2.3 Efecto del uso de baffles en la hidrodinámica 3D

En la Figura 3.27 a) se observa la geometría del adsorbedor de canastillas giratorias sin baffles y los perfiles de velocidad creados a un tiempo de simulación de 60 s y 30 RPM. Se observa que la velocidad se encuentra distribuida de forma más uniforme en los cuatro planos y la velocidad puntual máxima alcanzada es de 10 cm/s al igual que con el uso de baffles. Se ve un claro efecto en el uso de los baffles ya que los baffles producen un mayor distribución de velocidad y los gradientes de velocidad se ven disminuidos, sin embargo, el promedio de la velocidad es menor de 4 cm/s mientras que con el uso de baffles el promedio es superior a 5 cm/s. Esto puede tener un efecto significativo cuando se trata de transporte de soluto en el reactor. Además se realiza un análisis de los vectores de velocidad.

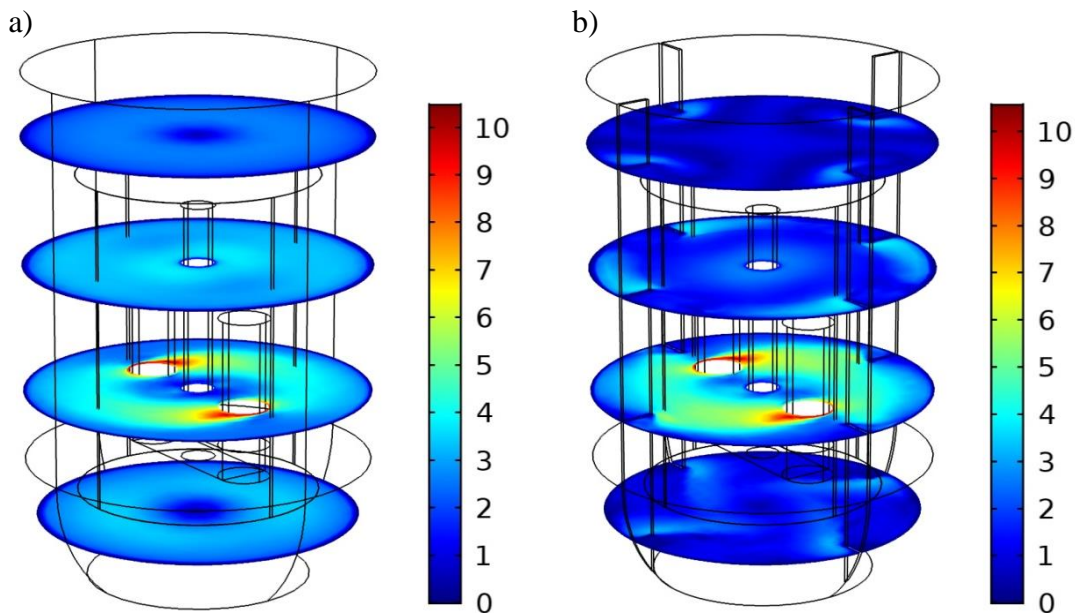


Figura 3.27 Perfiles de velocidad (cm/s) en vista isométrica del reactor de canastillas giratorias a 60 s de simulación y 30 RPM. a) Sin Baffles, b) Con Baffles.

Los vectores de velocidad se muestran en planos 2D para observar de mejor manera lo que sucede en la velocidad radial y tangencial. Para su representación se utilizaron flechas de longitud logarítmica con un cociente de rango de 200 y un factor de escala de 18, utilizando una colocación en los nodos de la malla como se muestra en la figura 3.30 a) y b) de la vista superior del adsorbedor. El caso sin baffles (izquierda) muestra un comportamiento más ordenado y simétrico que en el caso con baffles (derecha); sin embargo, se puede observar que en los puntos de interacción que se encuentran en las secciones de unión de la geometría donde deberían de colocarse los baffles existen algunas protuberancias que pueden sugerir la formación de zonas de agitación acelerada, mientras que con el uso de los baffles la distribución de los vectores de velocidad salientes del dominio giratorio se encuentran desordenados y, aunque apuntan en la dirección de la agitación, parecen tener magnitud no solo en la dirección radial sino también en la dirección tangencial. Esto sugiere una agitación más completa con el uso de los baffles y la formación de pequeños vórtices.

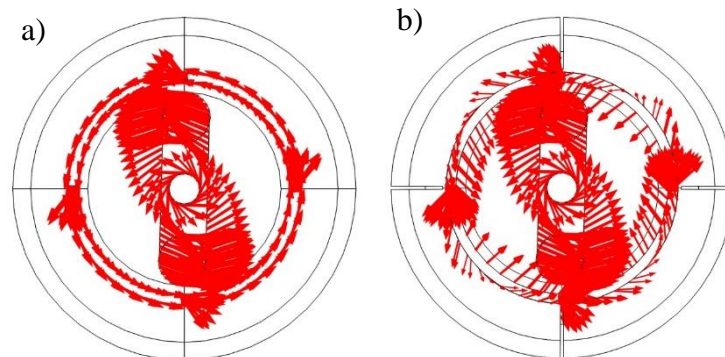


Figura 3.28 Vectores de velocidad en vista superior del adsorbedor de canastillas giratorias a 60 s de simulación y 30 RPM. a) Sin Baffles, b) Con Baffles.

En la Figura 3.29 se pueden ver los vectores de velocidad para el caso sin baffles (izquierda) y con baffles (derecha). En la figura de la derecha se observa una distribución de

velocidad mayor y en sentido radial y tangencial, a diferencia que sin el uso de los baffles donde los vectores se muestran casi de la misma magnitud, pero en la mayoría solo se observa flujo radial. En ambos casos se observa también que la mayoría de los vectores se acumulan en la zona de las canastillas y a partir de domino o giratorio. Por lo tanto, el uso de baffles afecta la distribución de los gradientes de velocidad, los cuales a su vez afectan los gradientes de concentración en el transporte de solutos dentro del reactor.

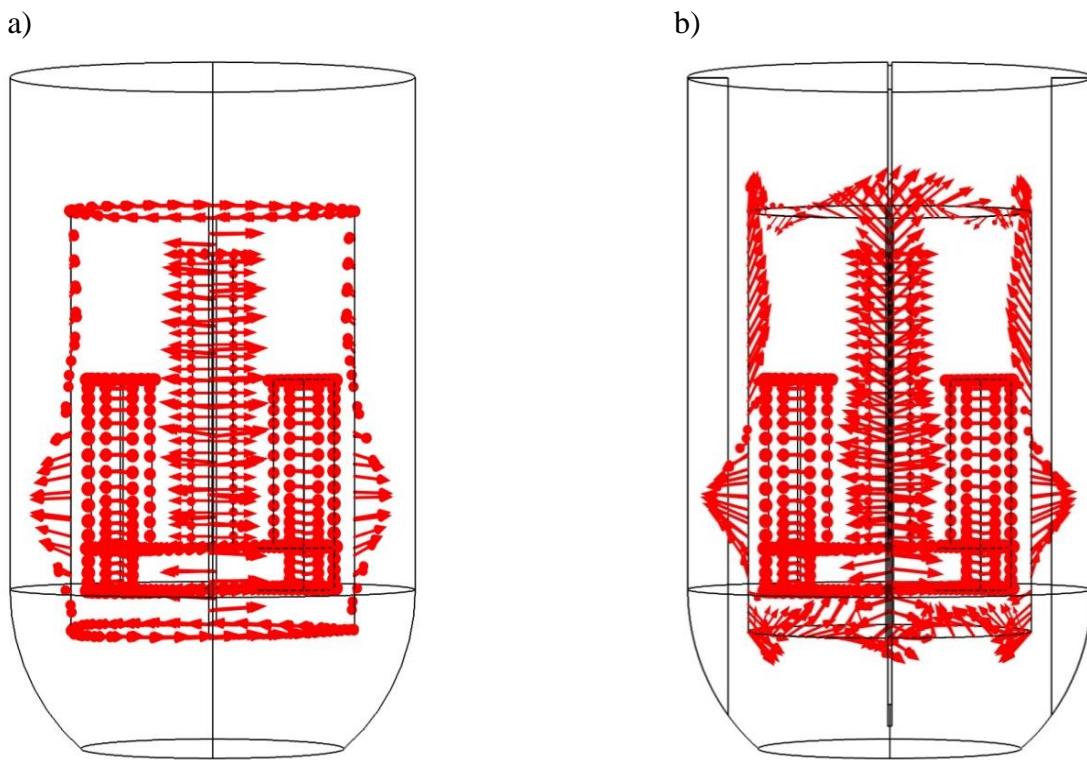


Figura 3.29 Vectores de velocidad en vista superior del adsorbedor de canastillas giratorias a los 60 s de simulación y 30 RPM. a) Sin Baffles, b) Con Baffles.

3.5.4.3 Perfiles de velocidad a diferentes RPM en geometría 2D

La hidrodinámica 3D demuestra que la velocidad radial domina los gradientes de velocidad dentro del adsorbedor. Considerando que solo existe velocidad radial dentro del

adsorbedor, se puede utilizar la geometría 2D que predice de manera correcta los perfiles de velocidad dentro del adsorbedor para analizar los perfiles de velocidad a diferentes velocidades de agitación.

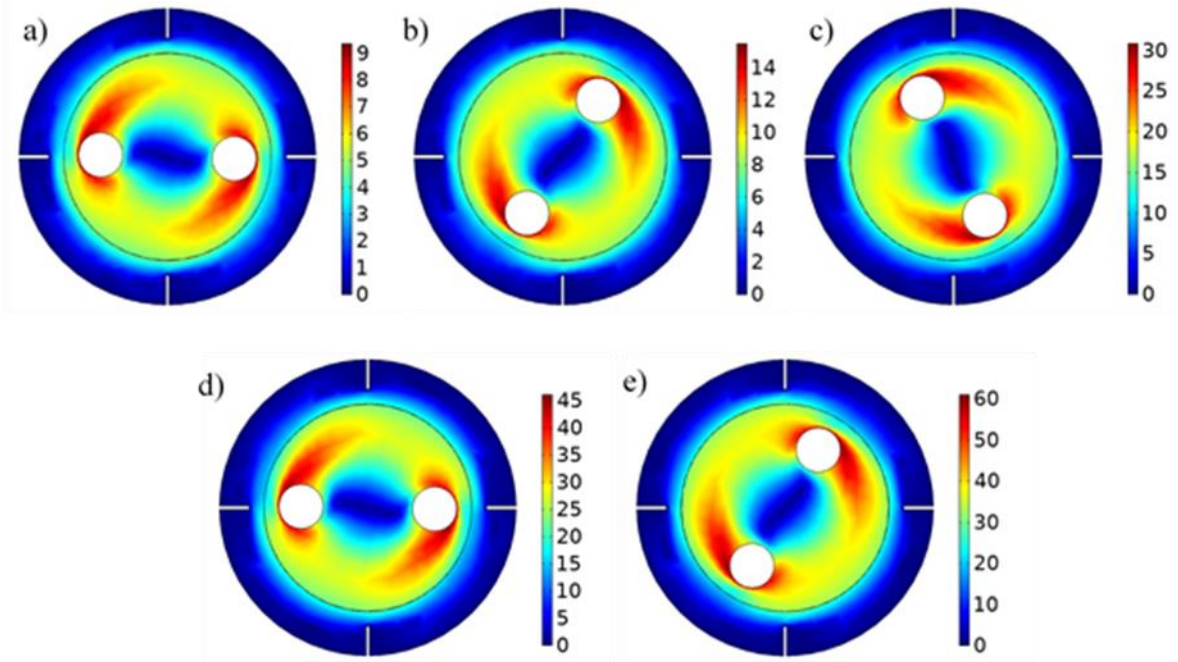


Figura 3.30 Perfiles de velocidad radial (cm/s). a) 30 RPM, b) 50 RPM, c) 100 RPM, d) 150 RPM, e) 200 RPM.

En la Figura 3.30 a-e) se muestran los diferentes perfiles de velocidad creados en la geometría 2D. Se observa que a medida que aumentan las revoluciones también aumenta la velocidad puntual dentro del adsorbedor, sobre todo en la zona cercana a las canastillas giratorias, puesto que estas son las que provocan la agitación dentro del adsorbedor. Mientras tanto, en las paredes interiores así como en los baffles las velocidades son cercanas a cero. Las velocidades máximas alcanzadas oscilan desde los 9 m/s hasta los 60 m/s. Es importante resaltar este hecho ya que, en el modelo convectivo-difusivo, donde la convección tiene gran influencia en el transporte de especies, implica que a mayor velocidad de agitación la

resistencia debida al transporte externo es menor y por lo tanto, el tiempo que tarda en alcanzar el equilibrio de adsorción debe ser menor. Y además también implica que el transporte externo de masa es el mecanismo que gobierna el proceso de adsorción.

3.5.4.4 Resultados del acoplamiento multifísico.

En la sección 3.4.11 se establecieron las condiciones de simulación para dicho acoplamiento. Mientras tanto, en esta sección se presentan los resultados obtenidos para una velocidad de agitación de 100 RPM en flujo laminar y una concentración inicial de fenol en la solución de 189 mg/L. Otros parámetros empleados son: concentración de fenol en el equilibrio $C_{Ae} = 112$ mg/L y una constante de cinética heterogénea de Pseudo-primer Orden $k = k'_1 = 1.2 \times 10^{-4}$ m/s. Con estos valores se obtuvieron los resultados mostrados en la Figura 3.31 a-c) donde se muestra que en el inicio, $t=0$ s, la concentración en todo el dominio del reactor es igual a la concentración inicial; sin embargo, en la frontera externa de las canastillas forradas por la FCA la concentración es menor. Además, se muestran con flechas de superficie la dirección del Flux de transporte de materia en $\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$, y se observa que la dirección de éstas es hacia las canastillas donde se adsorbe el fenol sobre la FCA. En la Figura 3.31 b) y a un tiempo $t=1$ min, la concentración en todo el dominio del reactor ha decaído y se ve claramente la formación de gradientes de concentración comprendidos entre 162 y 156 mg/L. Esto prueba que la concentración dentro del reactor no es homogénea en todo el dominio. Además, se observa que los flux máxicos se mueven en la dirección de la agitación y son de mayor dimensión en la zona cercana a las canastillas y en el dominio giratorio en las zonas de los baffles, tal como lo sugerían los perfiles de velocidad en el reactor. En la

Figura 3.31 c), y para un tiempo $t=30$ min, se alcanza el equilibrio y se puede observar que prácticamente no existen gradientes de concentración en todo el dominio del reactor y si existe este es menor a 1 mg/L. En el caso del Flux másico se puede observar que el transporte de soluto se debe únicamente a la velocidad de agitación, y es prácticamente homogéneo en el dominio giratorio.

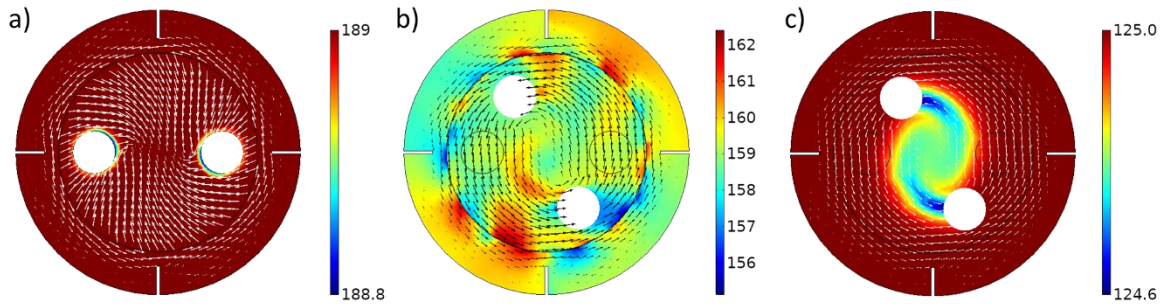


Figura 3.31 Perfiles de Concentración de fenol dentro del reactor (mg/L). Las flechas de color blanco y negro representan los fluxes másicos ($\text{kg}/\text{m}^2\text{s}$) a 100 RPM y concentración inicial de 189 mg/L. a) 0 minutos, b) 1 minuto, c) 30 minutos.

3.5.4.5 Interpretación de datos experimentales

Los datos experimentales se ajustaron para el modelo Convectivo-Difusivo. En la Figura 3.32 se muestran los ajustes realizados por este modelo para las diferentes velocidades de agitación, donde se muestra que el modelo ajusta de manera correcta el equilibrio de adsorción. Sin embargo, se tienen algunas discrepancias. Se debe considerar que las gráficas mostradas son una representación del promedio de los perfiles de concentración dados en el dominio del reactor para una geometría 2D tal como se muestra en la Figura 3.32. Se observan variaciones entre los datos predichos por el modelo propuesto y los datos experimentales. No obstante, si se considera que el modelo toma en consideración todos los gradientes de

concentración en el seno de la solución y hasta que el Fenol es adsorbido sobre la FCA, se puede afirmar que este modelo predice de manera correcta los datos de la velocidad de adsorción. Sin embargo, es un modelo robusto que requiere algunos ajustes en su programación, como el suavizado de las líneas.

Ahora bien en cuanto al significado físico de la constante cinética, se observa que depende de la velocidad de agitación y mientras mayor sean las revoluciones mayor es el valor de su constante de ajuste. Es necesario recordar que esta constante es de una cinética heterogénea por lo que tiene unidades de velocidad.

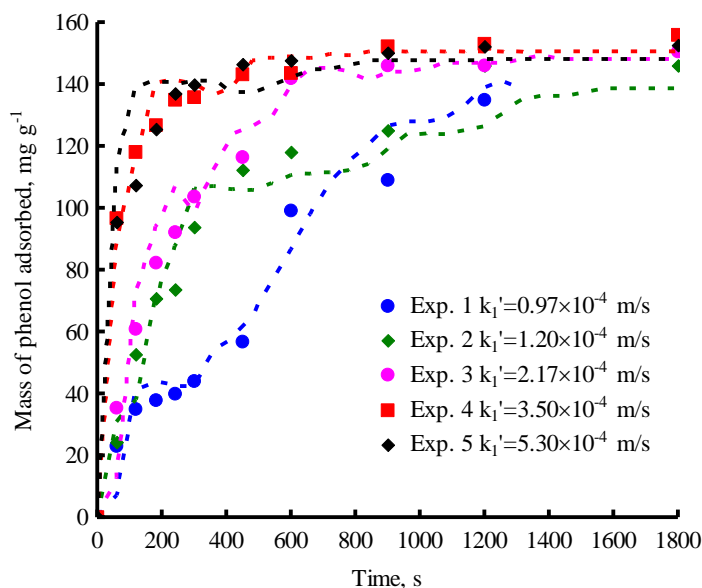


Figura 3.32 Cinéticas de adsorción de Fenol sobre FCA a diferentes velocidades de agitación. Las líneas punteadas representan la predicción por el Modelo Convectivo-Difusivo.

En la Figura 3.33 se presentan las curvas de decaimiento de la concentración de Fenol sobre FCA para diferentes concentraciones iniciales. Se observa que el modelo Convectivo-Difusivo predice de manera correcta los datos de equilibrio de adsorción y a la vez predice

de manera correcta los datos de velocidad de adsorción. Sin embargo, como ya se comentó los datos de las líneas de predicción son un promedio de la concentración dentro del dominio del reactor y por lo tanto se pueden observar algunos escalones muy pronunciados en el modelo. Ahora bien, la constante de cinética heterogénea del modelo también depende de la concentración inicial de Fenol en la solución.

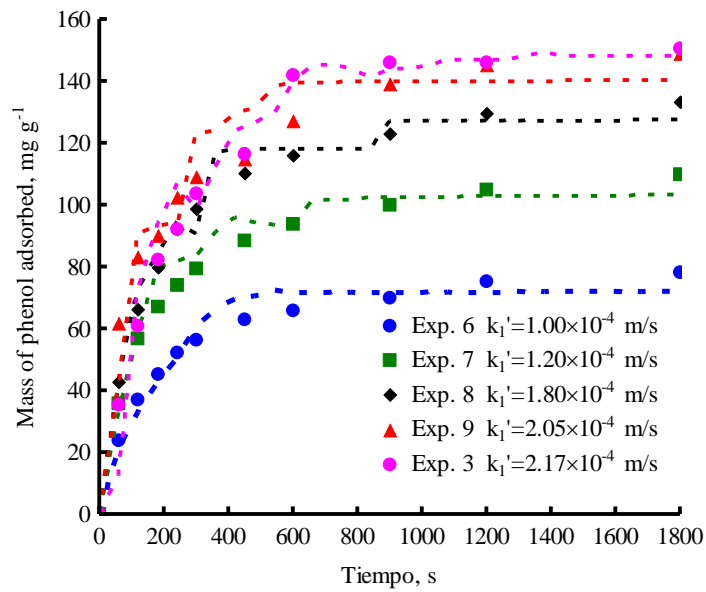


Figura 3.33 Cinéticas de adsorción de Fenol sobre FCA, a diferentes concentraciones iniciales. Las líneas punteadas representan la predicción por el Modelo Convectivo-Difusivo.

CAPITULO 4. CONCLUSIONES

El modelo cinético de primer orden es el modelo que mejor ajusta los datos experimentales a velocidades de agitación altas, pero no lo hace a bajas velocidades. Sin embargo, el parámetro de ajuste carece de significado físico, por lo que no es adecuado para hacer una extrapolación de los datos experimentales.

El modelo de transporte externo (MTE) ajusto satisfactoriamente los datos experimentales a velocidades de agitación elevadas 100, 150 y 200 RPM. Sin embargo, este modelo no ajusto satisfactoriamente a velocidades de agitación bajas 30 y 50 RPM. El MTE ajustó correctamente a bajas concentraciones, pero, presento mayor desviación conforme el aumento en la concentración.

Mediante el modelo de difusión en el volumen del poro se comprobó que no existen efectos difusionales en el sistema a partir de 100 RPM. Por lo que el desajuste del MTE a bajas velocidades se debe únicamente a efectos asociados a la hidrodinámica.

Para el modelo Convectivo-Difusivo se probó que la hidrodinámica presenta su mayor contribución de gradientes de velocidad en forma radial, además, que el modelo de turbulencia RANS empleado arroja resultados muy similares al modelo de flujo laminar en geometría 2D y 3D.

El acoplamiento multifísico probó que los gradientes de concentración dentro del reactor son reales y afectan los fluxes másicos. Para el modelo Convectivo-Difusivo se observó que ajusta de manera satisfactoria tanto a bajas como altas concentraciones, aunque se puede observar ciertas variaciones en las líneas de predicción lo que se puede atribuir a los gradientes de concentración puntuales dentro de la simulación.

BIBLIOGRAFIA

1. S.C. Ameta, Chapter 1 - Introduction (2018) 1-12.
2. M. Ayala, G. Gonzalez, Plantas de tratamiento de aguas residuales, tratamiento de aguas residuales 1 (2008) 3-5,13.
3. A. Rodriguez, P. Leton, R. Rosal, Dorado Miriam, Tecnologías Convencionales, in: J. de la Sota (Ed.), Tratamientos avanzados de aguas residuales, Elecé Industria Gráfica, Madrid, España, 2005, pp. 15-18,24,30.
4. Y.S. Ho, G. McKay, Sorption of dye from aqueous solution by peat, Chemical Engineering Journal 70 (1998) 115-124.
5. N. Le-Minh, S.J. Khan, J.E. Drewes, R.M. Stuetz, Fate of antibiotics during municipal water recycling treatment processes, Water Res. 44 (2010) 4295-4323.
6. B. Damiá, Los contaminantes emergentes: descripción y tratamientos, contaminantes emergentes 2019 (2014) 1.
7. Y. Fu, X. Liu, G. Chen, Adsorption of heavy metal sewage on nano-materials such as titanate/TiO₂ added lignin, Results in Physics 12 (2019) 405-411.
8. A. Derylo-Marczewska, M. Blachnio, A.W. Marczewski, M. Seczkowska, B. Tarasiuk, Phenoxyacid pesticide adsorption on activated carbon – Equilibrium and kinetics, Chemosphere 214 (2019) 349-360.
9. R. Leyva-Ramos, J. Rivera-Utrilla, N.A. Medellín-Castillo, M. Sanchez-Polo, Kinetic modeling of fluoride adsorption from aqueous solution onto bone char, Chemical Engineering Journal 158 (2010) 458-467.
10. Leyva Ramos, Fundamentos de adsorción en sistemas líquido-sólido, in: Leyva Ramos (Ed.), Tecnologías Económicas para el abatimiento de arsénico en agua, IBEROARSEN, ARGENTINA, 2010, pp. 43-50.
11. L. Ramos, Sólidos porosos, preparación, caracterización y aplicaciones: importancia y aplicaciones de la adsorción en fase líquida., in: Leyva Ramos (ed.), Sólidos porosos, preparación, caracterización y aplicaciones: importancia y aplicaciones de la adsorción en fase líquida., Universidad de los Andes, Bogotá, Colombia, 2007, pp. 155-211.
12. Pedro Coronado Oyarvide, Equilibrio y velocidad de adsorción de cadmio (ii) sobre arcillas naturales y clinoptilolita, equilibrio y velocidad de adsorción 1 (2015) 3-7.
13. I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, J. Am. Chem. Soc. 40 (1918) 1361-1403.

14. H. Freundlich, Über die absorption in lösungen, Über Die Adsorption in Lösungen (1906) 385-470.
15. W. Rudzinski, d.h. Everett, Chapter 2 - The Empirical Adsorption Isotherms (1992) 35-58.
16. E. Pedram, A.L. Hines, R.E. Poulson, D.O. Cooney, Adsorption of organics from a true in-situ oil shale retort water on activated carbon in packed beds, Chem. Eng. Commun. 15 (1982) 291-304.
17. C. Moreno-Castilla, J. Rivera-Utrilla, Carbon materials as adsorbents for the removal of pollutants from the aqueous phase, MRS Bull 26 (2001) 890-894.
18. J. Zheng, Q. Zhao, Z. Ye, Preparation and characterization of activated carbon fiber (ACF) from cotton woven waste, Appl. Surf. Sci. 299 (2014) 86-91.
19. J. Lin, G. Zhao, Preparation and characterization of high surface area activated carbon fibers from lignin, Polym. 8 (2016).
20. R. Leyva-Ramos, C.J. Geankoplis, Model simulation and analysis of surface diffusion of liquids in porous solids, Chemical Engineering Science 40 (1985) 799-807.
21. H. Khosropour, B. Rezaei, A.A. Ensafi, A selective and sensitive detection of residual hazardous textile dyes in wastewaters using voltammetric sensor, Microchem. J. 146 (2019) 548-556.
22. V. Ochoa, B. Maestroni, Chapter 9 - Pesticides in Water, Soil, and Sediments (2018) 133-147.
23. A.T. Paulino, F.A.S. Minasse, M.R. Guilherme, A.V. Reis, E.C. Muniz, J. Nozaki, Novel adsorbent based on silkworm chrysalides for removal of heavy metals from wastewaters, Journal of Colloid and Interface Science 301 (2006) 479-487.
24. Claudio Jiménez Cartagena, Contaminantes orgánicos emergentes en el ambiente: productos farmaceuticos, Productos Farmacéuticos 8 (2011) 143-153.
25. Y. Gossuin, Q.L. Vuong, NMR relaxometry for adsorption studies: Proof of concept with copper adsorption on activated alumina, Separation and Purification Technology 202 (2018) 138-143.
26. M. Hong, L. Yu, Y. Wang, J. Zhang, Z. Chen, L. Dong, Q. Zan, R. Li, Heavy metal adsorption with zeolites: The role of hierarchical pore architecture, Chemical Engineering Journal 359 (2019) 363-372.

27. A. Kausar, M. Iqbal, A. Javed, K. Aftab, Z. Nazli, H.N. Bhatti, S. Nouren, Dyes adsorption using clay and modified clay: A review, *Journal of Molecular Liquids* 256 (2018) 395-407.
28. M. Sirait, P.D.S. Manalu, Preparation Nature Nano-Bentonite as Adsorbent Heavy Metal Cd and Hg, *J. Phys. Conf. Ser.* 1120 (2018).
29. X. Tian, J. Liu, Y. Wang, F. Shi, Z. Shan, J. Zhou, J. Liu, Adsorption of antibiotics from aqueous solution by different aerogels, *Journal of Non-Crystalline Solids* 505 (2019) 72-78.
30. J. Li, K. Zhang, H. Zhang, Adsorption of antibiotics on microplastics, *Environmental Pollution* 237 (2018) 460-467.
31. K.L. Tan, B.H. Hameed, Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 74 (2017) 25-48.
32. R. Ocampo-Perez, R. Leyva-Ramos, P. Alonso-Davila, J. Rivera-Utrilla, M. Sanchez-Polo, Modeling adsorption rate of pyridine onto granular activated carbon, *Chemical Engineering Journal* 165 (2010) 133-141.
33. V. Díaz-Blancas, R. Ocampo-Pérez, R. Leyva-Ramos, P.A. Alonso-Dávila, A.I. Moral-Rodríguez, 3D modeling of the overall adsorption rate of metronidazole on granular activated carbon at low and high concentrations in aqueous solution, *Chemical Engineering Journal* 349 (2018) 82-91.
34. Y. Matsui, N. Ando, H. Sasaki, T. Matsushita, K. Ohno, Branched pore kinetic model analysis of geosmin adsorption on super-powdered activated carbon, *Water Research* 43 (2009) 3095-3103.
35. G.G. Valdés, Equilibrio y cinética de adsorción de cadmio (ii) y plomo (ii) en solución acuosa sobre novedosos materiales de carbono, *valdéz_garcía* 1 (2019) 1.
36. D. García-Cortés , U. Jáuregui-Haza, Hidrodinámica en tanques agitados con turbinas de disco con paletas planas, *Hidrodinámica en tanques agitados con turbinas de disco con paletas planas* 38 (2006) 97-113.
37. P. Hu, G. Chen, Z. Tian, H. Kang, Y. Jin, T. Appah, Investigating on multi-RANS models coupling simulation for flow mixing experiments, *Ann. Nucl. Energy* 142 (2020).
38. F. Rizzo, V. D'Alessandro, S. Montelpare, L. Giammichele, Computational study of a bluff body aerodynamics: Impact of the laminar-to-turbulent transition modelling., *Int. J. Mech. Sci.* 178 (2020).