



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y ESTUDIOS DE POSGRADO

**“EFECTO DEL ULTRASONIDO SOBRE LA
VELOCIDAD GLOBAL DE ADSORCIÓN DE FENOL
SOBRE MATERIALES DE CARBONO”**

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

PRESENTA:
IQ. ALBERTO SÁNCHEZ DIAZ

DIRECTORES:
DR. RAÚL OCAMPO PÉREZ

DRA. ESTHER MARÍA JOSÉ BAILÓN GARCÍA



SAN LUIS POTOSÍ. S.L.P. AGOSTO DE 2021

El programa de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí pertenece al Programa Nacional de Posgrados de Calidad (PNPC) del CONACyT, registro 000896, en el Nivel Consolidado.

Número de registro de beca otorgada por CONACyT 1008270.



Efecto del ultrasonido sobre la velocidad global de adsorción de Fenol sobre materiales de carbono por Sánchez Díaz Alberto se distribuye bajo una Licencia Creative Commons Atribución-NoComercial-SinDerivadas 4.0 Internacional.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y ESTUDIOS DE POSGRADO

“EFECTO DEL ULTRASONIDO SOBRE LA VELOCIDAD GLOBAL DE ADSORCIÓN DE FENOL SOBRE MATERIALES DE CARBONO”

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

PRESENTA:

IQ. ALBERTO SÁNCHEZ DIAZ

DIRECTORES:

DR. RAÚL OCAMPO PÉREZ
DRA. ESTHER MARÍA JOSÉ BAILÓN GARCÍA

SINODALES:

Dr. Raúl Ocampo Pérez
Presidente

_____ **Firma**

Dra. Erika Padilla Ortega
Secretaria

_____ **Firma**

Dr. Nahum Andrés Medellín Castillo
Vocal

_____ **Firma**

Dra. Esther María José Bailón García
Vocal

_____ **Firma**



San Luis Potosí, S.L.P.
Agosto 2021



**Comité Académico del Posgrado
En Ciencias en Ingeniería Química
Facultad de Ciencias Químicas / UASLP
Presente:**

Por medio de la presente comunicamos que la tesis llevada a cabo por el alumno de Maestría IQ. Alberto Sánchez Díaz, titulada “EFECTO DEL ULTRASONIDO SOBRE LA VELOCIDAD GLOBAL DE ADSORCIÓN DE FENOL SOBRE MATERIALES DE CARBONO”, ha sido concluida y aprobada por el comité tutorial para dar inicio a los trámites correspondientes para su titulación, la cual tendrá lugar tentativamente el próximo 24 de agosto a las 12:00 hrs. En el Auditorio Chico (G203), de la Facultad.

ATENTAMENTE

Dr. Raúl Ocampo Pérez

Dra. Erika Padilla Ortega

**Dr. Nahum Andrés
Medellín Castillo**

**Dra. Esther María
José Bailón García**



DEDICATORIA

A mi Familia, motor y origen de todo lo que soy ahora. Con profundo amor les dedico el fruto de mi trabajo.

A mi Pareja y compañera de vida, Ana Elizabeth Luna Martínez. Todo éxito en mi vida te pertenece a ti también.

AGRADECIMIENTOS

A Dios, la Vida y el Destino por haberme traído a este momento y darme la oportunidad de luchar por el mundo que quiero.

A mis padres por respaldar cada una de mis decisiones, apoyarme, ayudarme y darme la libertad de ser yo mismo.

A mi amada Luna por hacer de mi vida un emocionante y divertido proyecto y por convertir cada momento en un verdadero tesoro.

A mi hermano Homar por ser un apoyo fundamental en mi vida y por enseñarme que en la vida es necesario romper expectativas para crear tus propios caminos.

Al Dr. Raúl Ocampo Pérez por su ilustre apoyo, su paciencia y sobre todo por su confianza para permitirme llevar a cabo este proyecto.

A la Dra. Esther María José Bailón García por su apoyo y consejos en la realización de esta Tesis.

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

A mis amigos Diego, Yesica y Claudia, un equipo insuperable. A Israel y Víctor amigos íntimos y confiables. A mis amigos miembros de Vuela Alto por todas las experiencias vividas y retos superados.

A todos los profesores que fueron parte de mi formación, gracias por ilustrarme y convertirme en quien soy ahora.

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)

CVU No. 1008270

Departamento de Química Inorgánica

Universidad de Granada, España

AGRADECIMIENTOS POR APOYO TÉCNICO

A la Dra. Esther María José Bailón García por su apoyo en la parte de caracterización de los materiales adsorbentes presentes en este artículo.

A mis compañeros del grupo de investigación PAO's por capacitarme en el uso de los equipos de laboratorio y apoyarme en la parte experimental.

RESUMEN

El objetivo de esta Tesis fue investigar el equilibrio y velocidad de adsorción de fenol sobre una serie de pellets de carbón activado con diferentes características químicas y texturales en presencia de agitación convencional y ultrasonido de alta frecuencia. Adicionalmente, los datos de velocidad de adsorción se modelaron empleando un modelo de difusión en tres dimensiones para considerar la geometría del adsorbente y, así, esclarecer que la resistencia a la transferencia de masa se mejora en presencia de ultrasonido. La muestra original empleada, fue un carbón activado comercial preparado a partir de cáscara de coco, el cual fue sometido a un proceso de activación física con CO_2 a tiempos de 1, 2, 4 y 6 h. Estos materiales se caracterizaron químicamente, textural y morfológicamente empleando XPS, adsorción de N_2 a 77 K y de CO_2 a 273 K, y microscopía electrónica de barrido. Los resultados demostraron que los materiales tuvieron un área específica de 997 a 1158 m^2/g y un diámetro de microporo que va de 0.74 a 1.44 nm, ambos valores incrementaron conforme aumentó el tiempo de activación del material. Los datos de equilibrio de adsorción de fenol para los distintos materiales a 25°C y 45°C se correlacionaron de mejor manera con el modelo de Redlich-Peterson y mostraron que la capacidad de adsorción está directamente relacionada con la accesibilidad del fenol a la microporosidad del material, ya que se incrementó a medida que se aumentó la anchura promedio de los microporos. Por otra parte, los datos experimentales de velocidad de adsorción en presencia y ausencia de ultrasonido se correlacionaron con tres modelos de difusión (PVDM, PVSDM y SDM) con el objetivo de estimar el mecanismo de difusión gobernante. Para ambas estrategias, el modelo PVSDM mostró ser el más apropiado para ajustar los resultados experimentales pues considera la participación en paralelo de dos

mecanismos de difusión intraparticular: la difusión superficial y la difusión en el volumen del poro. También demostró que la difusión superficial tiene un impacto mucho mayor en el sistema, que la difusión en el volumen del poro, por lo cual es el mecanismo que gobierna la difusión intraparticular de fenol. Finalmente, se demostró que la presencia de ultrasonido favorece la velocidad global de adsorción. A manera de ejemplo, para la muestra PCA (sin modificación) y PCA-6 (con 6 horas de reactivación) la difusión superficial (D_s) tuvo un incremento de 138.6% y 76.7% respectivamente utilizando ultrasonido de 20kHz y 30% de amplitud, comparado con agitación convencional, esto también se refleja en el tiempo de equilibrio el cual se redujo un 43% y 44% respectivamente.

Palabras clave: adsorción, ultrasonido, carbón activado modificado, equilibrio de adsorción, cinética de adsorción.

ABSTRACT

The objective of this Thesis was to investigate the equilibrium and adsorption rate of phenol on a series of activated carbon pellets with different chemical and textural characteristics in the presence of conventional agitation and high frequency ultrasound. Additionally, the adsorption rate data were modeled using a three-dimensional diffusion model to consider the adsorbent geometry and, thus, to clarify which mass transfer resistance is enhanced by the presence of ultrasound. The original sample used was a commercial activated carbon prepared from coconut shell, which was subjected to a physical activation process with CO₂ at times of 1, 2, 4 and 6 h. These materials were chemically, texturally and morphologically characterized using XPS, N₂ adsorption at 77 K and CO₂ adsorption at 273 K, and scanning electron microscopy. The results showed that the materials had a surface area ranging from 997 to 1158 m²/g and a micropore width between 0.74 and 1.44 nm, both values increased as the activation time augmented. The phenol adsorption equilibrium data for the different materials at 25°C and 45°C correlated best with the Redlich-Peterson model, and showed that the adsorption capacity is directly related to the accessibility of phenol towards the microporosity of the material, since it increased as the average width of the micropores augmented.

On the other hand, the experimental adsorption rate data in the presence and absence of ultrasound were correlated with three diffusion models (PVDM, PVSDM and SDM) to estimate the governing diffusion mechanism. In general, the PVSDM model proved to be the most appropriate to fit the experimental results as it considers the parallel participation of two intra-particle diffusion mechanisms. It also showed that surface diffusion has a much greater impact on the system than pore volume diffusion, thereby being the mechanism that governs the intraparticle diffusion of phenol.

Finally, it was demonstrated that the presence of ultrasound favors the overall adsorption rate. As an example, for the PCA sample (without modification) and PCA-6 (with 6 hours of reactivation) the surface diffusion (SD) had an increase of 138.6% and 76.7% respectively using ultrasound of 20kHz and 30% amplitude, compared to conventional agitation, this is also reflected in the equilibrium time which was reduced by 43% and 44% respectively.

Keywords: adsorption, ultrasound, modified activated carbon, adsorption balance, adsorption kinetics.

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN	vii
ÍNDICE DE FIGURAS	xiii
ÍNDICE DE TABLAS.....	xvii
CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN.....	1
CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES	3
2.1 CARBÓN ACTIVADO	4
2.2 EQUILIBRIO Y VELOCIDAD DE ADSORCIÓN	8
2.2.1 Adsorción	8
2.2.2 Velocidad de adsorción	9
2.3 GENERALIDADES DEL ULTRASONIDO.....	11
2.3.1 Aplicaciones del ultrasonido.....	13
CAPITULO 3. EFECTO DEL ULTRASONIDO SOBRE EL EQUILIBRIO Y VELOCIDAD DE ADSORCIÓN DE FENOL SOBRE PELLETS DE CARBÓN ACTIVADO	16
3.1 INTRODUCCIÓN.....	16
3.2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	21
3.2.1 Adsorbato	21
3.2.2 Adsorbente	23
3.2.2.1 XPS.....	24
3.2.2.2 FESEM	24
3.2.2.3 Isotermas de adsorción de N ₂ y CO ₂	25
3.2.3 Obtención de los datos de equilibrio de adsorción	25
3.2.3.1 Modelo de Langmuir	27
3.2.3.2 Modelo de Freundlich.....	27
3.2.3.3 Modelo de Redlich-Peterson	28
3.2.3.4 Desviación estándar normalizada	29
3.2.4 Obtención de los datos de velocidad de adsorción en ausencia y presencia de ultrasonido	29

3.2.5 Modelado matemático de la velocidad de adsorción	32
3.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	34
3.3.1 Activación Física del Carbón activado.	34
3.3.2 Morfología de la superficie	37
3.3.3 Propiedades texturales de los carbones activados.....	39
3.3.5 Espectroscopía de fotoemisión de rayos X (XPS)	44
3.3.6 Equilibrio de adsorción	48
3.3.7 Velocidad de adsorción	54
3.3.7.1 Interpretación de los datos experimentales con el modelo PVDM.....	56
3.3.7.2 Aplicación de los modelos PVSDM y SDM.....	58
3.3.7.3 Efecto de la velocidad de agitación en ausencia y presencia de ultrasonido sobre la velocidad global de adsorción	66
CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES.....	80
BIBLIOGRAFIA	83
ANEXO: NOMENCLATURA	90

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2. 1. Representación esquemática de la estructura del grafito. 3

Figura 2. 2. Representación esquemática de la estructura de un carbón activado..... 4

Figura 2. 3. Ionización de los grupos funcionales presentes en el carbón activado en función del pH del medio. 7

Figura 2. 4. Ciclo de vida de una burbuja de cavitación 12

Figura 3. 1. Diagrama de distribución de especies del fenol. 22

Figura 3. 2. Diagrama esquemático para la obtención de los adsorbentes modificados con CO₂. 24

Figura 3. 3. Diagrama esquemático para la obtención de los datos de equilibrio de adsorción de Fenol sobre los diferentes adsorbentes. 26

Figura 3. 4. Diagrama esquemático para la obtención de los datos de velocidad de adsorción sin asistencia de ultrasonido. 31

Figura 3. 5. Diagrama esquemático para la obtención de los datos de velocidad de adsorción con asistencia de ultrasonido. 31

Figura 3. 6. Diagrama esquemático de la aplicación del modelo general de difusión. 33

Figura 3. 7. Diagrama de equilibrio de la reacción de Boudouard con exceso de carbón. 34

Figura 3. 8. Equilibrio de la reacción de Boudouard: Variaciones de la concentración de CO. 35

Figura 3. 9. Micrografías de las muestras PCA (a, d, g), PCA-2 (b, e, h) y PCA-6 (c, f, i) a 10, 500 y 10000 aumentos, respectivamente. 38

Figura 3. 10. Isothermas de adsorción de N ₂ a a) 77 K y b) CO ₂ a 273K, respectivamente.	40
Figura 3. 11. Variación de las propiedades texturales a) S _{N2} , b) S _{mic} , c) W _{0.95} , d) W _o (N ₂), e) W _{meso} y f) L _o (N ₂) en función del tiempo de reactivación.	43
Figura 3. 12. Distribución de tamaños de poro obtenida mediante la aplicación del modelo 2D-NLDFT.	44
Figura 3. 13. Deconvolución de los espectros XP para las regiones O1s: a) PCA, b) PCA-2 y c) PCA-6 y región C1s: a) PCA, b) PCA-2 y c) PCA-6.	47
Figura 3. 14. Isotherma de adsorción de Fenol sobre los distintos carbones activados a 25°C.	48
Figura 3. 15. Variación de la máxima capacidad de adsorción de los distintos carbones (PCA, PCA-1, PCA-2, PCA-4, PCA-6) a 25°C con distintas propiedades de textura.	49
Figura 3. 16. Isotherma de adsorción de Fenol sobre los distintos carbones activados a 45°C.	50
Figura 3. 17. Curvas de decaimiento de la concentración de fenol para las muestras a) PCA y b) PCA-6. Las líneas representan la predicción del modelo PVDM.	58
Figura 3. 18. Curvas de decaimiento de la concentración de Fenol sobre la muestra a) PCA y b) PCA-6. Las líneas representan la predicción del modelo PVSDM.	59
Figura 3. 19. Variación de D _s respecto a la capacidad de adsorción en el equilibrio (q _e) para los diferentes materiales adsorbentes.	60
Figura 3. 20. Evolución de los perfiles de concentración de fenol durante su adsorción en la muestra PCA para el Exp. 5.	61

Figura 3. 21. Evolución de la magnitud y dirección de a) N_{AS} y b) N_{AP} durante la adsorción de Fenol para el Exp. 5..... 62

Figura 3. 22. Evolución de SDCP% durante la adsorción de Fenol para el Exp. 5. 63

Figura 3. 23. Curvas de decaimiento de la concentración de fenol sobre las muestras a) PCA b) PCA-6, junto con la predicción del modelo SDM (a PCA y b PCA-6) 65

Figura 3. 24. Comparación del valor de D_s obtenido con el modelo PVSDM con el modelo SDM en función de la cantidad adsorbida en el equilibrio para a)PCA y b) PCA-6. 66

Figura 3. 25. Cinéticas de adsorción de Fenol a 500 mg/L sobre PCA a 25°C variando las revoluciones de agitación con modelado PVSDM. 67

Figura 3. 26. Curvas de decaimiento de la concentración en la adsorción de Fenol a una concentración inicial de 700 mg/L sobre PCA con y sin asistencia de Ultrasonido ajustado al modelo PVSDM. 70

Figura 3. 27. Curvas de decaimiento de la concentración en la adsorción de Fenol a una concentración inicial de 700 mg/L sobre PCA-6 con y sin asistencia de Ultrasonido ajustado al modelo PVSDM. 71

Figura 3. 28. Resultados de la Difusión superficial aplicando el modelo PVSDM a los resultados de adsorción de Fenol sin ultrasonido y con asistencia de ultrasonido a 30% y 40% de amplitud. 73

Figura 3. 29. Resultados de la capacidad de adsorción en el equilibrio aplicando el modelo PVSDM a los resultados de adsorción de Fenol sin ultrasonido y con asistencia de ultrasonido a 30% y 40% de amplitud. 74

Figura 3. 30. Variación de la difusividad superficial respecto a q_e para PCA y PCA-6 con y sin implementación de ultrasonido. 75

Figura 3. 31. Variación del coeficiente de transporte externo de masa K_L con respecto a la capacidad de adsorción en el equilibrio q_e para PCA y PCA-6 con y sin aplicación de ultrasonido. 76

Figura 3. 32. Variación de la capacidad de adsorción respecto a la concentración en equilibrio de fenol en los sistemas de adsorción con PCA y PCA-6, con y sin asistencia de ultrasonido. 77

Figura 3. 33. Variación del valor de difusividad superficial respecto a a) Diámetro promedio de microporo y b) Volumen de microporo de los distintos materiales adsorbentes con y sin presencia de ultrasonido. 78

Figura 3. 34. Análisis térmico de la influencia de ultrasonido sobre medios acuosos, con baño a temperatura constante y con diferentes amplitudes de onda (amp). 79

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 3. 1. Propiedades fisicoquímicas del fenol.	22
Tabla 3. 2a. Características texturales de los carbones activados. (área específica y volumen de microporos).	42
Tabla 3. 2b. Características texturales de los carbones activados. (Volumen de poros y tamaño de microporos).	42
Tabla 3. 3. Energías de enlace (eV) de las regiones C1s y O1s para las muestras PCA, PCA-2 y PCA-6.	46
Tabla 3. 4. Parámetros de las isothermas obtenidas de la adsorción de fenol a 25°C	52
Tabla 3. 5. Parámetros de las isothermas obtenidas de la adsorción de fenol a 45°C	52
Tabla 3. 6. Máximas capacidades de adsorción de Fenol en distintos materiales adsorbentes reportadas en la literatura.	53
Tabla 3. 7. Condiciones experimentales y tiempos de equilibrio alcanzados durante la adsorción de fenol sobre los distintos adsorbentes a T = 25°C.	55
Tabla 3. 8. Parámetros del ajuste del modelo PVSDM.	64
Tabla 3. 9. Resultados del modelado de los resultados experimentales de la adsorción de Fenol sobre pellets de carbón con asistencia de ultrasonido y con distintas velocidades de agitación.	72

CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN

La adsorción es un fenómeno fisicoquímico que ha ganado importancia en los últimos años gracias a su aplicación para la eliminación de diversos contaminantes en solución acuosa. Mas aun, esta tecnología es de fácil implementación, flexible y requiere bajos costos energéticos. No obstante, una de las principales limitantes al momento de implementar sistemas de adsorción es el gran volumen requerido para los equipos del sistema, esto gracias a la baja velocidad de adsorción de la mayoría de los adsorbentes. Por lo tanto, desde hace algunos años se han buscado métodos para mejorar la cinética de adsorción y, al mismo tiempo, reducir los grandes volúmenes de los equipos.

El ultrasonido de baja frecuencia se utiliza actualmente en proceso industriales para múltiples tareas que van desde la eliminación de impurezas en diversos metales [1], para encontrar desperfectos en equipos y tuberías [2], y actualmente se estudia su contribución para mejorar la velocidad de adsorción debido a las ventajas de acción mecánica y cavitación acústica que genera este tipo de onda sobre la transferencia de masa. A pesar de que existen estudios que justifican la implementación del ultrasonido para mejorar la cinética de adsorción en determinados sistemas, no hay muchos estudios que expliquen cuál de los fenómenos involucrados en el proceso de adsorción es el que se beneficia con la presencia del ultrasonido.

Los materiales de carbono se encuentran entre los adsorbentes más utilizados en la industria debido a su estructura porosa interna y su gran área específica, así como su fácil manipulación para agregar grupos funcionales. En los últimos años el estudio de este material se ha enfocado a su producción en base a precursores abundantes y económicos como son subproductos agrícolas [3]. En diversos artículos se ha estudiado la efectividad de los

materiales de carbono para la adsorción de fenol en el agua, el cual es un contaminante proveniente de la industria del petróleo y petroquímica y es común en aguas residuales.

En este estudio se busca dar respuesta a la pregunta ¿Cómo beneficia el ultrasonido la velocidad global de adsorción y que mecanismos de transferencia de masa se potencian?

CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES

El carbono como elemento tiene un número atómico de 6 y presenta la siguiente configuración electrónica $[\text{He}]2s^2 2p^2$. Los átomos de este elemento pueden tener hasta tres tipos de hibridación de orbitales, los cuales son sp^3 , sp^2 y sp . Estos tipos de hibridación dan lugar a las estructuras básicas del carbono, las cuales son: diamante (hibridación sp^3) con estructura tetraédrica, grafito (hibridación sp^2) con estructura trigonal plana y carbonos (hibridación sp) con estructura lineal. El diamante presenta además de su estructura tetraédrica una estructura cúbica centrada en las caras, además, la lonsdaleíta también tiene hibridación sp^3 y está constituida por tetraedros ensamblados entre sí en una red hexagonal tipo wurtzita, pero esta estructura es mucho menos frecuente [4].

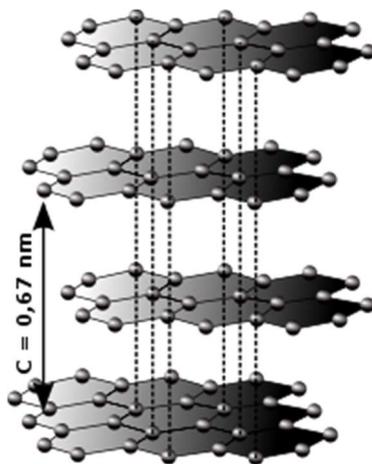


Figura 2. 1. Representación esquemática de la estructura del grafito.

En el grafito, los átomos de carbono están colocados en forma de láminas, por lo que cada átomo está rodeado de otros 3 a una distancia de 0.142 nm. Las láminas se sitúan de forma paralela en su estructura cristalina teniendo una distancia entre ellas de 0.335 nm. Esta distancia se puede considerar grande para que exista un verdadero enlace por lo que se deduce que estas láminas están unidas por fuerzas más débiles [5]. Gracias a que los átomos de carbono tienen una hibridación sp^2 , estos se pueden unir a otros átomos de carbono formando

un plano y a su vez formando ángulos de 120° con los otros átomos, dando lugar a la forma hexagonal de los anillos que constituyen una lámina. Las láminas de grafito son eléctricamente neutras y están unidas a las dos inmediatas mediante fuerzas de van der Waals. La estructura química del carbón activado puede definirse como una forma bruta de grafito, con una estructura amorfa aleatoria altamente porosa con poros de distintas dimensiones, desde cavidades y huecos visibles hasta otros de dimensiones moleculares [6].

2.1 CARBÓN ACTIVADO

El carbón activado puede considerarse una combinación armónica de la estructura del diamante y el grafito, pues durante mucho tiempo se consideraron carbones amorfos, sin embargo, ahora se sabe que tiene una estructura microcristalina que de acuerdo con su forma de preparación se asemeja más a la estructura del grafito [7].

Un carbón activado está constituido por microcristales elementales en el que los planos hexagonales no están bien orientados, sino solapados o desplazados unos de otros por lo que aparentan tener una estructura desordenada. Esta diferencia estructural con el diamante o el grafito es lo que le permite al carbón activado tener una mayor extensión de superficie accesible para moléculas que desean adsorberse.



Figura 2.2. Representación esquemática de la estructura de un carbón activado.

El carbón activado se puede definir como un material de origen biológico que se prepara de forma artificial dotándolo de una estructura porosa. Su característica más importante es su capacidad adsorbente debido a su estructura porosa [8], sin embargo, las propiedades de cada carbón dependen en gran medida del material precursor, ya que este determina de forma esencial las características estructurales del carbón activado [9]. Ya se ha podido demostrar que existen una gran cantidad de materiales biológicos con los cuales se puede sintetizar el carbón activado, algunos de estos son el hueso y orujo de aceituna, la madera de olivo, la cáscara de almendra, el hueso de melocotón, el hueso de ciruela, el hueso de albaricoque y el hueso de cereza; estos son subproductos agrícolas que proporcionan carbones activados granulares que presentan características similares a los utilizados directamente en la industria [10-15].

La importancia de utilizar subproductos agrícolas para la elaboración de carbón activado radica en que tiene un costo de materia prima muy bajo y a la vez muy abundante, a la vez que puede ser elaborado cerca las industrias que van a comprarlo.

Existen dos procesos de activación: activación física [16], y activación química.

Activación física. La activación física o térmica involucra dos etapas, la carbonización del precursor a temperaturas entre 400°C y 900°C en atmósfera inerte y la activación del char resultante en presencia de agentes gasificantes. Algunos agentes activantes pueden ser dióxido de carbono o vapor de agua [17]. Durante la etapa de carbonización la mayoría de los heteroátomos del precursor, como O, H y N, son liberados como especies volátiles, con lo que se produce un enriquecimiento en carbono y un aumento de la aromaticidad, comparado con el precursor. Debido a la masa liberada, este incremento de la aromaticidad está acompañado de un aumento de la microporosidad incipiente, ya que las capas aromáticas están entrecruzadas de forma aleatoria e irregular, dejando intersticios.

Estos intersticios se llenan con material tipo alquitrán o productos de descomposición que bloquean la estructura. Esta estructura es la que se desarrolla y mejora durante la activación. Durante la etapa de activación tiene lugar la reacción entre los átomos de carbono y el gas utilizado en la activación. En términos sencillos, la activación física es un proceso de gasificación selectiva de átomos de carbono, donde no todos los átomos tienen la misma reactividad. Suele considerarse que hay dos etapas diferenciadas, una primera, en la que se gasifica todo el material desorganizado, y una segunda, en la que se abren los poros que inicialmente estaban cerrados o bloqueados.

La activación química involucra una etapa inicial de impregnación del agente activante. En la impregnación, generalmente se utiliza una solución concentrada que se mezcla con el material inicial y se deja actuar durante un tiempo determinado a una temperatura inferior a 100°C. En algunos casos, la mezcla se realiza cuando el agente activante está en estado sólido, por tanto, no es necesaria la impregnación. Transcurrido este período, se aplica un proceso pirolítico donde la carbonización y la activación se dan a la vez en ausencia de aire en un rango de temperaturas entre 400°C y 900°C. En esta etapa, el agente químico deshidrata la materia prima y se incrementa el grado de aromatización del carbón, creando la estructura porosa tridimensional. Posteriormente, se necesita una etapa de lavado para eliminar el exceso de agente activante. Algunos químicos que pueden implementarse en esta etapa son cloruro de zinc, cloruro de aluminio o ácido fosfórico [18].

En la elaboración de carbón activado se busca mantener un equilibrio entre los poros de transporte y los poros de adsorción, o lo que es lo mismo, hay que buscar un elevado transporte del adsorbato hasta los sitios activos, y por supuesto, tener suficientes sitios activos para cumplir con la capacidad de adsorción deseada.

La composición elemental media de un carbón activado es aproximadamente de un 90% C, 0.5% H, 6% O, 0.5% S y el resto de cenizas. Por este motivo, estos sólidos contienen una cantidad apreciable de heteroátomos (oxígeno, nitrógeno, azufre, hidrógeno etc.) que pueden provenir tanto del material de partida, del proceso de activación, de tratamientos posteriores o incluso de su exposición al aire [19].

Cuando el carbón activado se contacta con una solución acuosa se genera en éste una carga eléctrica (Figura 1.3). El signo de esta carga superficial depende del pH del medio y de las características superficiales del adsorbente [20]. Al pH al cual la carga del carbón activado es nula, se le denomina pH del punto cero de carga (pHPCC). Así, para valores de pH superiores al pHPCC, el carbón presenta carga negativa superficial, mientras que para valores de pH inferiores al pHPCC, el carbón presenta carga superficial positiva. Los carbones activados han sido clasificados, dependiendo del valor del pHPCC, en carbones básicos, también denominados H ($\text{pHPCC} > 7$) o carbones ácidos, denominados L ($\text{pHPCC} < 7$). En general, los carbones ácidos se caracterizan por presentar elevadas concentraciones de grupos oxigenados superficiales, como los grupos carboxílicos ($\text{pKa} \approx 3-6$), lactonas ($\text{pKa} \approx 7-9$) y fenoles ($\text{pKa} \approx 8-11$).

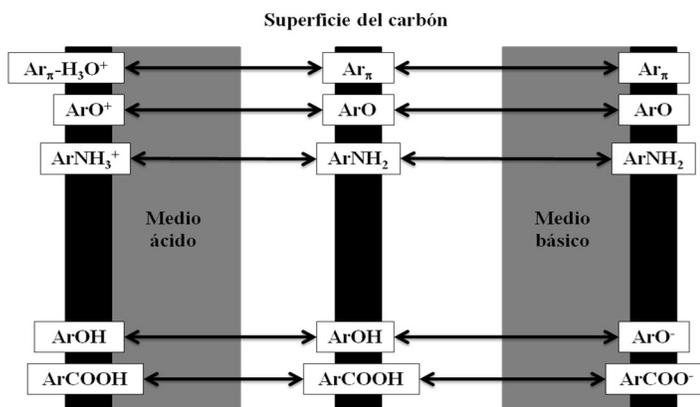


Figura 2. 3. Ionización de los grupos funcionales presentes en el carbón activado en función del pH del medio.

Varios estudios se han realizado para explicar el mecanismo de adsorción de los compuestos orgánicos sobre carbón activado, obteniéndose lo siguiente [19]:

La interacción entre los compuestos aromáticos y la superficie del carbón involucra fuerzas dispersivas entre los electrones π del anillo aromático del adsorbato y los electrones π de los planos grafénicos de la superficie del carbón activado. Así, los grupos funcionales, tanto del adsorbato como del carbón activado, que sean activantes (donadores de electrones) potenciarán el proceso de adsorción; por el contrario, los grupos desactivantes (aceptores de electrones) disminuirán la adsorción. Por lo tanto, debido a que, en general, los grupos funcionales de oxígeno del carbón presentan propiedades desactivantes, retiran electrones de la banda π de la superficie del carbón activado; por consiguiente, un incremento en la concentración de los mismos provocará una disminución en la capacidad de adsorción del carbón activado.

Otro mecanismo de adsorción de los compuestos orgánicos es la formación de un complejo donador-aceptor que involucra a los complejos superficiales tipo carbonilo, los cuales actúan como donantes y el anillo aromático del compuesto orgánico que actúa como aceptor.

2.2 EQUILIBRIO Y VELOCIDAD DE ADSORCIÓN

2.2.1 Adsorción

La adsorción, de acuerdo con el “Compendium of chemical terminology” IUPAC de 1997, se define como un fenómeno que involucra el incremento de la concentración de masa de un adsorbato (ya sea gas o líquido) en la superficie de un material adsorbente (generalmente un sólido). Este proceso ocurre en la región entre dos fases, conocida como interfase y puede ser del tipo gas-sólido o líquido-sólido [21].

La adsorción, de igual forma, es el resultado de la aparición de fuerzas moleculares en la superficie de un adsorbente. Cuando el adsorbente se somete en la fase líquida o gaseosa, se producen interacciones para compensar las fuerzas intermoleculares, mediante la atracción de moléculas presentes en esta fase.

De acuerdo con la naturaleza del proceso de adsorción existen dos tipos:

- 1- Adsorción física o fisisorción. Este proceso es reversible e involucra interacciones físicas débiles como las fuerzas electrostáticas y las fuerzas de Van der Waals, entre las partículas que se adsorben y la superficie del adsorbente.
- 2- Adsorción química o quimisorción. Este proceso, por lo general irreversible, es el resultado de una interacción química (del mismo tipo de un enlace químico) entre la superficie del material adsorbente y el adsorbato. En muchos procesos ambos tipos de adsorción ocurren a la vez.

Existen dos tipos de adsorción, la adsorción gas/sólido y líquido/sólido. Ambos tipos se pueden clasificar según el tipo de interacción que produce la separación y si el proceso ocurre en fase dinámica o estática.

Existen varios factores que afectan el fenómeno de adsorción en sistemas líquido-sólido, como son: la naturaleza física del adsorbente (estructura porosa, contenido de cenizas, grupos funcionales), la naturaleza del adsorbato (pKa, grupos funcionales presentes, polaridad, peso molecular y tamaño de molécula) y, por último, las condiciones de la solución, como el pH, la fuerza iónica y la concentración del adsorbato.

2.2.2 Velocidad de adsorción

La mayoría de los adsorbentes comerciales usados en el proceso de adsorción son materiales porosos, los cuales poseen altas capacidades de adsorción y grandes áreas

específicas lo que resulta en una amplia distribución de tamaños de poro. Las moléculas de adsorbato que se encuentran en el seno de la solución deben difundirse dentro de las partículas para llegar a los sitios activos donde se adsorben. Dependiendo de la estructura del adsorbente, varios tipos de mecanismos de difusión pueden ser el mecanismo controlante del proceso, o algunas veces dos o tres mecanismos pueden ser importantes. Varios autores han concordado que los dos principales mecanismos de difusión intraparticular en fase líquida son: la difusión en el volumen del poro y la difusión superficial [22, 23]. Así, la velocidad global de adsorción de un soluto o adsorbente desde la solución hasta los sitios activos de un adsorbente poroso, puede ser interpretada por un modelo que considera tres etapas [24].

El mecanismo del fenómeno de adsorción ocurre en tres etapas las cuales pueden ser las etapas controlantes de la velocidad de adsorción:

- 1- Transferencia de masa externa: Esta fase consiste en que la partícula que se convertirá en adsorbato se aproxima a la superficie del adsorbente atravesando el medio.
- 2- Transferencia de masa interna: denominada también difusión intraparticular. Esta etapa se ve afectada por la morfología del material adsorbente y puede mejorarse con incrementos de temperatura o aumentando el área específica del material adsorbente.
- 3- Adsorción: El adsorbato queda retenido en los sitios activos. Este puede desplazarse sobre la superficie del poro a través de la difusión superficial [25].

De las etapas anteriores, la difusión intraparticular en la mayoría de los casos es la etapa controlante en la velocidad de adsorción, de este punto se origina la idea de que deban

buscarse soluciones para incrementar la velocidad de adsorción al interior de los poros como lo es la aplicación del ultrasonido.

2.3 GENERALIDADES DEL ULTRASONIDO

Al aplicar una fuerza sobre cierto objeto con propiedades elásticas se va a generar sobre él una deformación, la cual se va a producir en forma de una compresión o de elongación. La deformación se transmitirá a través del cuerpo de dicho objeto en forma de un movimiento ondulatorio u onda elástica [26]. Esta vibración hace que se impulse el medio alrededor de él, de manera que el medio copia el movimiento ondulatorio del objeto, produciendo la transmisión de la onda a través de éste. La onda al propagarse por el medio presenta una frecuencia característica, si esta frecuencia se encuentra en el rango audible por el humano, podemos detectarla a través del oído como sonido. El sonido se propaga generalmente en forma de ondas longitudinales que se irradian de la fuente de origen en forma radial. Para su propagación el medio debe tener ciertas características de densidad y temperatura que determinarán la velocidad del sonido emitido. La transmisión de ondas implica transferencia de energía a través del espacio [27].

La onda elástica va a tener un modelo sinusoidal, lo que significa una oscilación repetitiva y suave, que se modifica por distintas magnitudes variables, tales como la intensidad, la longitud, amplitud y la frecuencia. La intensidad de un sonido se define como la energía media que atraviesa la superficie en dirección perpendicular a la propagación de la unidad de onda en una unidad de tiempo. La longitud de onda se define como la distancia que existe entre cada repetición de la curva descrita por la onda (medida generalmente en nanómetros nm) y la frecuencia se define como la variable que considera al número de oscilaciones o ciclos que se generan en un segundo [26, 27]. La unidad que mide la frecuencia de las ondas se denomina Hercio (Hz), y se define como la frecuencia de un movimiento

vibratorio que ejecuta una vibración cada segundo [28]. El sentido de audición humano tiene capacidad de percibir ondas entre 16 Hz a 20 kHz. La aplicación, estudio y uso de las ondas con frecuencia mayor de 20 kHz corresponde al campo de la ultrasónica, rama de la acústica, la cual tiene una amplia gama de aplicaciones como en ingeniería mecánica, eléctrica y química, en biología, e ingeniería sanitaria, y en la medicina [29].

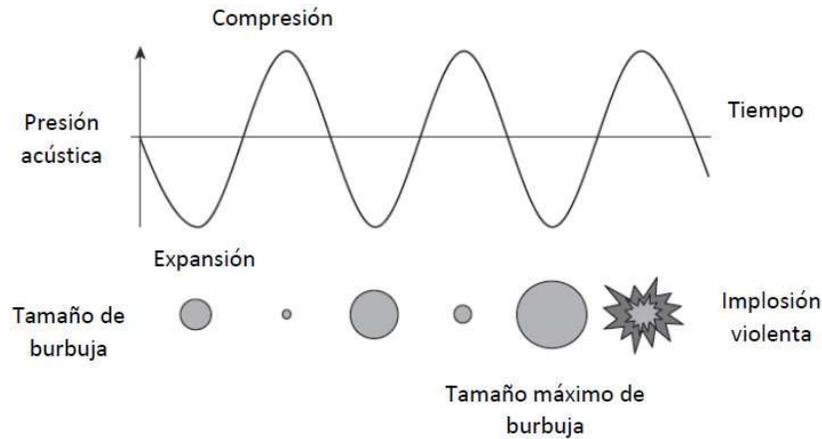


Figura 2. 4. Ciclo de vida de una burbuja de cavitación

Un transductor es un dispositivo capaz de transformar o convertir un determinado tipo de energía de entrada en otra de diferente a la salida. En el caso de los transductores de ultrasonido, la energía ultrasónica se genera en el transductor que contiene a los cristales piezoeléctricos. Éstos poseen la capacidad de transformar la energía eléctrica en sonido y viceversa, de tal manera que el transductor o sonda actúa como emisor y receptor de ultrasonidos, Existen varios tipos de transductores que difieren tan sólo en la manera en que están dispuestos sus componentes [30]. El fenómeno magnetostrictivo ocurre con ciertos materiales dieléctricos (mal conductor o aislante) denominados ferroeléctricos, los cuales tienen la capacidad de deformarse ante la presencia de un campo magnético aplicado en una dirección determinada. La intensidad de la deformación será proporcional al cuadrado de la magnitud del campo aplicado [29].

También, el ultrasonido crea un fenómeno energético cuando pasa a través de un medio líquido. El fenómeno consiste en una interacción entre las ondas del ultrasonido y el líquido generando un estado de excitación del gas disuelto conocido como cavitación acústica, caracterizado por la generación y evolución de microburbujas en el medio líquido. La cavitación se produce en los lugares dentro del volumen del líquido sometidas a presiones de alta amplitud que alternan rápidamente. Las burbujas crecen y alcanzan un tamaño crítico en el cual implosionan o colapsan liberando toda la energía acumulada (Figura 1.4.). Esta liberación produce lugares en el líquido con un incremento de temperatura instantáneo. Este incremento se disipa rápidamente sin generar un cambio importante de temperatura del líquido tratado. La energía liberada, así como el choque mecánico asociado al fenómeno de implosión afectan la estructura de los materiales situados en el microentorno. La interacción de las ondas del sonido con la materia altera la velocidad y atenuación de las ondas del sonido, favoreciendo mecanismos como el de absorción o dispersión [31].

2.3.1 Aplicaciones del ultrasonido.

El ultrasonido puede dividirse en dos categorías principales en función de su frecuencia e intensidad: baja y alta intensidad. El ultrasonido de baja intensidad (bajo poder, o baja energía) es considerado como aquel donde no se modifica el medio en el cual se expone el ultrasonido. El de alta intensidad (alto poder, alta energía) que se emplea en el tratamiento de desechos industriales, modifica el medio en o sobre el cual es aplicado. El ultrasonido de baja intensidad se utiliza en frecuencias mayores a 100 kHz con intensidades debajo de $1 \text{ W}\cdot\text{cm}^2$. El ultrasonido de alta intensidad utiliza frecuencias entre 20 y 500 kHz e intensidades mayores $1 \text{ W}\cdot\text{cm}^2$ [32].

El ultrasonido de baja intensidad se puede utilizar para análisis y monitoreo no invasivos de diversos materiales alimenticios durante el procesamiento y almacenamiento

para garantizar una alta calidad y seguridad [32]. También se utiliza para tratamientos de diagnóstico, control de calidad, fenómenos de relajación, así como ecografías y aplicaciones terapéuticas [32, 33].

El ultrasonido de alta intensidad es destructivo e induce efectos sobre las propiedades físicas, mecánicas o químicas / bioquímicas de los alimentos. Estos efectos son prometedores en el procesamiento, conservación y seguridad de los alimentos. Esta tecnología emergente se ha utilizado como alternativa a las operaciones convencionales de procesamiento de alimentos para controlar la microestructura y modificar las características de textura de los productos grasos (sonocristalización), emulsionar, desespumar, modificar las propiedades funcionales de diferentes proteínas alimentarias, inactivar o acelerar la actividad enzimática para mejorar la vida útil y la calidad de los productos alimenticios, inactivación microbiana, congelación, descongelación, liofilización y concentración, secado y facilitación de la extracción de diversos alimentos y componentes bioactivos. También, se utiliza para tratamientos de procesamiento o estabilización de alimentos, así como rompimiento celular, permeabilización de membrana celular, cambios estructurales y fisicoquímicos y homogenización de emulsiones [32, 33].

También, se puede referir a las aplicaciones del ultrasonido de acuerdo con sus mecanismos de acción. Como por ejemplo la cavitación que es el mecanismo más utilizado del ultrasonido. Este mecanismo consiste en aprovechar la energía que se desencadena por la implosión de burbujas creadas por los cambios de presión en el líquido. Los procesos de desinfección, inactivación enzimática homogeneización de emulsiones y mecanismos de transferencia de materia como la adsorción aprovechan este mecanismo [33].

Otros mecanismos son: i) la formación de radicales libres que consiste en la sonólisis del agua para producir iones (OH⁻) y (H⁺) y peróxido de hidrogeno que se aprovecha para

procesos de inactivación bacteriana y enzimática. ii) El mecanismo de choques micro-mecánicos intracelulares produce disrupción de las células y disminución del grosor de paredes celulares. iii) El mecanismo de generación de energía calórica y mecánica que se da por la propagación de la onda; decrece con la distancia al ser aplicado en material atenuante. Esta porción que es absorbida se traduce en calor. Esta energía se aprovecha en procesos con reacciones químicas que se favorecen con la temperatura y procesos con transferencia de materia. iv) El mecanismo de fuerza de radiación consiste en el movimiento o vibración local de un tejido por fuerza de radiación acústica y es aprovechada en Análisis clínicos. v) Por último, está el mecanismo de compresión y rarefacción que es una microcorriente acústica y se emplea para inactivación microbiana y enzimática [33].

CAPITULO 3. EFECTO DEL ULTRASONIDO SOBRE EL EQUILIBRIO Y VELOCIDAD DE ADSORCIÓN DE FENOL SOBRE PELLETS DE CARBÓN ACTIVADO

3.1 INTRODUCCIÓN

El proceso de adsorción es una tecnología ampliamente empleada para el secuestro, purificación o eliminación de sustancias presentes tanto en fase gas como en fase líquida [34]. Comúnmente, emplea materiales adsorbentes altamente porosos o enriquecidos con grupos funcionales para potenciar su capacidad de remoción. Entre los adsorbentes empleados destacan el carbón activado [35], zeolitas naturales y sintéticas [36], alúmina activada [37], arcillas [38] y residuos agroindustriales [39]. De toda esta gama de materiales adsorbentes el carbón activado se ha convertido en el adsorbente preferido para eliminar compuestos aromáticos del agua debido a su elevada porosidad, gran área específica, de grupos funcionales y amplia distribución de tamaños de poro lo que permite remover moléculas con un amplio espectro de tamaños moleculares.

Para diseñar una columna de adsorción, es indispensable evaluar el equilibrio de adsorción y la velocidad de adsorción del sistema adsorbato-adsorbente considerado. Ambos aspectos, están estrechamente relacionados e impactan directamente al dimensionamiento de la columna. Por ejemplo, adsorbentes con elevada capacidad de adsorción, pero bajas velocidades de adsorción requerirán alturas de columnas elevadas para proporcionar el tiempo de residencia adecuado para llevar a cabo la separación. Por otra parte, adsorbentes con bajas capacidades de adsorción, pero rápidas velocidades de adsorción conllevan a la utilización de grandes cantidades de material o tiempos de saturación muy cortos.

El carbón activado es el adsorbente más empleado para la remoción de contaminantes del agua. Sin embargo, sus valores tan elevados de área específica conllevan la presencia de

una gran cantidad de microporos en su estructura, los cuales incrementan los fenómenos difusivos al interior del adsorbente, ocasionando que en algunos sistemas los tiempos de equilibrio se incrementen considerablemente para moléculas de tamaño similar al tamaño de los microporos. Por ejemplo, Leyva-Ramos et al. [40] investigaron la velocidad de adsorción de los ácidos naftaleno-1-sulfónico (NS), naftaleno 1,5-disulfónico (NDS) y naftaleno 1,3,6-trisulfónico (NTS) sobre un carbón activado microporoso a 25 °C, pH =5.5-6 y una concentración inicial de soluto de $C_{A0} = 100$ mg/L. Los resultados evidenciaron que el tiempo para lograr el equilibrio fue en promedio de 2000 min para el NDS y NTS, mientras que, para el NS fue de más de 6000 min a todas las condiciones de operación analizadas. Guedidi et al. [41] analizaron la cinética de adsorción de líquidos iónicos e ibuprofeno sobre carbón activado microporoso, encontrando que en una mezcla ternaria de 4-tert-butyl-1-propylpyridinium bromide, 4-tert -butyl -1 -(2-carboxyethyl) pyridinium bromide e ibuprofeno, los tiempos de equilibrio de adsorción son de casi 4000 minutos. Finalmente, Yamaguchi et al. [42] investigaron la adsorción de Glifosato sobre carbón activado modificado con magnesio y hierro. En este estudio encontraron que a una concentración inicial de 20 mg/L, pH = 3.8 y T = 25°C el tiempo de equilibrio de adsorción es de aproximadamente 1800 minutos.

Una de las alternativas ingenieriles para reducir los efectos difusionales es la disminución del tamaño de la partícula, sin embargo, esta estrategia conlleva el aumento de las caídas de presión, o bien, el taponamiento del lecho empacado. Por esta razón, es importante continuar investigando o generando estrategias novedosas que permitan el mejoramiento de la transferencia de masa en materiales porosos. Uno de los mecanismos que busca subsanar esta deficiencia es la implementación de ondas de ultrasonido de alta o baja potencia [43] las cuales crean zonas de macro y micro agitación que pueden reducir el espesor

de la capa límite sobre la superficie de las partículas y consecuentemente mejorar el transporte de masa [44]. Este fenómeno se genera por la interacción del ultrasonido con el medio acuoso, generando microburbujas de cavitación que implosionan de forma violenta generando la liberación de energía de forma térmica y mecánica en zonas muy puntuales de la fase líquida. Otro de los fenómenos que se presentan es el "efecto de esponja" que sucede debido a la alternancia entre compresiones y expansiones generadas por las ondas ultrasónicas. El efecto esponja produce la liberación de líquido desde la parte interna del sólido hacia la superficie externa, y las fuerzas involucradas en este mecanismo pueden ser superiores a la tensión superficial que mantiene las moléculas de agua dentro de los poros del material, creando canales microscópicos y facilitando el intercambio de masa [45].

La implementación de ultrasonido para mejorar la transferencia de masa es una técnica que se ha aplicado con éxito en procesos de lixiviación [46], extracción [47], secado [48], catálisis homogénea y heterogénea [49, 50], electrodeposición [51] y en la síntesis o funcionalización de materiales [52], pero su aplicación para mejorar la transferencia de masa al interior de materiales adsorbentes porosos aún no ha sido clarificada. Algunos autores encontraron un impacto positivo en la implementación de ondas ultrasónicas sobre la cinética de adsorción de diversos adsorbatos sobre carbón activado. Hamdaoui et al. [53] analizaron el efecto de la presencia de ultrasonido a frecuencias de 516, 800 y 1660 kHz y potencias acústicas de 15.2, 21.5, 31.1 y 38.3 W sobre la velocidad de adsorción de 4-clorofenol sobre carbón activado. Los datos experimentales fueron obtenidos empleando alcohol ter-butílico al 10% v/v para evitar la degradación del 4-clorofenol. Los resultados revelaron que tanto la velocidad de adsorción como la capacidad de adsorción se mejoraron notablemente en presencia de ultrasonido. Además, corroboraron que las resistencias debidas al transporte externo de masa y a la difusión intraparticular se disminuyen ocasionando un incremento en

la constante cinética de $7.8 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{min}$ con agitación convencional a $1.9 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{min}$ con ultrasonido a 800 kHz y 38.3 W. Hamdaoui et al. [54] estudiaron el efecto del ultrasonido de baja frecuencia (21 kHz) sobre la adsorción y desorción de p-clorofenol en carbón activado granular evidenciando una ligera disminución en la capacidad de adsorción pero un aumento en la velocidad de adsorción y en la velocidad de regeneración del adsorbente. Los valores de la constante cinética se incrementaron de $1.8 \text{ mg/L-min}^{1/2}$ con agitación convencional a $7.9 \text{ mg/L-min}^{1/2}$ con ultrasonido a 21 kHz y 38.3 W. El modelado del equilibrio y velocidad de adsorción de Cu (II) sobre carbón activado fue estudiada por Milenkovic' et al. [55]. Los resultados evidenciaron que la máxima capacidad de adsorción se mejora 1.2 veces en presencia de ultrasonido, sin embargo, la velocidad de adsorción se mantiene constante en presencia de ultrasonido de acuerdo con los valores de la constante cinética de pseudo-primer orden. Heidarinejad et al. [56] evidenciaron el efecto del ultrasonido de baja frecuencia sobre la velocidad y el equilibrio de adsorción de azul de metileno sobre carbón activado granular con un diámetro promedio de poro de 1.95 nm y un área específica de $2632.5 \text{ m}^2/\text{g}$. En ambos casos demostraron que la aplicación de ultrasonido de baja frecuencia incrementa tanto la capacidad como la velocidad de adsorción. El tiempo en alcanzar la velocidad de adsorción disminuyó 9 veces al pasar de 180 min a 20 min con la presencia de ultrasonido. Asfaram et al. [57] investigaron la influencia del tiempo de sonicación, pH de la solución y masa del adsorbente en la adsorción de colorantes (verde brillante y verde de malaquita) sobre carbón activado dopado con nanopartículas de Mn-Fe₃O₄ asistido por ultrasonido a 40 kHz y 130 W. Los resultados mostraron que con un minuto de sonicación y 0.006 gr de adsorbente (pH 6.5) la eficiencia de remoción es de 54.01%, sin embargo, si el tiempo de sonicación aumenta a cuatro minutos la eficiencia de remoción se aumenta a 85%, así mismo si se aumenta la

masa del adsorbente la eficiencia aumenta, hasta llegar a ser del 99.85% para tres minutos de sonicación y 0.02 gr de adsorbente (pH 7). Ondarts et al. [58] probaron diferentes modos de mezcla para contrarrestar los largos tiempos de equilibrio de ibuprofeno sobre una tela de carbón activado. Los resultados mostraron que la agitación convencional no logra contribuir al aumento de la difusión en la microporosidad del adsorbente, por otro lado la sonicación a 20 kHz condujo a la degradación del ibuprofeno por la presencia de radicales hidroxilo, sin embargo la irradiación a 38 kHz permitió una fuerte aceleración de la cinética de adsorción por la presencia de ondas estacionarias y la ausencia de cavitación severa, esto se demuestra en el cálculo del coeficiente de difusión el cual es de $2.9 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ con asistencia de ultrasonido, dos órdenes de magnitud mayor que el de agitación convencional a las mismas condiciones ($8 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$).

La información anterior demuestra que existe controversia científica sobre si el ultrasonido es capaz de mejorar tanto el equilibrio como la velocidad de adsorción al interior de los poros del material adsorbente. Además, no existe evidencia que describa cuál de los mecanismos de transporte de masa durante el proceso de adsorción es el que se beneficia con la presencia de ultrasonido. Por lo tanto, el objetivo de este trabajo es investigar el equilibrio y velocidad de adsorción de fenol sobre una serie de pellets de carbón activado con diferentes características químicas y texturales en presencia de agitación convencional y ultrasonido de alta frecuencia. Adicionalmente, los datos de velocidad de adsorción se modelarán empleando un modelo difusión en tres dimensiones para considerar la geometría del adsorbente y, así, esclarecer que resistencia a la transferencia de masa se mejorara en presencia de ultrasonido.

3.2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.2.1 Adsorbato

En este estudio se utilizó fenol como adsorbato y fue suministrado por J.T. Baker. Las propiedades fisicoquímicas del fenol se enumeran en la Tabla 3.1 y a partir del valor del pKa reportado se elaboró el diagrama de especiación mostrado en la Figura 3.1. En esta Figura se observa que el fenol comienza a ionizarse a $\text{pH} \geq 8$, por lo que se encuentra en forma neutra a $\text{pH} < 8$, mientras que, a un $\text{pH} = 9.86$ el 50% del fenol se encuentra cargando negativamente, mientras que a $\text{pH} > 12$ se encuentra en su totalidad cargado negativamente.

La concentración de fenol en solución acuosa se determinó mediante un método espectrofotométrico empleando un espectrofotómetro ultravioleta-visible (UV-2600 Shimadzu). La absorbancia de varias soluciones de fenol a diferente concentración inicial (5-100 mg/L) se registraron a una longitud de onda de 270 nm. A partir de las lecturas anteriores se procedió a obtener una curva de calibración absorbancia vs concentración para la determinación de la concentración de fenol.

Tabla 3. 1. Propiedades fisicoquímicas del fenol.

Nombre	Fenol
Fórmula Química	C ₆ H ₅ OH
Estructura Química	
Peso Molecular, g mol ⁻¹	94.1
pKa	9.86
D _{AB} ×10 ⁶ , cm ² s ⁻¹	8.1
Peso molecular g mol ⁻¹	94.11
Tamaño (X, Y), nm ⁽¹⁾	(0.43, 0.57)

(1) Adsorption (2016) 22:599–607 DOI 10.1007/s10450-015-9737-x

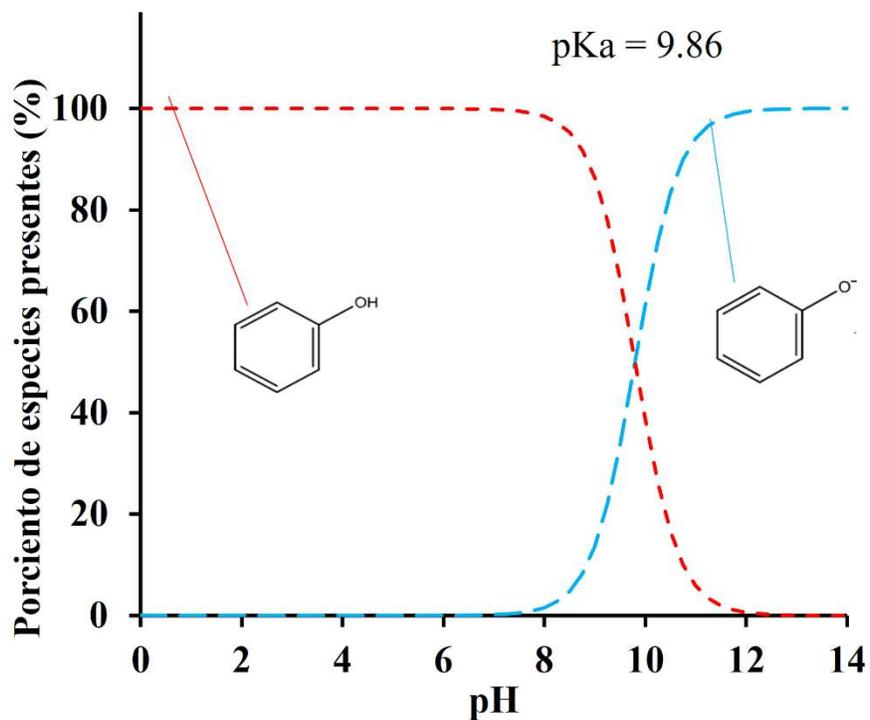


Figura 3. 1. Diagrama de distribución de especies del fenol.

3.2.2 Adsorbente

En este estudio se emplearon pellets de carbón activado (PCA) como material adsorbente, los cuales son comercializados por la compañía Carbotecnia (México) y se producen a partir de cáscara de coco. Las dimensiones promedio de los PCA se obtuvieron midiendo diversos pellets con microscopía óptica, obteniendo un diámetro promedio de 3.6 ± 0.032 mm y una altura de 6.5 ± 0.212 mm. Como pretratamiento, los PCA se lavaron varias veces con agua desionizada, se secaron en una estufa a 110°C durante 24 h y se almacenaron en un recipiente de plástico sellado para evitar la adsorción de humedad.

Con el objetivo de investigar el efecto de las propiedades químicas y texturales sobre la velocidad y capacidad de adsorción en presencia y ausencia de ultrasonido, la muestra PCA se sometió a una reactivación física con CO_2 empleando un horno tubular TZF marca Carbolite. En este horno se colocaron 50 g de PCA bajo una atmósfera de N_2 ($100\text{ cm}^3/\text{min}$) hasta alcanzar 850°C ($10^\circ\text{C}/\text{min}$), una vez alcanzada esta temperatura el N_2 se reemplazó con CO_2 durante 1, 2, 4 y 6 h. Después de este periodo de tiempo, se cerró la válvula de CO_2 y se abrió nuevamente la válvula de N_2 para dejarlo enfriar hasta llegar a temperatura ambiente. Las muestras obtenidas se identificaron como PCA-1, PCA-2, PCA-4 y PCA-6, donde el número indica el tiempo de activación. En la Figura 3.2 se ilustra a manera de ejemplo el procedimiento empleado para este propósito.

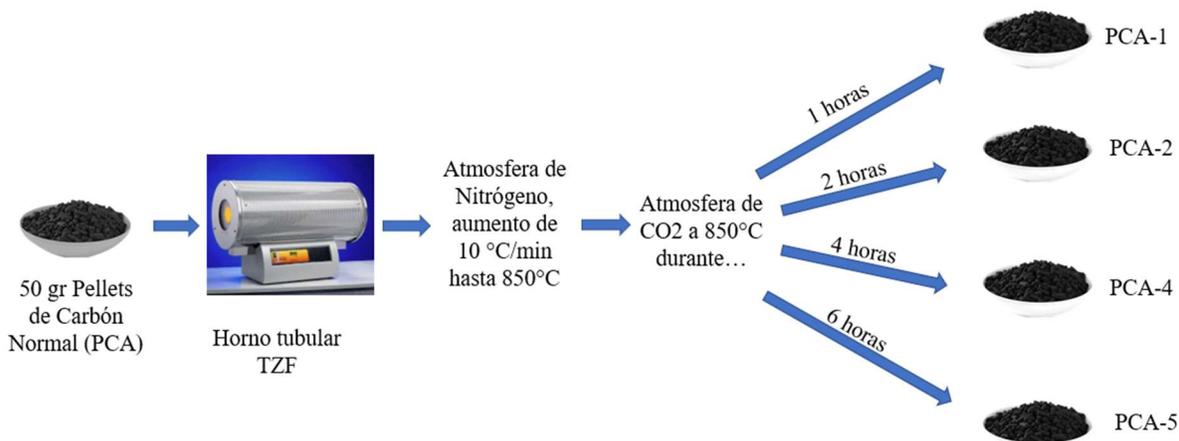


Figura 3. 2. Diagrama esquemático para la obtención de los adsorbentes modificados con CO₂.

Las muestras PCA, PCA-1 PCA-2, PCA-4, PCA-6 se caracterizaron morfológica, química y texturalmente empleando las técnicas siguientes.

3.2.2.1 XPS

La caracterización química de las muestras se analizó mediante espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS). Los espectros se obtuvieron en un espectrómetro K-Alpha de Thermo-Scientific, que trabaja con radiación Al-K α (1486,6 eV). Este dispositivo incluye un monocromador de cristales gemelos, que produce un punto de rayos X enfocado con un diámetro de 400 μ m. Las regiones espectrales C1s y O1s se escanearon varias veces para obtener buena relación señal/ruido. La escala de la energía de enlace se ajustó estableciendo la transición de C1s en 284.6 eV.

3.2.2.2 FESEM

La morfología de los catalizadores se observó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) utilizando un microscopio S-3000N (Hitachi) equipado con un detector de rayos X XFlash 3001 (Bruker) para microanálisis (espectrometría de dispersión de energía,

EDS). La incidencia de electrón fue de 20 kV y las distancias de trabajo están entre 13.1 y 15.1mm.

3.2.2.3 Isotermas de adsorción de N₂ y CO₂

La caracterización textural de los materiales adsorbentes se llevó a cabo mediante la obtención de las isotermas de adsorción de N₂ a -196 °C y CO₂ a 0 °C en un analizador ASAP 2020 (Micromeritics). Las muestras se desgasificaron a 110 °C durante 8 h antes de las mediciones. La microporosidad de los materiales de carbón fue evaluada a partir de la aplicación de la ecuación de Dubinin-Radushkevich, DR (Lowell et al., 2004) [59]. Las ecuaciones linealizadas de los métodos de BET y Dubinin-Radushkevich se aplicaron para obtener el área específica S_{N2} y el volumen de microporos (V_{mic}) respectivamente. En la ausencia de restricciones, el V_{mic}(N₂) equivale al volumen de microporos total, mientras el V_{mic}(CO₂) equivale al volumen de microporos estrechos o ultramicroporos. La anchura promedio de los microporos y el área de los microporos se estimaron usando la ecuación de Stoeckli. Finalmente, la distribución de tamaño de poro se calculó mediante el modelo 2D-NLDFT asumiendo heterogeneidad de los poros del material [59].

3.2.3 Obtención de los datos de equilibrio de adsorción

Los datos de equilibrio de adsorción de fenol sobre todos los adsorbentes se obtuvieron en un adsorbedor de lote similar al mostrado en la Figura 3.3. El adsorbedor de lote consta de (i) un tubo de centrífuga de 50 mL, al cual se le adiciona un volumen determinado de una solución de fenol de concentración inicial conocida (ii) y una cierta masa de material adsorbente (iii). El adsorbedor se coloca en un baño de agua agitado (iv) y la temperatura del baño se mantiene constante mediante la acción de un recirculador de agua (v).

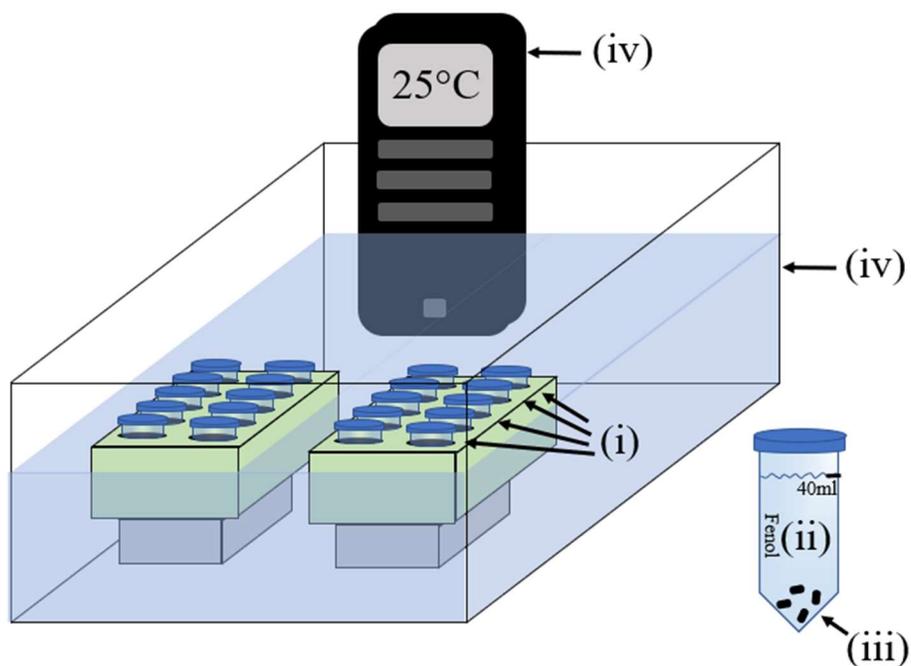


Figura 3. 3. Diagrama esquemático para la obtención de los datos de equilibrio de adsorción de Fenol sobre los diferentes adsorbentes.

Los datos de equilibrio de adsorción de fenol sobre todos los materiales adsorbentes se obtuvieron por el procedimiento siguiente. En el adsorbedor de lote se colocaron 40 mL de una solución de fenol de concentración inicial conocida (100-1000 mg/L) a un pH natural de 6.85. También, se le agregó una masa de 0.1 gr de material adsorbente. Los tubos se sellaron y se sumergieron en un baño de agua a temperatura constante, donde permanecieron el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio. Durante este periodo de tiempo, los adsorbedores se agitaron manualmente 2 veces al día para promover el mezclado. Después de alcanzado el equilibrio, se retiró una alícuota de 1 mL para determinar la concentración al equilibrio de fenol. La masa de fenol adsorbida en el equilibrio se estimó mediante el balance de masa siguiente:

$$q_e = \left(\frac{C_0 - C_e}{m} \right) V \quad (1)$$

Donde q_e es la cantidad adsorbida (mg de adsorbato/g adsorbente), V es el volumen de la solución (L), m es la masa del material adsorbente (g), C_0 y C_e son la concentración inicial y de equilibrio en mg/L, respectivamente. Los valores de q_e versus C_e fueron correlacionados con los siguientes modelos de isothermas de adsorción:

3.2.3.1 Modelo de Langmuir

Este modelo se basa en que la capacidad máxima de adsorción se obtiene cuando se forma una monocapa sobre la superficie del adsorbente. La formulación de este modelo asume que (i) todos los sitios activos son equivalentes; (ii) la superficie es plana en escala microscópica; y (iii) la capacidad de una molécula para adsorberse en un sitio determinado es independiente de la ocupación de sitios vecinos, es decir no hay interacciones entre las moléculas adsorbidas [60]. A partir de lo anterior el modelo de isoterma de Langmuir está dado por la siguiente ecuación:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2)$$

Donde q_e (mg/g) es la cantidad de soluto adsorbido en condiciones de equilibrio, C_e (mg/g) la concentración en equilibrio, q_m (mg/g) la capacidad de adsorción en la monocapa y K_L (L/g) una constante de adsorción. La forma lineal del modelo de Langmuir es la siguiente.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (3)$$

3.2.3.2 Modelo de Freundlich

La isoterma de Freundlich es un modelo que supone que la superficie del adsorbente es heterogénea y que los sitios de adsorción tienen distintas afinidades; en primer lugar, se

ocupan las posiciones de mayor afinidad y posteriormente se va ocupando el resto, para un crecimiento en multicapa. Corresponde a un cambio logarítmico, donde intenta incorporar interacciones sustrato-sustrato en la superficie [60].

$$q_e = K_L C_e^{1/n} \quad (4)$$

En la ecuación (4), K_L (L/g) es una constante de la adsorción en equilibrio y n es una constante característica asociada al grado de favorabilidad de la adsorción [60]. La forma lineal del modelo de Freundlich es la siguiente.

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

3.2.3.3 Modelo de Redlich-Peterson

Este modelo, debido a su versatilidad, permite representar un sistema de adsorción en equilibrio para un amplio rango de concentraciones y puede ser aplicado tanto para sistemas homogéneos como heterogéneos [61]. La ecuación de este modelo se representa por la siguiente ecuación.

$$q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + a_{RP} C_e^{\beta_{RP}}} \quad (6)$$

Donde, q_e (mg/g) es la capacidad de adsorción en el equilibrio, C_e (mg/L) es la concentración de soluto presente en la solución en el equilibrio; K_{RP} , a_{RP} y β_{RP} son los parámetros de Redlich-Peterson. El valor de β_{RP} varía entre 0 y 1 y determina el grado de heterogeneidad de la superficie, siendo más homogéneo al acercarse a 1. De esta manera, la constante β_{RP} puede caracterizar una isoterma: si β_{RP} es cercano a 1, la isoterma se aproxima más a la de Langmuir, mientras que si β_{RP} es cercano a 0, la isoterma se aproxima a la de Freundlich. La forma lineal del modelo de Redlich-Peterson es la siguiente.

$$\ln \left(a_{RP} \frac{C_e}{q_e} - 1 \right) = \beta_{RP} \ln(q_e) + \ln(K_{RP}) \quad (7)$$

3.2.3.4 Desviación estándar normalizada

La desviación estándar normalizada entre los valores experimentales y los valores predichos por los modelos fue empleada para evaluar el modelo que presentaba el mejor ajuste. La desviación estándar normalizada fue calculada de la siguiente manera:

$$\Delta q_e (\%) = 100 \sqrt{\frac{\sum \left[\left(q_e(\text{exp}) - \frac{q_e(\text{pro})}{q_e(\text{exp})} \right)^2 \right]}{N}} \quad (8)$$

Donde, $q_e(\text{exp})$ es el valor experimental, $q_e(\text{pro})$ es el valor correspondiente al q_e pronosticado de acuerdo con la ecuación bajo estudio, N es el número de mediciones. En este estudio el menor valor obtenido de desviación estándar normalizado indicó el mejor ajuste de los resultados experimentales.

3.2.4 Obtención de los datos de velocidad de adsorción en ausencia y presencia de ultrasonido

La obtención de los datos cinéticos se llevó a cabo en un reactor de tres bocas como el mostrado en la Figura 3.4. El reactor constó de un recipiente de vidrio de un litro de capacidad (i) donde se colocó una solución de fenol de concentración inicial conocida (ii). En el centro del reactor se colocó un sistema de agitación que constó de una propela tipo hélice de 4 palas (iii) anclada a un motor de velocidad variable (iv). El reactor se sumergió en un baño de agua (v) donde la temperatura se mantiene constante mediante la acción de un recirculador (vi).

Los datos experimentales de las curvas de decaimiento de la concentración de fenol sobre todos los materiales adsorbentes en ausencia de ultrasonido se obtuvieron mediante la metodología siguiente. En el reactor de tres bocas se colocó un litro de solución de fenol en un rango de concentraciones iniciales de 100-1000 mg/L. Después, se encendió el sistema de agitación y la velocidad de agitación se reguló a 200 RPM. Subsecuentemente, una masa de 1gr se vertió al reactor y los pellets de carbón se depositaron al fondo del mismo. La altura elegida de la propela fue de 5 cm, tal que los pellets no se movieron ni se fracturaron durante el experimento. Al momento de contactar la masa del adsorbente con la solución se encendió el cronómetro para iniciar la cinética de adsorción. La solución al interior del reactor se muestreó continuamente retirando una alícuota de 2 mL a diferentes intervalos de tiempo hasta alcanzar el equilibrio. Cada una de las alícuotas fue analizada para determinar la concentración de fenol en función del tiempo. La curva de decaimiento de la concentración se obtuvo graficando la concentración adimensional (C_A/C_{A0}) *versus* tiempo, o bien graficando la cantidad adsorbida en cada intervalo de tiempo contra el tiempo.

Los experimentos en presencia de ultrasonido se obtuvieron de manera muy similar al procedimiento descrito anteriormente. La única variante fue el empleo de una punta de ultrasonido (Sonics VCX-130 Vibra-Cell) en una de las bocas libres del reactor. La punta de ultrasonido se colocó a una altura de 10 cm para evitar la fractura del adsorbente lo que conllevaría al enmascaramiento del efecto real del ultrasonido sobre la velocidad de adsorción. Los experimentos en presencia de ultrasonido se obtuvieron variando la amplitud (entre 30% y 40%), la concentración inicial del Fenol (entre 100 y 1000 mg/L) y el tipo de adsorbente (PCA, PCA-1 y PCA-6)

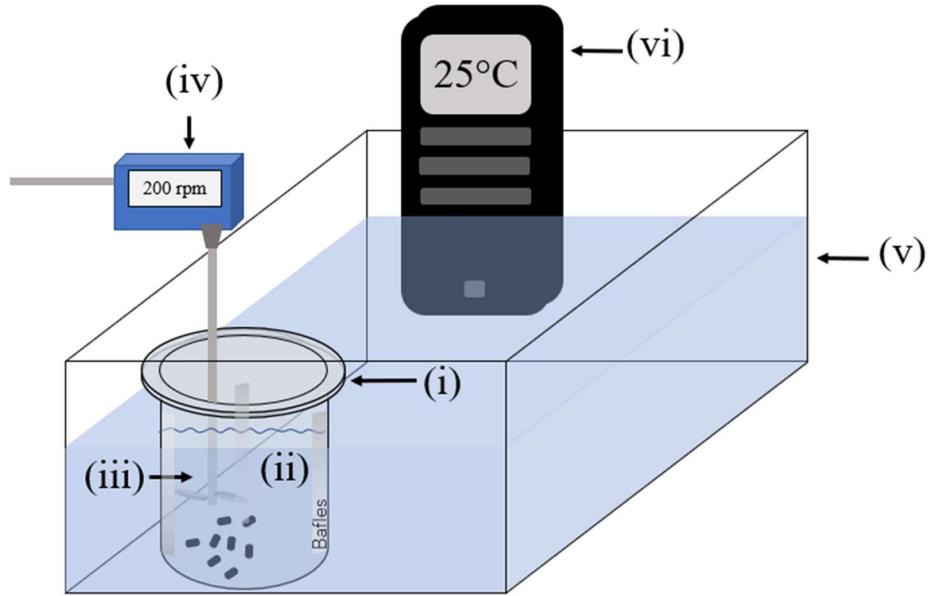


Figura 3. 4. Diagrama esquemático para la obtención de los datos de velocidad de adsorción sin asistencia de ultrasonido.

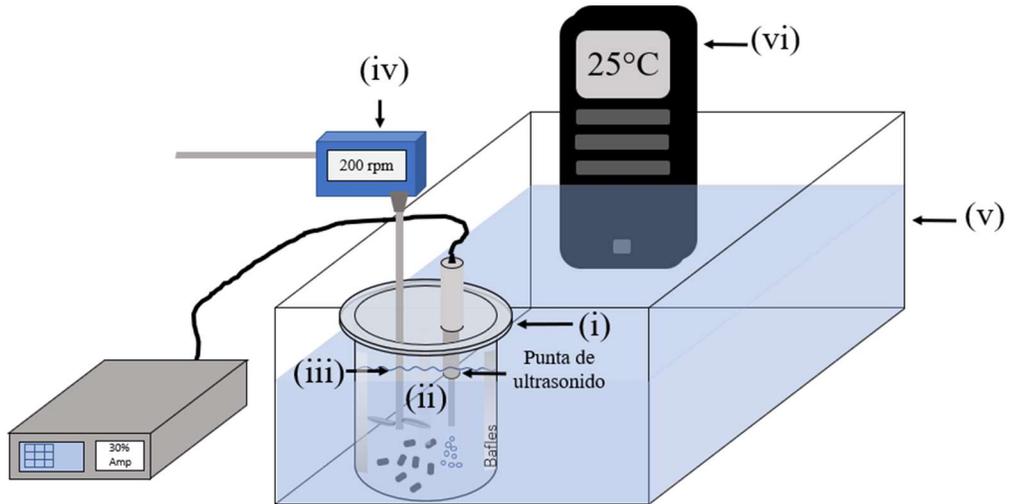


Figura 3. 5. Diagrama esquemático para la obtención de los datos de velocidad de adsorción con asistencia de ultrasonido.

3.2.5 Modelado matemático de la velocidad de adsorción

El modelo matemático para interpretar las curvas de decaimiento de la concentración de fenol fue desarrollado considerando las suposiciones siguientes: i) la difusión intraparticular ocurre por difusión del volumen de poro y difusión superficial, ii) la velocidad de adsorción en un sitio activo es instantánea, iii) las partículas son rígidas, homogéneas e isotrópicas, y iv) el transporte convectivo dentro de los poros del material es insignificante en comparación con el transporte difusivo. En la Figura 3.6 se muestra un esquema del adsorbente empleado en este trabajo, donde es evidente que, por sus dimensiones y geometría, el modelo matemático debe considerar la transferencia de masa del soluto tanto en dirección radial como axial. A partir de lo anterior, y llevando a cabo balances de materia en la solución y al interior de la partícula se obtuvo el modelo general de difusión siguiente:

$$V \frac{dC_A}{dt} = -mSk_L (C_A - C_{AP}|_{B_{p-s}}) \quad (9)$$

$$\varepsilon_p \frac{\partial C_{AP}}{\partial t} + \rho_p \frac{\partial q}{\partial t} = \nabla \cdot (D_{ep} \nabla C_{AP} + D_s \rho_p \nabla q) \quad (10)$$

$$t=0, \quad C_A = C_{A0}, \quad C_{AP} = 0 \quad (11)$$

$$-\mathbf{n}_{p-s} \cdot (D_{ep} \nabla C_{AP}|_{B_{p-s}} + D_s \rho_p \nabla q) = k_L (C_A - C_{AP}|_{B_{p-s}}) \quad (12)$$

Donde C_A y C_{AP} representan las concentraciones de soluto en la solución y dentro de la partícula, respectivamente, mientras que q representa la masa adsorbida; D_{ep} y D_s son el coeficiente de difusión efectivo y coeficiente de difusión superficial, respectivamente, ε_p es la fracción hueca del material y ρ_p representa la densidad de partícula. En la Ecuación (9), $C_{AP}|_{B_{p-s}}$ denota la concentración de soluto evaluada en la interfase sólido-líquido. La Ecuación (12) representa condiciones de continuidad del flujo de masa en la interfaz sólido-líquido.

Finalmente, considerando que la velocidad de adsorción en un sitio activo es instantánea es posible asumir equilibrio local entre la concentración de fenol en la solución dentro del poro y la masa de fenol adsorbida en la superficie del poro. Este equilibrio está representado por la isoterma de adsorción, que es la relación matemática entre q y C_{AP} (Ecuación (13)).

$$q = f(C_{AP}) \quad (13)$$

El modelo representado por las Ecuaciones (9 - 12) es el modelo de difusión general (PVSDM). El modelo general se puede simplificar considerando que solo el mecanismo de difusión intrapartícula puede existir ya sea por difusión en el volumen del poro (PVDM) ($D_s = 0$) o difusión superficial (SDM) ($D_{ep} = 0$).

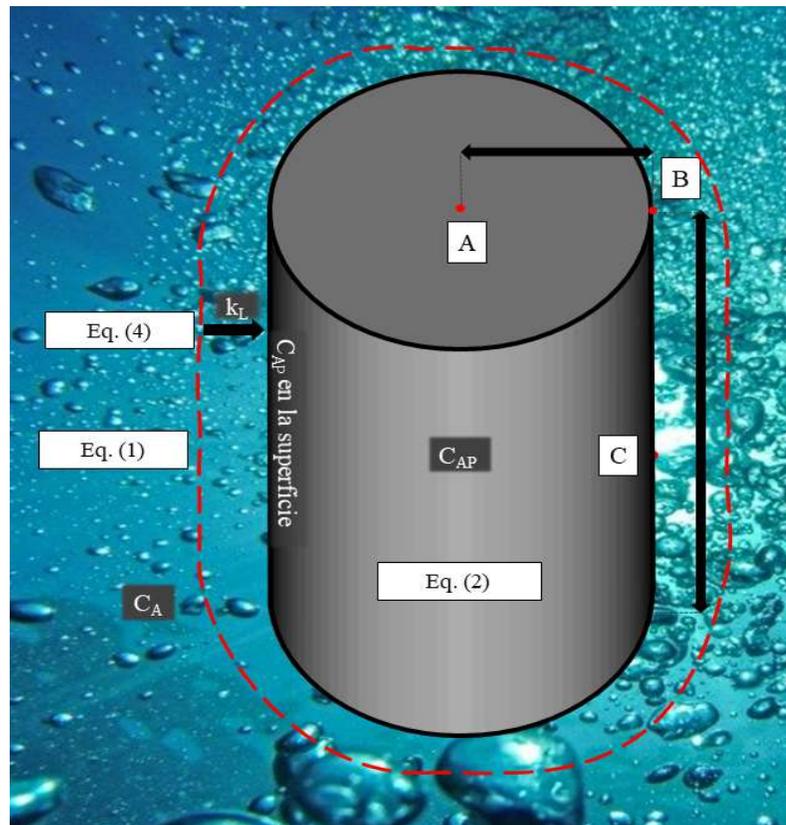
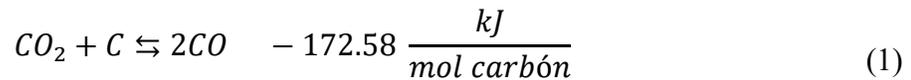


Figura 3. 6. Diagrama esquemático de la aplicación del modelo general de difusión.

3.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.3.1 Activación Física del Carbón activado.

Para conocer mejor como se lleva a cabo la reactivación del carbón activado se investigaron cuales reacciones predominan en este proceso, encontrando que la reacción predominante es la reacción de Boudouard. La reacción de Boudouard es una reacción de gasificación que se lleva a cabo sobre el carbón cuando tiene contacto con dióxido de carbono a altas temperaturas y bajas presiones para formar monóxido de carbono [62]. Esta es una reacción endotérmica reversible la cual se muestra en la reacción (1).



El diagrama de equilibrio [63], se muestra en la Figura 3.7. En este diagrama de equilibrio se puede apreciar que el dióxido de carbono comienza a reaccionar a 400°C y para temperaturas mayores a 900°C se tiene solo presencia de monóxido de Carbono.

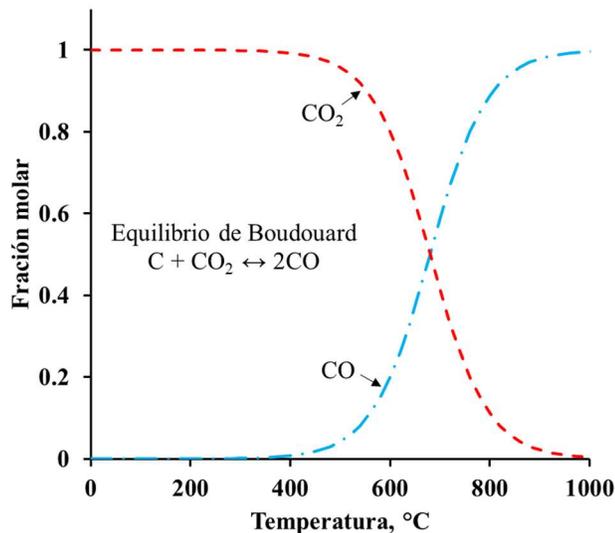


Figura 3. 7. Diagrama de equilibrio de la reacción de Boudouard con exceso de carbón.

Caro Rodríguez et al. [64] muestran la variación volumétrica de la concentración de monóxido de carbono generado por la reacción de Boudouard al introducir carbón en un lecho fluido teniendo las variables de temperatura y presión, los resultados se pueden observar en la Figura 3.6.

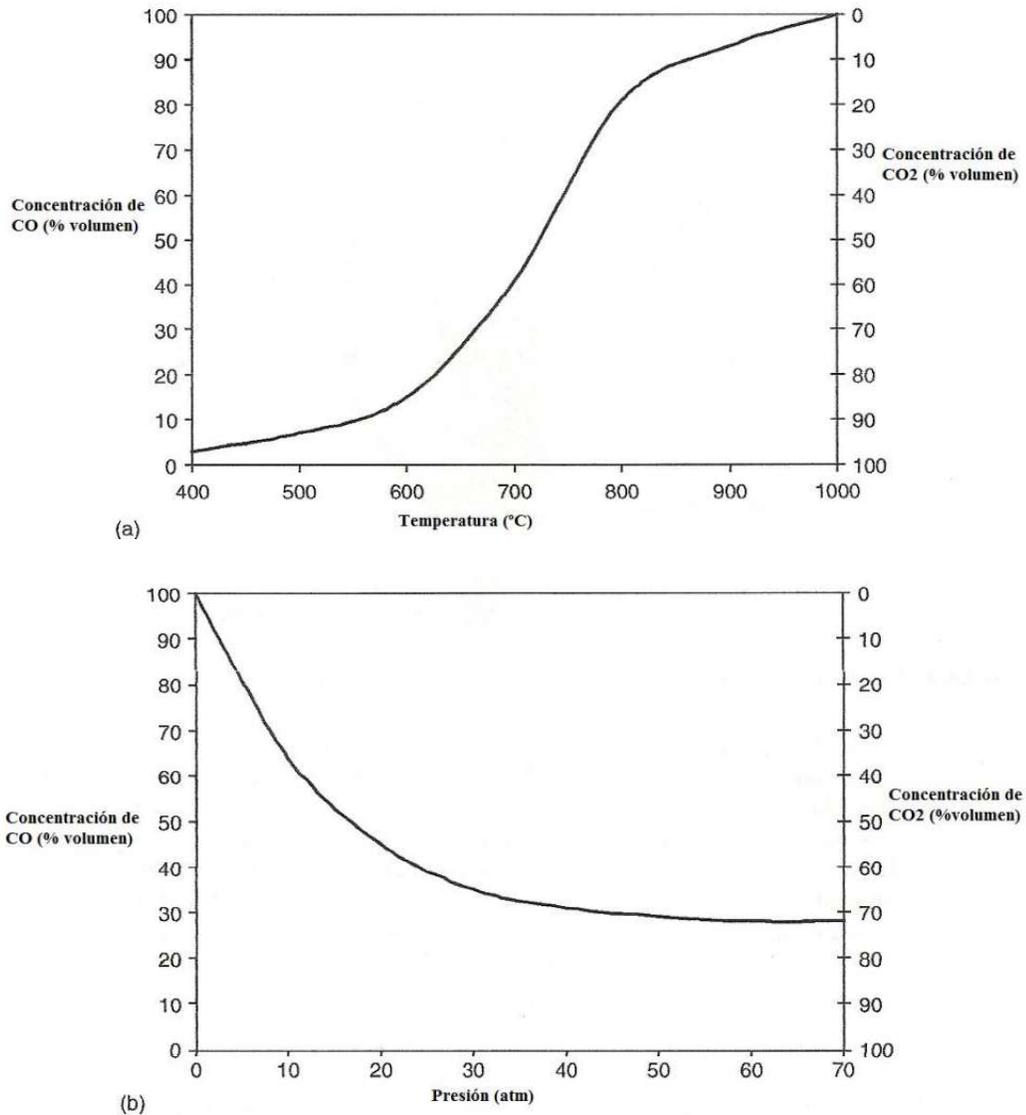


Figura 3. 8. Equilibrio de la reacción de Boudouard: Variaciones de la concentración de CO y CO₂; (a) con la temperatura y una presión de 1 atm, y (b) con la presión y una temperatura de 800°C [64].

Se puede observar en la Figura 3.8 a) que las altas temperaturas favorecen la formación de monóxido de carbono. La presión tiene el efecto contrario. la Figura 3.8 b) muestra que, a una temperatura dada, el monóxido de carbono es favorecido por las bajas presiones. Por lo tanto, estas figuras sugieren que si un alto contenido en monóxido de carbono es deseado hay que operar a altas temperaturas y bajas presiones, lo cual coincide con las características de operación del reactor tubular donde se llevó a cabo la reactivación (850°C y 1 atm).

Por otro lado, es imperativo tener en cuenta que tiempos de reactivación prolongados y temperaturas de reactivación muy altas pueden ocasionar una disminución en el área específica del material, esto debido a que la expansión de los microporos durante la reactivación puede llegar a convertirlos en mesoporos, provocando una interrupción de la estructura reticulada del material, por lo tanto, un tiempo de reactivación prolongado y temperaturas de reactivación muy altas pueden provocar que el material se vuelva mesoporoso ocasionando una constricción de la estructura de los poros, lo que resultaría en un daño a las propiedades mecánicas del material, lo cual se reflejaría en una disminución en el volumen del poro y el área específica del carbón activado [65, 66].

3.3.2 Morfología de la superficie

En la Figura 3.9, a manera de ejemplo se presentan las micrografías obtenidas por SEM, de las muestras PCA, PCA-2 y PCA-6. En general, se observa que no existen diferencias morfológicas significativas a las magnificaciones estudiadas. Para la muestra original (Figuras a, d, g) se aprecia una superficie irregular con ondulaciones no uniformes y con la presencia de pequeños cúmulos y grietas sobre la superficie. Posterior al proceso de reactivación empleando CO₂ por un tiempo de 2 h (Figuras b, e y h), se observa una superficie notablemente más rugosa e irregular debido posiblemente a la apertura de nuevos poros o al ensanchamiento de los poros existentes. Finalmente, esta rugosidad y heterogeneidad de la superficie se hace más notable a 6 h de reactivación. Al contrastar estos resultados con los datos obtenidos mediante Fisisorción de N₂ podemos concluir que es posible que este cambio en la rugosidad de la superficie este asociado al incremento en la porosidad observado en el análisis textural de las muestras (Sección 3.3.3), en el cual se encontró que al incrementar el tiempo de reactivación se presenta un aumento en el volumen total de poros y en el área específica (S_{N2}). Resultados similares han sido reportados previamente en la literatura [67].

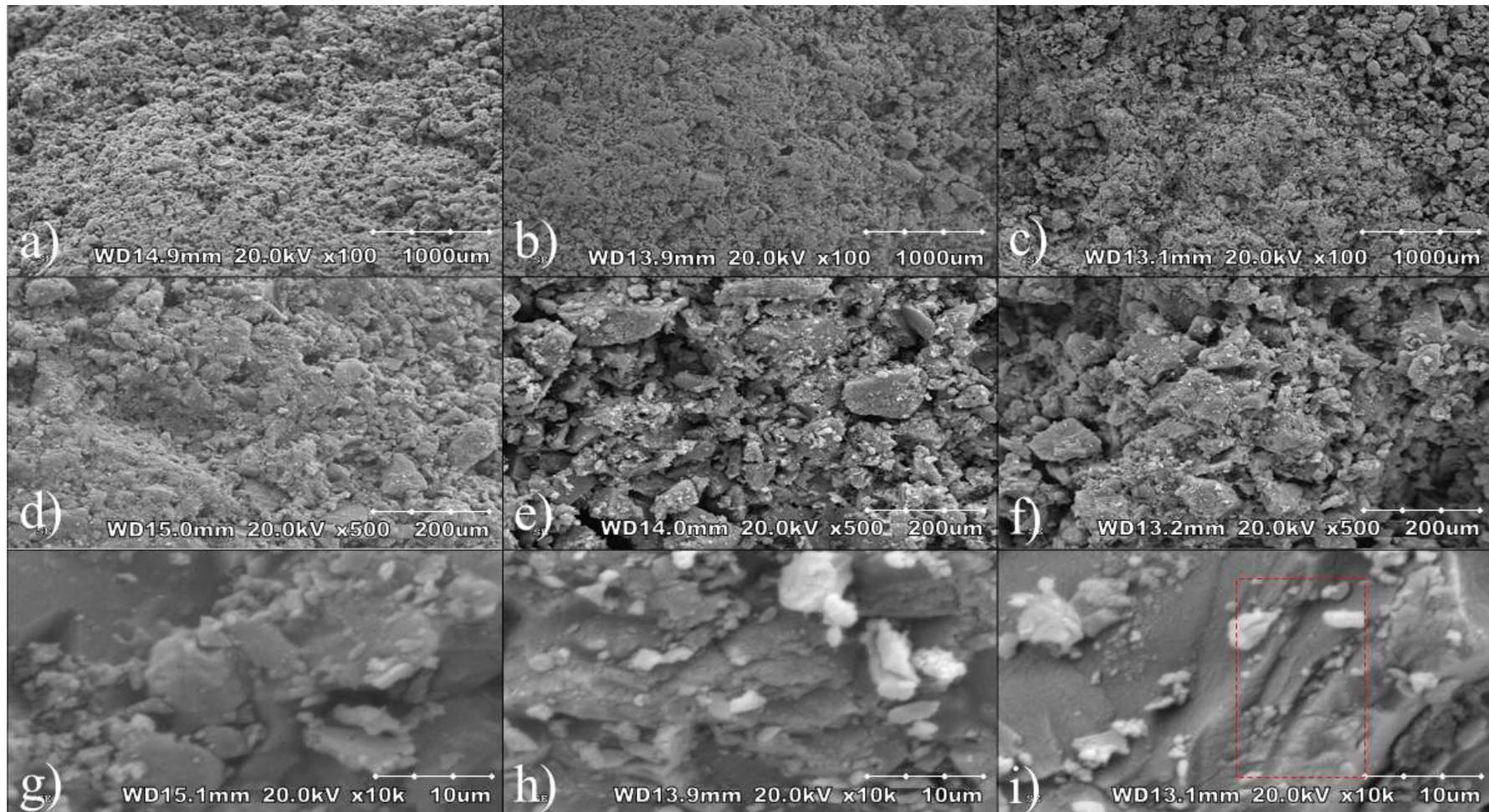


Figura 3. 9. Micrografías de las muestras PCA (a, d, g), PCA-2 (b, e, h) y PCA-6 (c, f, i) a 100, 500 y 10000 aumentos, respectivamente.

3.3.3 Propiedades texturales de los carbones activados.

Las propiedades texturales de los materiales se determinaron mediante fisisorción de nitrógeno a -196°C y dióxido de carbono a 0°C . En la Figura 3.10a se muestran las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno para los materiales PCA, PCA-1, PCA-2, PCA-4 y PCA-6. De acuerdo con la clasificación de la IUPAC [67], el comportamiento de las isotermas en del tipo I (forma cóncava y asintótica con respecto a P/P_0) características de sólidos microporosos con adsorción en monocapa, también podría considerarse híbridas tipo I-IV pues se observa un incremento en la adsorción de N_2 a P/P_0 intermedias y presentan un volumen significativo de mesoporos. Como se puede observar, el tiempo de reactivación afecta directamente la porosidad del material, ya que en general aumentando el tiempo de activación se incrementa gradualmente la cantidad de N_2 adsorbido hasta alcanzar un $V_{\text{liq}} = 0.78 \text{ cm}^3/\text{g}$ después de 6 h de activación a P/P_0 cercanas a la unidad. También, se nota que, para la mayoría de los casos, no se presenta ningún tipo de histéresis, excepto para la muestra PCA-6, donde se observa la presencia de un ligero ciclo de histéresis tipo H4, característico de poros en forma de rendija. En base a los datos experimentales de la Figura 3.10a, se encontró que en general, el volumen total de poro ($W_{0.95}$) varía linealmente en función del tiempo de activación, pasando de 0.461 a $0.683 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ aumentando el tiempo de activación de 1 a 6 h de exposición.

La Figura 3.10b muestra las isotermas de adsorción de dióxido de carbono. Las isotermas son de tipo I y se puede apreciar que al aumentar el tiempo de reactivación de los pellets se presenta en general una disminución en el volumen de microporos estrechos. Las ecuaciones de Brunauer-Emmett-Teller y Dubinin-Radushkevich se emplearon para calcular el área específica (S_{N_2}) y el volumen de microporos referente al N_2 ($W_0(\text{N}_2)$) y CO_2

($W_0(\text{CO}_2)$), respectivamente. La anchura promedio de los microporos (L_0), para ambos adsorbatos se estimó aplicando la ecuación de Stoeckli [68].

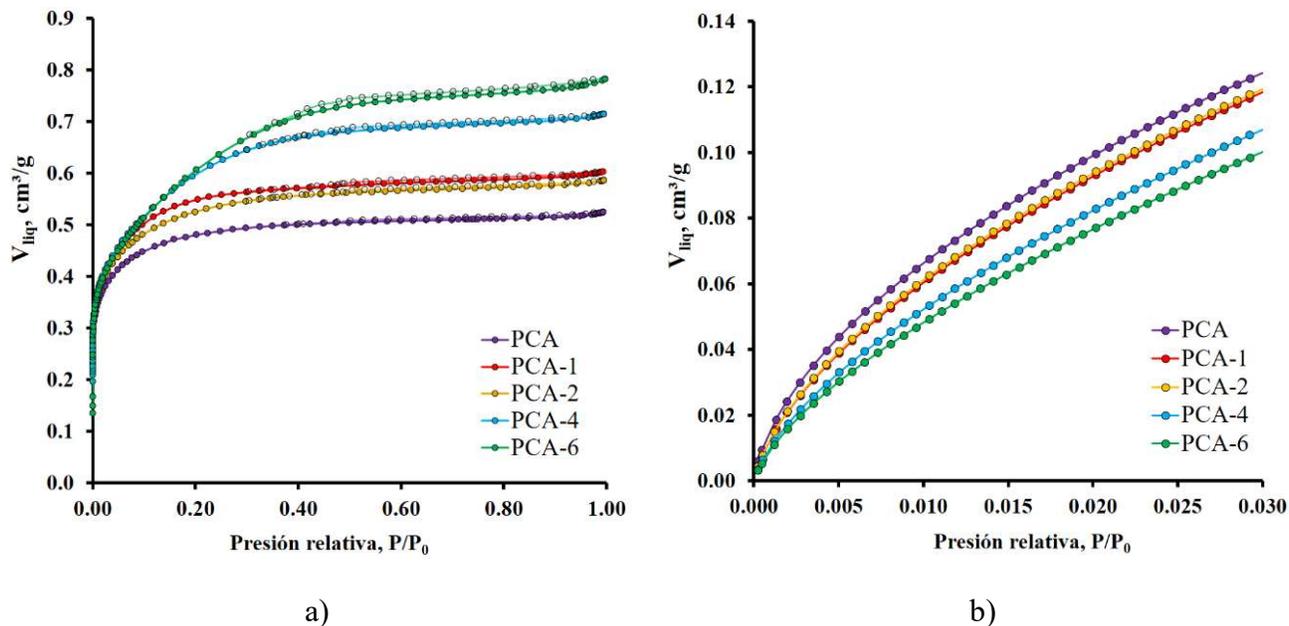


Figura 3. 10. Isothermas de adsorción de N2 a a) -196°C y b) CO_2 a 0°C , respectivamente.

En la Tabla 3.2 (a y b) se resumen los valores estimados de las propiedades texturales y la Figura 3.11 exhibe su variación en función del tiempo de activación. Es claro que el tiempo de activación sólo incrementa en un 16 % el S_{N_2} pasando de $997 \text{ m}^2/\text{g}$ a $1158 \text{ m}^2/\text{g}$ después de 6 h de activación. Sin embargo, reduce en un 37 % el área asociada a los microporos del material, aumentando consecuentemente el área de mesoporos. Con respecto al volumen poros ($W_{0.95}$, $W_0(\text{N}_2)$, $W_0(\text{CO}_2)$ y W_{meso}) es notable que a medida que se aumenta el tiempo de activación existe un incremento lineal de $W_{0.95}$, $W_0(\text{N}_2)$, y W_{meso} , excepto para los valores de $W_0(\text{CO}_2)$ donde sus valores disminuyen linealmente con el tratamiento con CO_2 debido a la activación, los ultramicroporos se van ensanchando y como resultado

aumenta el volumen de N_2 ya que ahora esta porosidad es accesible también al N_2 . También, se remarca que el tamaño de los microporos estrechos y anchos se aumentan. Finalmente, los valores de $W_0(N_2)/W_0(CO_2)$ indican que la microporosidad del material de partida es heterogénea y se vuelve aún más a medida que incrementa el tiempo de activación debido a la disminución de los microporos estrechos y al aumento de los microporos anchos. Esto último representa una ventaja ya que permite al soluto difundirse más libremente al interior del adsorbente debido a la disminución de fenómenos restrictivos. Finalmente, en la Figura 3.12 se presenta la distribución de tamaño de poro obtenida mediante la aplicación del modelo 2D-NLDFT asumiendo heterogeneidad de los poros del material (Lowell et al., 2004) [59], donde se observa una distribución bimodal correspondiente a los microporos estrechos y microporos anchos, pero también se observa una ligera presencia de mesoporos. A medida que aumenta el tratamiento la cantidad de microporos estrechos se disminuye y se incrementan los microporos anchos y la mesoporosidad de los materiales. Esto último es acorde a lo reportado en la Tabla 3.2 a y b.

Tabla 3. 2a. Características texturales de los carbones activados. (área específica y volumen de microporos).

Carbón activado	$S_{N_2}^a$ (m ² /g)	S_{DR}^b (m ² /g)	S_{mic}^* (m ² /g)	$W_o(N_2)^c$ (cm ³ /g)	$W_o(CO_2)^d$ (cm ³ /g)
PCA	997	678	899	0.333	0.231
PCA-1	1127	634	839	0.357	0.227
PCA-2	1084	642	807	0.353	0.231
PCA-4	1062	564	708	0.384	0.211
PCA-6	1158	523	562	0.406	0.197

Tabla 3. 3b. Características texturales de los carbones activados. (Volumen de poros y tamaño de microporos).

Carbón activado	$W_{0.95}^e$ (cm ³ /g)	W_{meso}^f (cm ³ /g)	$L_o(N_2)^g$ (nm)	$L_o(CO_2)^h$ (nm)	$W_o(N_2)/W_o(CO_2)$
PCA	0.461	0.127	0.74	0.681	1.441
PCA-1	0.531	0.171	0.851	0.717	1.57
PCA-2	0.516	0.162	0.876	0.72	1.526
PCA-4	0.628	0.244	1.086	0.748	1.821
PCA-6	0.683	0.278	1.444	0.754	2.057

^a Área específica determinada por la isoterma de adsorción de N₂ a 77K..

^b Área específica de los microporos determinada por la isoterma de adsorción de CO₂ a 273K.

^{c,d} Volumen de microporos determinado por adsorción de N₂ y CO₂ respectivamente.

^e Volumen de poro determinado por la ley de Gurvich a presión relativa de 0.97.

^f Volumen de mesoporos calculado como Volumen de Gurvich - Volumen de microporos

^{g,h} Tamaño de microporos determinado por la ecuación de Dubinin-Radushkevich.

* Superficie de los microporos asumiendo que estos tienen forma de rendijas

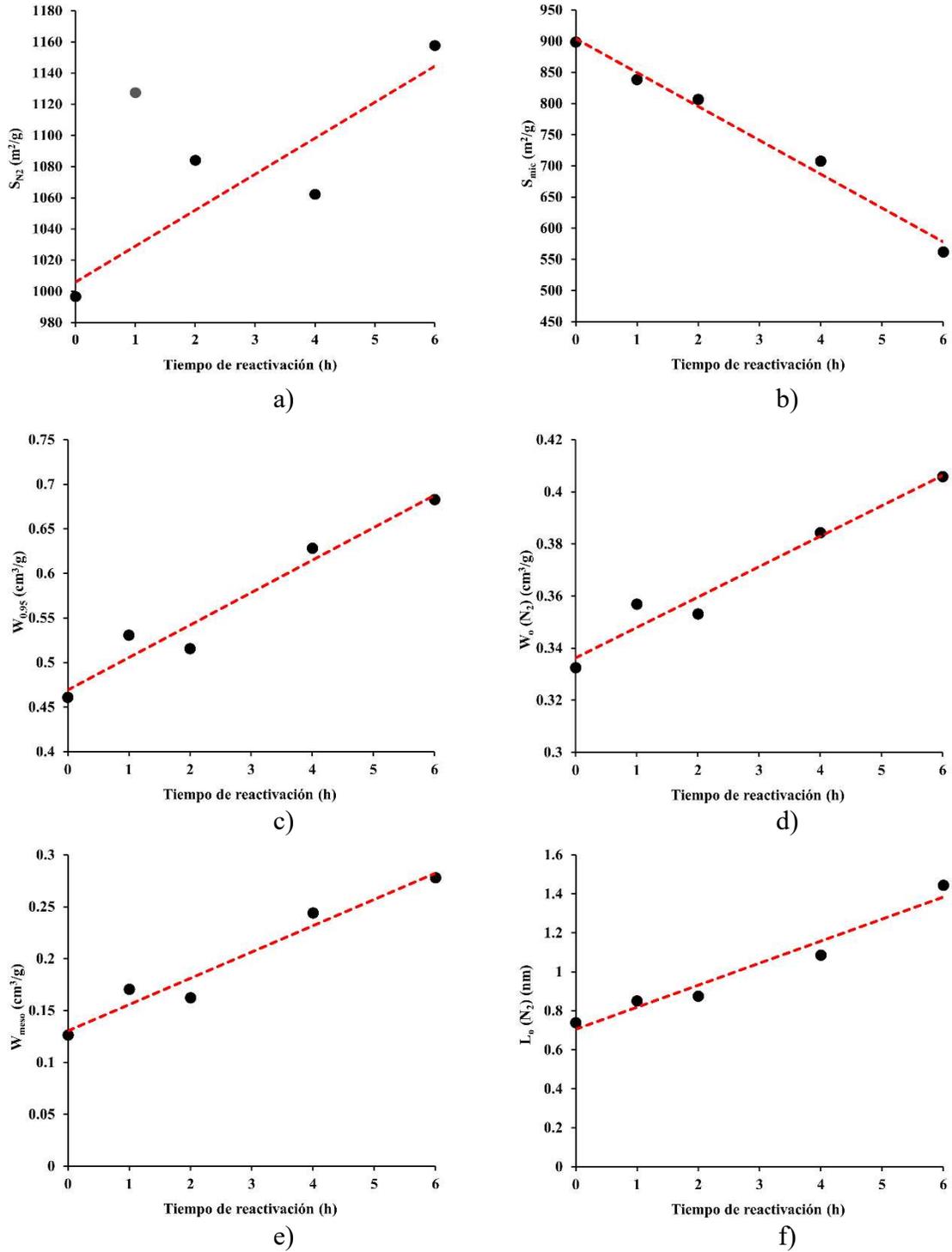


Figura 3. 11. Variación de las propiedades texturales a) S_{N_2} , b) S_{mic} , c) $W_{0.95}$, d) W_0 (N_2), e) W_{meso} y f) L_0 (N_2) en función del tiempo de reactivación.

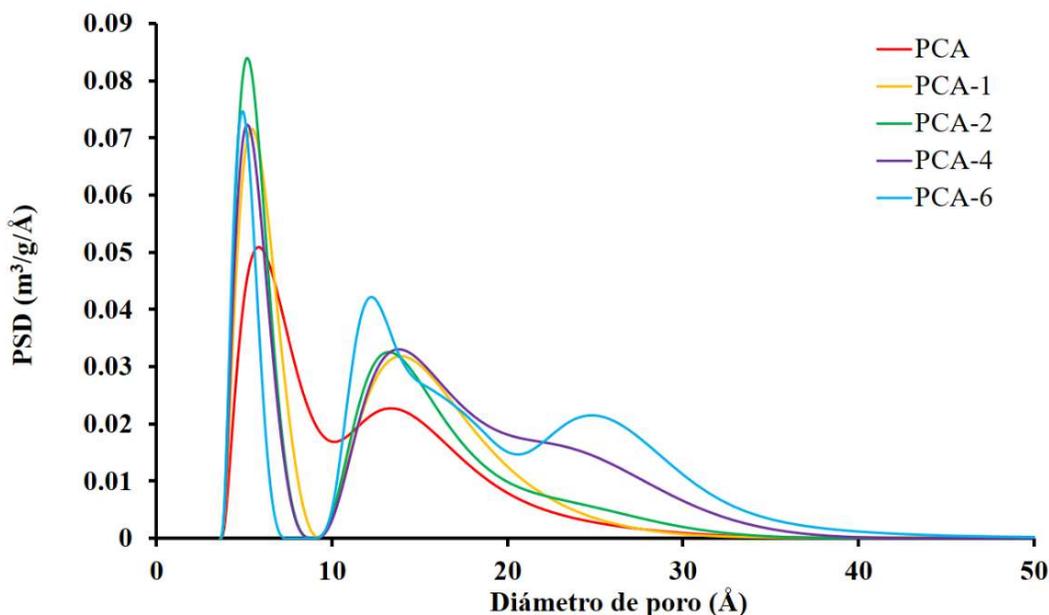


Figura 3. 12. Distribución de tamaños de poro obtenida mediante la aplicación del modelo 2D-NLDFT.

3.3.5 Espectroscopía de fotoemisión de rayos X (XPS)

Se llevó a cabo la caracterización de las muestras PCA, PCA-2 y PCA-6 mediante XPS, los resultados obtenidos de las regiones C1s y O1s se muestran en la Tabla 3.3 mientras que en la Figura 3.13 se presentan los espectros XPS para ambas regiones. Con el objetivo de determinar el número de componentes, la posición de cada pico y sus áreas, los espectros resultantes se ajustaron utilizando una suma de funciones de Lorentzian-Gaussian. En la Figura 3.13 a, b y c, se presentan los espectros XPS correspondientes a la región del oxígeno, cuyo análisis y deconvolución proporciona información adicional sobre la naturaleza de los grupos oxigenados en la superficie. En este sentido, la deconvolución del espectro O1s se realizó en tres picos, para la asignación de las energías de enlace se consideró la literatura disponible. El primer pico se presenta a una energía de enlace aproximada de 530.79 eV a 531.19 eV, para los tres materiales y corresponde a presencia de grupos funcionales tipo

quinona (grupos carbonilo) teniendo una mayor presencia en la muestra PCA con 31%, en comparación con PCA-2 y PCA-6 que mantienen un % de 21% y 18% respectivamente. El segundo pico se encuentra centrado en aproximadamente 532 eV en los tres materiales y corresponde a presencia de grupos carbonilo e hidroxilo (C=O, C-O y C-O-C) en lactonas, esteroides y fenoles [69] teniendo una mayor presencia en PCA-2 con 52% o en comparación con las muestras PCA y PCA-6 que fue de 44% y 37% respectivamente. El tercer pico centrado en aproximadamente 533 eV, en el caso de los materiales PCA y PCA-6, corresponde a la presencia de oxígeno en grupos lactona y anhídridos (C-O-C) con 25% y 45%, respectivamente. Sin embargo, en el caso del material PCA-2 se puede observar un desplazamiento a energías de enlace de 534.11 eV en comparación a los otros dos otros materiales, esto puede indicar la presencia de grupos carboxilo en el material, esta curva tiene un porcentaje de pico de 26% [70]. De acuerdo con los resultados anteriores, se concluye que el tiempo de reactivación influye principalmente sobre la cantidad de grupos funcionales oxigenados en la superficie de los materiales. En este sentido, el proceso de reactivación con CO₂ a un tiempo de 2 h, favorece la presencia de oxígeno en grupos carboxilo, carbonilo e hidroxilo mientras que al incrementar el tiempo de reactivación a 6 h se ven favorecida la presencia de grupos lactona y anhídridos.

De igual forma, analizando la región C1s se puede observar que existen 4 picos principales. El primer pico centrado en aproximadamente 284.5-284.7 eV representa la energía de ligadura asignada a enlaces C-C y/o C=C de carbonos aromáticos y alifáticos (carbón grafitico) este pico representa del 68 al 72% del pico total para las tres muestras.

El segundo pico centrado a aproximadamente 285 eV representa la energía de enlace correspondiente a grupos éter y fenólicos (C-O y C-O-C), es el segundo pico con mayor presencia con un porcentaje de pico de 20-23 % en las tres muestras.

El tercer pico de las muestras PCA-2 y PCA-6, centrado aproximadamente a 287.6 eV y 287.7 eV, corresponde a carbono (C=O) presente en grupos carbonilos y quinonas [71] sin embargo el tercer pico de la muestra PCA presenta un desplazamiento asociado a la presencia de grupos carboxilos y éter (288.4 - 288.9 eV). El cuarto pico, centrado a energías de enlace de 290.14 a 290.39 eV, está presente en las tres muestras y corresponde a la presencia de grupos carbonatos y/o CO y CO₂ absorbido. Estos dos últimos picos representan apenas el 8-9 % del total. Se puede observar que no existe un cambio notable en la región C1s con la reactivación del carbón activado, por tanto, el tiempo de activación no tiene un efecto significativo.

Tabla 3. 4. Energías de enlace (eV) de las regiones C1s y O1s para las muestras PCA, PCA-2 y PCA-6.

Muestra	C1s (eV)	FWHM (eV)	Pico %	O1s (eV)	FWHM (eV)	Pico %
PCA	284.62	1.03	68	530.92	1.96	31
	285.89	2.02	23	532.67	2.05	44
	288.19	2.02	5	533.87	2.02	25
	290.39	1.91	3			
PCA-2	284.59	1	72	531.19	1.86	21
	285.81	1.63	20	532.71	1.92	52
	287.6	2.02	5	534.11	2.01	26
	290.28	1.91	3			
PCA-6	284.58	1.03	69	530.79	1.6	18
	285.8	2.02	22	532.17	1.81	37
	287.78	2.02	5	533.41	1.87	45
	290.14	2.03	4			

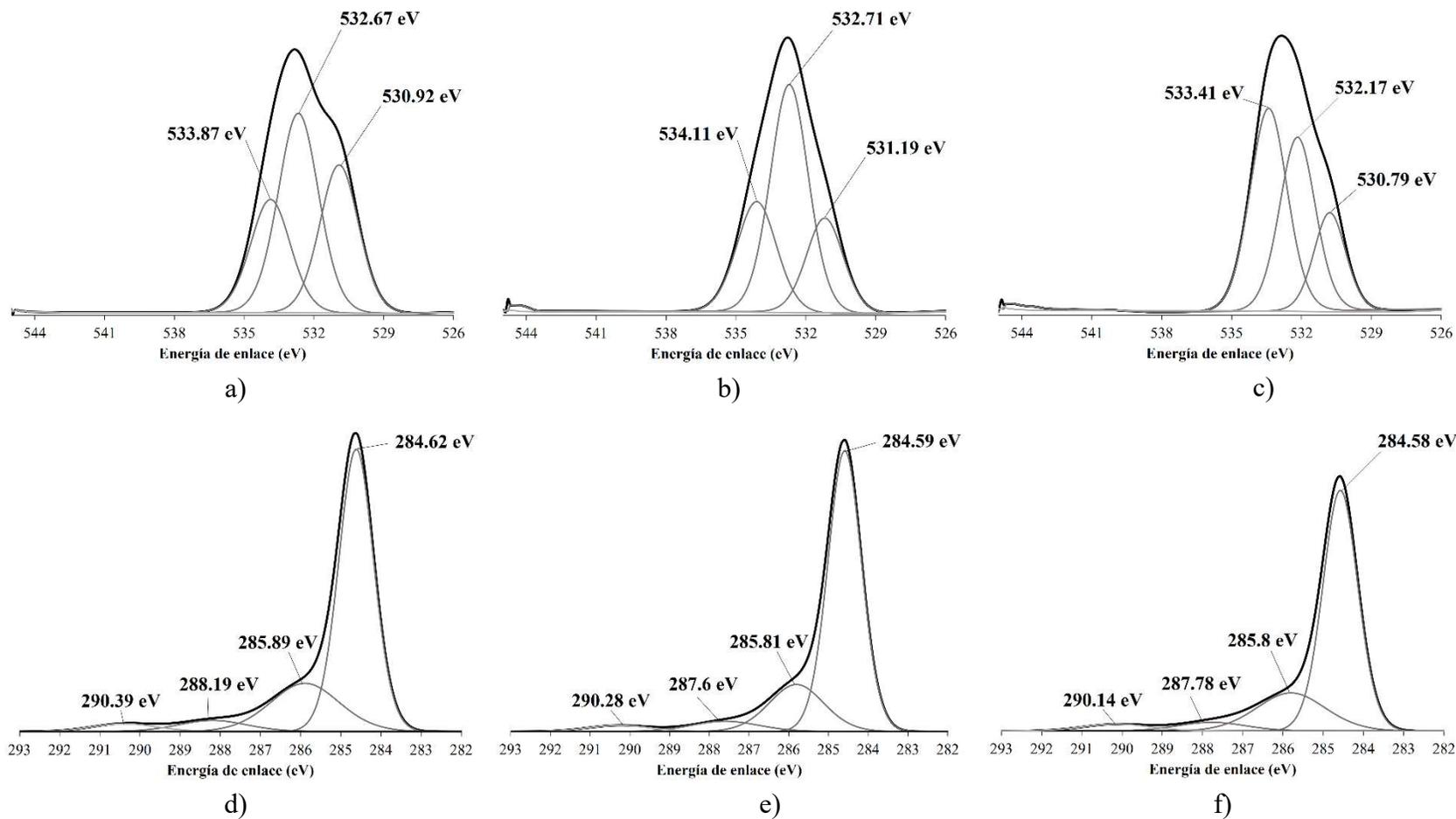


Figura 3. 13. Deconvolución de los espectros XP para las regiones O1s: a) PCA, b) PCA-2 y c) PCA-6 y región C1s: a) PCA, b) PCA-2 y c) PCA-6.

3.3.6 Equilibrio de adsorción

La Figura 3.14 muestra los datos de equilibrio de adsorción de fenol sobre las distintas muestras de carbón activado a 25 °C. Las isothermas muestran un comportamiento tipo L (subgrupo 2) de acuerdo con la clasificación de Giles [72]. Este comportamiento se da cuando la relación de la concentración del soluto en la fase líquida y su masa adsorbida decrece a medida que se aumenta la concentración inicial, lo que sugiere una saturación progresiva de la fase sólida. El subgrupo 2 de esta clasificación indica que la superficie creada sobre la superficie del adsorbente una vez que se completa la monocapa tiene poca atracción con moléculas de soluto adicionales para continuar con una adsorción en multicapa. En esta figura se puede observar que la máxima capacidad de adsorción obtenida para la muestra PCA fue de ≈ 164 mg/g a una concentración en el equilibrio de 600 mg/L. Con el proceso de reactivación el valor de capacidad de adsorción mostró un incremento lineal del 12.2%, 18.3%, 24.4% y 32.3% para las muestras PCA-1, PCA-2, PCA-4 y PCA-6 respectivamente.

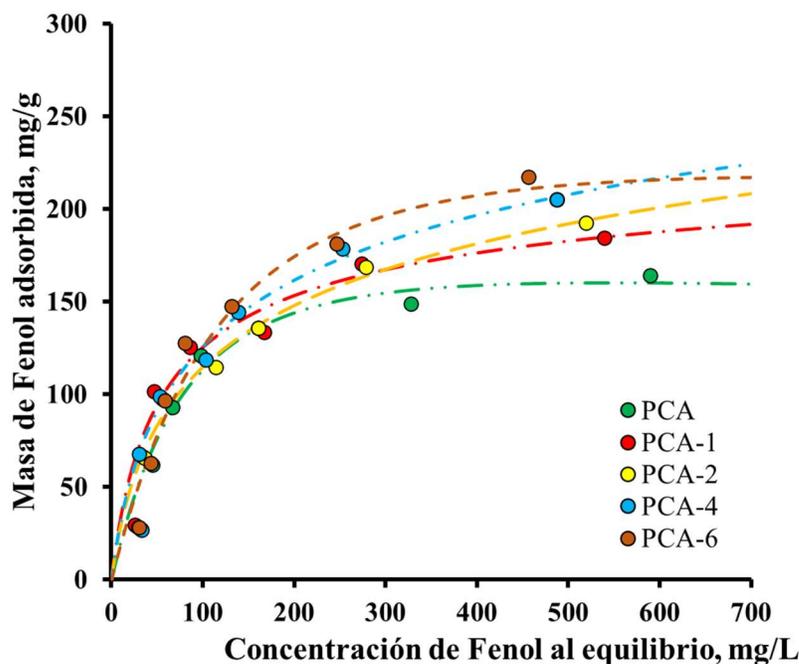


Figura 3. 14. Isotherma de adsorción de Fenol sobre los distintos carbonos activados a 25°C.

Este aumento en la capacidad de adsorción está relacionado directamente con el incremento que presentaron las propiedades texturales (S_{N_2} , $W_{0.95}$, $W_0(N_2)$ y W_{meso}) como se ilustra claramente en las Figuras 3.15. Estas propiedades están relacionadas directamente con la accesibilidad del fenol a la microporosidad del material. Consecuentemente, un incremento en estas propiedades permite una mejor difusión del Fenol hacia la microporosidad del material aumentando la capacidad de adsorción.

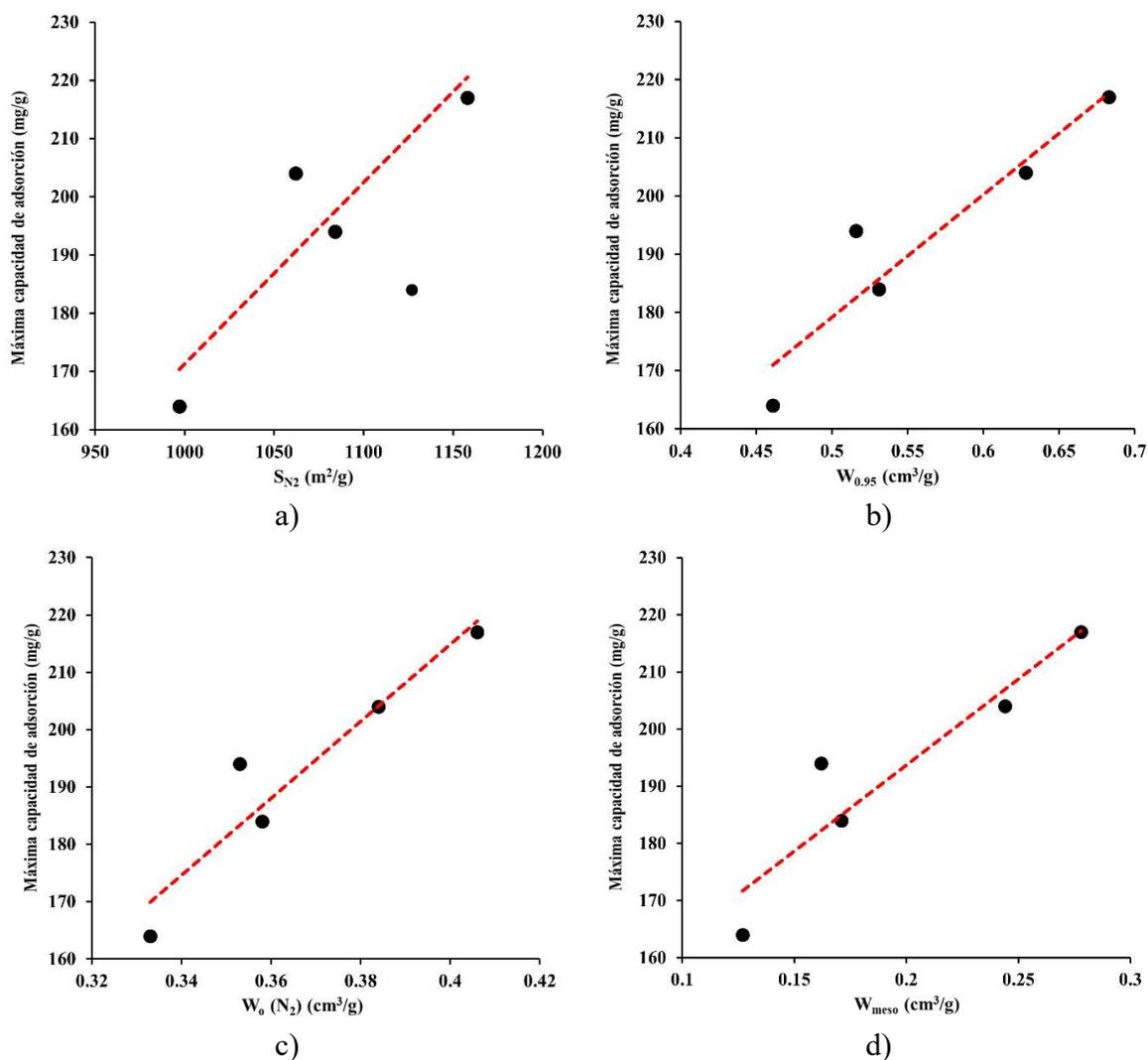


Figura 3. 15. Variación de la máxima capacidad de adsorción de los distintos carbones (PCA, PCA-1, PCA-2, PCA-4, PCA-6) a 25°C con distintas propiedades de textura.

A partir de lo anterior y resaltando que al pH de trabajo no existe la presencia de interacciones electrostáticas ya que las moléculas de fenol se encuentran en estado neutro, se puede afirmar que las interacciones dispersivas π - π entre los electrones π del anillo aromático del fenol y los electrones π de las capas gráficas de los adsorbentes juegan un papel prioritario durante el proceso de adsorción.

Durante la adsorción en presencia de ultrasonido, se puede generar un incremento en la temperatura del sistema, si la transferencia de calor hacia los alrededores es menor que la energía sumada al sistema por la acción del ultrasonido, lo que conllevaría un efecto positivo sobre el equilibrio de adsorción. Por lo tanto, con la finalidad de evaluar este efecto, se obtuvieron las isothermas de adsorción de fenol a 45 °C sobre los cinco materiales adsorbentes y los resultados se exponen en la Figura 3.16. De manera general, se puede ver una tendencia similar a lo evidenciado a 25 °C, sin embargo, la capacidad de adsorción se ve potenciada un 18.3%, 32.3%, 46.3% y 64.6% para las muestras PCA-1, PCA-2, PCA-4 y PCA-6 respectivamente. Estos resultados confirman que la naturaleza del proceso es endotérmica.

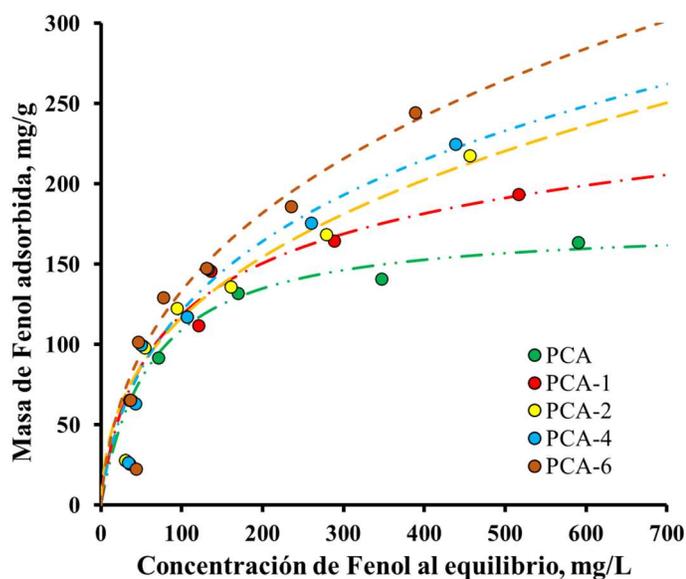


Figura 3. 16. Isotherma de adsorción de Fenol sobre los distintos carbonos activados a 45°C.

Los valores experimentales de equilibrio de adsorción a 25°C y 45°C se correlacionaron con los modelos de isothermas de adsorción de: Langmuir, Freundlich y Redlich-Peterson los cuales están representados por las ecuaciones 2, 4 y 6. Los parámetros correspondientes a dichos modelos se estimaron ajustando los datos experimentales al modelo lineal de los isothermas, los cuales se muestran en las ecuaciones 3, 5 y 7; y los valores se reportan en las Tablas 3.4 y 3.5. Los valores obtenidos con los coeficientes de correlación cercanos a 1 indican que los modelos de Langmuir y Redlich-Peterson son los que se correlacionan mejor con los datos experimentales. Sin embargo, el modelo de Redlich-Peterson muestra una desviación estándar normalizada menor a la de las otras dos isothermas, por lo que el modelo de Redlich-Peterson presentó el mejor ajuste. Por otro lado, los valores de β_{RP} cercanos a 1 indican que en general, la adsorción es predominantemente del tipo Langmuir, lo cual indica que el proceso de adsorción se lleva a cabo en centros activados homogéneos y equivalentes en energía en toda la superficie del adsorbente. La predicción del modelo de Redlich-Peterson se presenta como líneas punteadas en las Figuras 3.14 y 3.16, donde claramente se observa el buen ajuste de los datos experimentales.

En la Tabla 3.6. se pueden apreciar las máximas capacidades de adsorción de Fenol reportadas en la literatura sobre distintos materiales adsorbentes. Se puede observar que las máximas capacidades de adsorción de los materiales en este estudio están dentro del rango determinado por distintos materiales en diversos estudios.

Tabla 3. 5. Parámetros de las isotermas obtenidas de la adsorción de fenol a 25°C empleando los carbones activados PCA, PCA-1, PCA-2, PCA-4 y PCA-6.

Muestra	Temperatura 25°C				
	PCA	PCA-1	PCA-2	PCA-4	PCA-6
Langmuir					
q_m	184.336	200.465	220.275	236.309	266.504
K_L	0.015	0.017	0.011	0.012	0.009
r^2	0.998	0.997	0.997	0.998	0.994
Δq_e (%)	9.100	8.659	6.440	6.105	9.901
Freundlich					
K_f	8.217	9.012	7.710	8.342	7.719
n	3.628	3.436	2.824	2.800	2.485
r^2	0.907	0.939	0.977	0.985	0.945
Δq_e (%)	16.706	13.682	8.793	7.696	16.871
Redlich-Peterson					
K_{RP}	2.112	4.290	3.949	4.182	1.942
β_{RP}	1.160	0.926	0.830	0.846	1.163
a_{RP}	0.004	0.034	0.053	0.047	0.003
r^2	0.985	0.985	0.992	0.997	0.937
Δq_e (%)	6.669	9.087	5.514	3.845	8.158

Tabla 3. 6. Parámetros de las isotermas obtenidas de la adsorción de fenol a 45°C empleando los carbones activados PCA, PCA-1, PCA-2, PCA-4 y PCA-6.

Muestra	Temperatura 45°C				
	PCA	PCA-1	PCA-2	PCA-4	PCA-6
Langmuir					
q_m	178.686	215.980	247.440	276.364	298.356
K_L	0.015	0.013	0.010	0.008	0.009
r^2	0.998	0.994	0.986	0.986	0.984
Δq_e (%)	3.828	9.249	8.201	10.848	9.646
Freundlich					
K_f	8.046	8.142	7.250	6.920	7.398
n	3.666	2.963	2.465	2.289	2.214
r^2	0.952	0.955	0.990	0.984	0.994
Δq_e (%)	10.946	11.823	8.403	13.440	12.442
Redlich-Peterson					
K_{RP}	2.830	4.105	13.601	4.490	7.126
β_{RP}	1.004	0.854	0.640	0.719	0.656
a_{RP}	0.016	0.048	0.559	0.099	0.212
r^2	0.998	0.984	0.988	0.955	0.967
Δq_e (%)	3.845	9.012	7.722	11.693	11.060

Tabla 3. 7. Máximas capacidades de adsorción de Fenol en distintos materiales adsorbentes reportadas en la literatura.

Material Adsorbente	Precursor	Condiciones	Máxima capacidad de adsorción (mg/g)
CA F-400[73]	Cáscara de coco	pH=5 T=298 K	180
CA F-401[74]	Cáscara de coco	pH=3 T=298 K	155
CA A-400-3[75]	Hueso de cereza por activación física con aire	pH=5 T=298 K	100
CA C-850-3[75]	Hueso de cereza por activación física con CO ₂	pH=5 T=298 K	170
CA H-850-3[75]	Hueso de cereza por activación física con vapor de agua	pH=5 T=298 K	225
Tela de CA[76]	Materiales poliméricos	pH=7 T=298 K	145
FS-HDTMA[77]	Arcillas organofílicas	pH=8 T=298 K	95
CP-HDTMA[77]	Arcillas organofílicas	pH=8 T=298 K	135
CA E80[78]	Cáscara de eucalipto	pH=7 T=298 K	130
CA NK1-700[79]	Pepas de níspero de palo (activante H ₃ PO ₄)	pH=5.5 T=298 K	130
CA NF0.94-500[79]	Pepas de níspero de palo (activante KOH)	pH=5.5 T=298 K	150
PCA	Cáscara de coco	pH=5 T=298 K	164
PCA-1	Cáscara de coco	pH=5 T=298 K	184
PCA-2	Cáscara de coco	pH=5 T=298 K	194
PCA-4	Cáscara de coco	pH=5 T=298 K	204
PCA-6	Cáscara de coco	pH=5 T=298 K	217

3.3.7 Velocidad de adsorción

La obtención de las curvas de decaimiento de la concentración de fenol sobre los cinco materiales adsorbentes se llevó a cabo a pH=7, T=25 °C y a velocidades de agitación de 200 RPM para la mayoría de los experimentos. Adicionalmente, para elucidar el efecto del transporte externo de masa también se llevaron a cabo experimentos a velocidades de agitación de 50, 100, 150, 300, y 400 RPM (experimentos 27-31 en la Tabla 3.9). Las condiciones operacionales asociadas a cada experimento se resumen en la Tabla 3.7. En esta tabla, también se resume el tiempo en lograr el equilibrio para cada experimento, donde es evidente que para las muestras PCA, PCA-1, PCA-2, PCA-4 y PCA-6 el tiempo de equilibrio varió de 1300-1500, 1300-1480, 1250-1480, 1280-1460 y 1200-1380 minutos respectivamente. Estos resultados muestran que el proceso de reactivación no tiene influencia sobre la velocidad global de adsorción, lo cual puede deberse a que aun después del proceso de reactivación los materiales presentaron una estructura microporosa bastante desarrollada lo que impide una rápida difusión del fenol al interior de los poros. Lorenc-Grabowska et al. [80] utilizó seis carbones activados microporosos para evaluar la velocidad de adsorción de fenol. El tiempo para alcanzar el equilibrio fue 1080, 1440, 1440, 2700, 3120 y 7200 min para las muestras de CS, CWZ, ASN, PFA, PET y PAN, respectivamente. Es fundamental mencionar que las seis muestras, presentaron una distribución de tamaño de poro entre 1-1.4 nm. De los resultados, se pudo inferir que la velocidad de adsorción de fenol en materiales microporosos depende drásticamente del ancho promedio de los microporos.

Tabla 3. 8. Condiciones experimentales y tiempos de equilibrio alcanzados durante la adsorción de fenol sobre los distintos adsorbentes a T = 25°C.

No Experimento	C _{A0} [mg/L]	Adsorbente	q _e [mg/g]	Tiempo de equilibrio [min]
1	220.54	PCA	84.45	1500
2	326.11	PCA	107.98	1360
3	385.23	PCA	130.90	1400
4	507.68	PCA	145.38	1360
5	685.63	PCA	152.62	1300
6	1011.38	PCA	161.06	1380
7	225.97	PCA-1	104.36	1480
8	412.37	PCA-1	120.65	1320
9	499.24	PCA-1	151.41	1380
10	692.27	PCA-1	159.86	1300
11	965.53	PCA-1	190.02	1340
12	231.40	PCA-2	98.33	1480
13	417.20	PCA-2	147.19	1400
14	488.38	PCA-2	152.01	1360
15	693.47	PCA-2	164.68	1300
16	1003.53	PCA-2	178.56	1250
17	224.16	PCA-4	98.33	1460
18	408.15	PCA-4	145.98	1380
19	502.25	PCA-4	155.03	1400
20	704.33	PCA-4	174.33	1280
21	957.08	PCA-4	185.79	1300
22	232.01	PCA-6	92.90	1380
23	425.64	PCA-6	131.50	1300
24	480.54	PCA-6	155.63	1280
25	685.63	PCA-6	161.06	1260
26	981.82	PCA-6	207.51	1200

3.3.7.1 Interpretación de los datos experimentales con el modelo PVDM

En la sección anterior, se observó que en adsorbentes microporos la difusión intraparticular puede jugar un papel importante. Por lo tanto, para un correcto modelado matemático es necesario interpretar los datos experimentales con modelos que tomen en cuenta este mecanismo de transferencia de masa.

El modelo PVDM considera que la difusión del soluto al interior de los pellets de carbón se lleva exclusivamente por el mecanismo de difusión en el volumen del poro y desprecia la difusión superficial ($D_s = 0$). Para resolver numéricamente este modelo es necesario estimar el coeficiente de transporte externo de masa, k_L , y el coeficiente de difusión efectivo, D_{ep} . Los valores de k_L se estimaron mediante la ecuación (14) propuesta por Furusawa y Smith [81] para reactores de tanque agitado.

$$\left[\frac{d \left(\frac{C_A}{C_{A0}} \right)}{dt} \right]_{t=0 \text{ min}} = \frac{-mSk_L}{V} \quad (14)$$

El término en el extremo izquierdo de la ecuación (14) es la pendiente de la curva de decaimiento cuando $t \rightarrow 0 \text{ min}$, y se estimó utilizando los dos primeros datos de la curva de decaimiento, en $t = 0$ y $t = 1 \text{ min}$. Los valores de k_L estimados con la Ec. (14) se reportan en la Tabla 5 y los valores oscilan entre 0.43×10^{-3} - $4.59 \times 10^{-3} \text{ cm/s}$; 0.86×10^{-3} - $1.87 \times 10^{-3} \text{ cm/s}$; 0.81×10^{-3} - $1.88 \times 10^{-3} \text{ cm/s}$, 0.86×10^{-3} - $1.91 \times 10^{-3} \text{ cm/s}$; y de 0.91×10^{-3} - $1.9 \times 10^{-3} \text{ cm/s}$, para las muestras PCA, PCA-1, PCA-2, PCA-4 y PCA-6, respectivamente. Estos valores están dentro del intervalo de los valores de k_L reportados por otros autores para la adsorción de fenol sobre carbón activado (Gonzo et al. 2008) [82].

Finalmente, el valor de D_{ep} se estimó mediante el ajuste de la solución numérica del modelo a los datos experimentales minimizando la función objetivo siguiente:

$$error = \int_0^{t_f} (C_{A,num} - C_{A,lab})^2 dt \quad (15)$$

En la Figura 3.17a se presenta a manera de ejemplo los datos experimentales obtenidos para las curvas de decaimiento de la concentración de los Exps. 3, 4 y 5 para la muestra PCA y la Figura 3.17b lo hace para los Exps. 23, 24 y 25 para la muestra PCA-6. Los datos experimentales se interpretaron con el modelo PVDM empleando los valores de k_L reportados en la Tabla 5 y optimizando el valor de D_{ep} para cada experimento. La predicción óptima del modelo se muestra con líneas continuas en ambas figuras. Es evidente, que para ambos casos que el modelo PVDM interpreta satisfactoriamente los datos experimentales tanto a tiempos cortos como a tiempos largos. Los valores óptimos de D_{ep} para los Exps. 3, 4, 5, 23, 24, y 25 fueron de 3.9×10^{-5} , 4.9×10^{-5} , 6.2×10^{-5} , 5.2×10^{-5} , 4.8×10^{-5} y 5.2×10^{-5} cm^2/s respectivamente. Considerando que el coeficiente de difusión molecular experimental de fenol en agua es de $D_{AB} = 8.1 \times 10^{-6}$ cm^2/s (Leyva-Ramos et. al. 1981) [83] es posible constatar que los valores de D_{ep} obtenidos son 4.8, 6, 7.7, 6.4, 5.9 y 6.4 veces más elevados que el valor de D_{AB} . Estos resultados, muestran que los valores óptimos de D_{ep} carecen de significado físico ya que predicen una superdifusión al interior de los poros de ambos materiales en ausencia de una fuerza impulsora externa, lo cual es imposible. Resultados similares fueron obtenidos para los experimentos adicionales mostrados en la Tabla 3.7, concluyendo que, aunque el modelo PVDM es capaz de predecir adecuadamente los datos experimentales independientemente de las condiciones operacionales, éstos carecen

de significado físico. Esto último podría indicar que la difusión en el volumen del poro no es el único mecanismo presente durante la adsorción de fenol sobre los materiales adsorbentes.

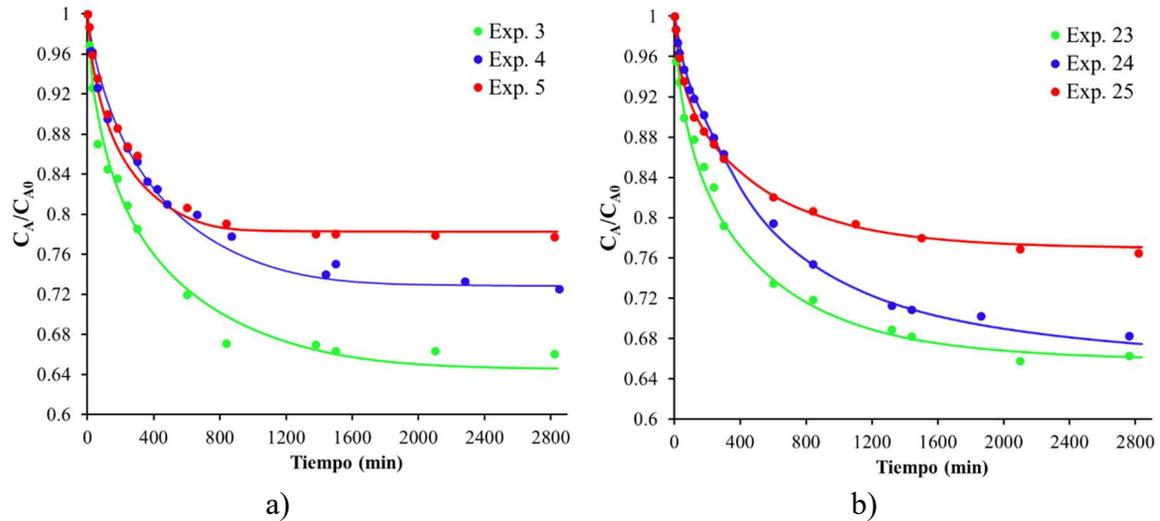


Figura 3. 17. Curvas de decaimiento de la concentración de fenol para las muestras a) PCA y b) PCA-6. Las líneas representan la predicción del modelo PVDM.

3.3.7.2 Aplicación de los modelos PVSDM y SDM

El modelo PVSDM considera que la difusión intraparticular del soluto en el material poroso ocurre por una contribución conjunta de la difusión en el volumen del poro y la difusión superficial. La difusión en el volumen del poro se refiere al movimiento del adsorbato debido a los gradientes de concentración en la fase fluida, mientras la difusión superficial se refiere al movimiento de las moléculas adsorbida a lo largo de la superficie de los poros del adsorbente, y su fuerza impulsora es el gradiente de concentración en la fase sólida (Leyva-Ramos y Geankoplis et. al., 1994) [24].

Para resolver este modelo, resulta necesario contar con los valores de k_L , D_{ep} y D_s . En este sentido los valores de k_L fueron los reportados en la Tabla 3.18, mientras que, el valor de D_{ep} empleado fue obtenido a partir de la ecuación siguiente:

$$D_{ep} = \frac{D_{ab}\epsilon_p}{\tau} \quad (19)$$

Donde, ε_p y τ son la fracción hueca del material y el factor de tortuosidad, respectivamente. El valor de ε_p empleado fue de $\varepsilon_p=0.36$, mientras que un valor de 3.5 fue elegido para τ de acuerdo con lo sugerido en la literatura para materiales de carbón (Leyva y Geankoplis et al. 1994) [24]. Sustituyendo estos valores se obtiene un valor de $D_{ep} = 1.134 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$. Finalmente, el valor de D_s fue obtenido a partir del ajuste del modelo PVSDM a los datos experimentales minimizando la Ecuación (15). La predicción del modelo PVSDM a los datos experimentales de la muestra PCA (Exps. 3, 4 y 5) y muestra PCA-6 (Exps. 23, 24 y 25) se presenta en la Figura 3.18a y 3.18b respectivamente. Para ambas figuras se observa que el modelo PVSDM interpreta adecuadamente los datos experimentales empleando los valores optimizados de D_s . Este procedimiento fue replicado para los experimentos adicionales reportados en la Tabla 3.8 y los valores óptimos de D_s para cada experimento también se incluyen en esta Tabla.

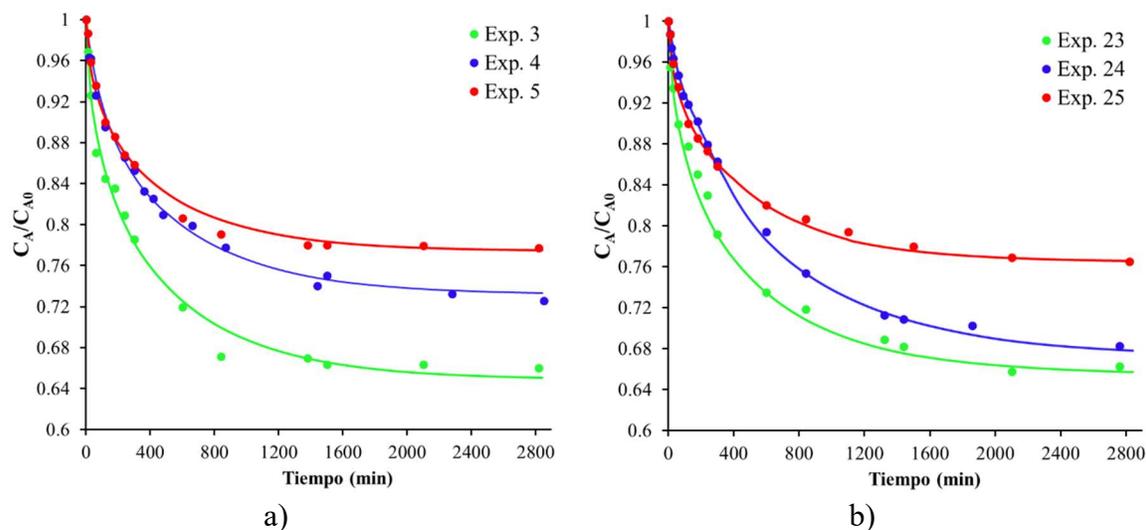


Figura 3. 18. Curvas de decaimiento de la concentración de Fenol sobre la muestra a) PCA y b) PCA-6. Las líneas representan la predicción del modelo PVSDM.

En la Figura 3.19a y 3.19b se ilustra la variación de los valores de D_s , en función de la masa adsorbida en el equilibrio para todos los materiales. Es evidente que

independientemente del material adsorbente los valores de D_s estuvieron en el rango de 0.5×10^{-7} a 2.0×10^{-7} cm^2/s . Además, se nota claramente que prácticamente para todas las muestras los valores de D_s se incrementan de manera lineal al aumentar la masa adsorbida en el equilibrio. De acuerdo con Do (1998) [84] y Suzuki (1990) [85], una posible explicación de este comportamiento es que al inicio las moléculas se adsorben en los sitios que requieren mayor energía y estas moléculas adsorbidas no poseen la energía suficiente para moverse de un sitio a otro. Una vez que se ocupan los sitios activos de mayor energía de adsorción, las moléculas se adsorberán en los sitios de menor energía, resultando en que las moléculas en estos sitios posean una mayor D_s .

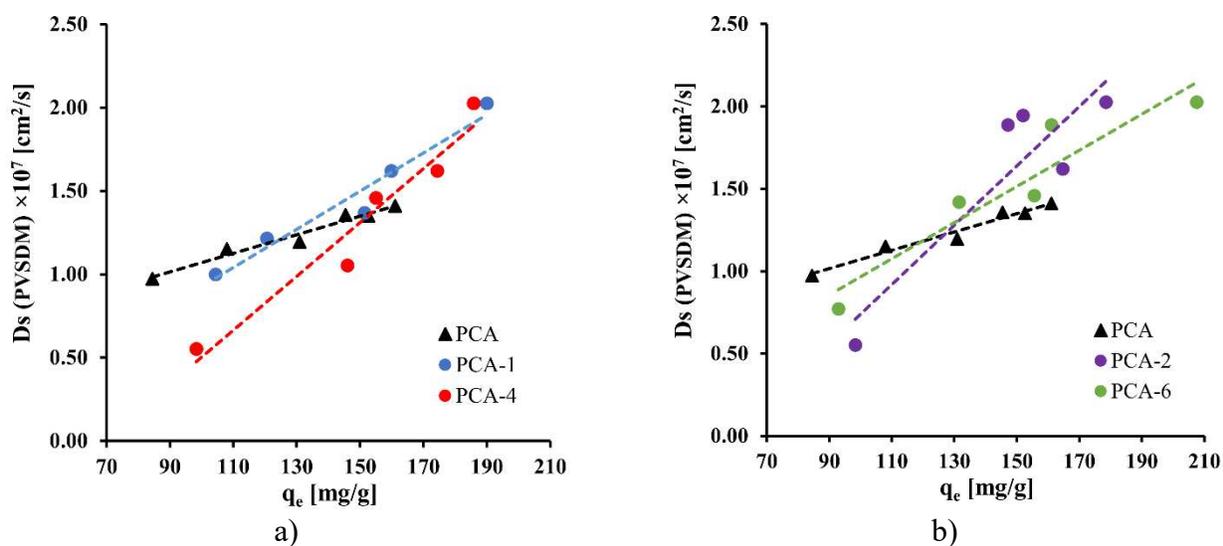


Figura 3. 19. Variación de D_s respecto a la capacidad de adsorción en el equilibrio (q_e) para los diferentes materiales adsorbentes.

En la Figura 3.20 se presenta a manera de ejemplo la variación de los perfiles de concentración en el interior del Pellet a lo largo del tiempo para el Exp. 5. En esta figura se nota que a tiempos cortos la superficie exterior del pellet tiene la concentración más elevada debido a la elevada concentración de la solución líquida que lo rodea. A medida que

transcurre el tiempo, el soluto se difunde al interior de la partícula apuntando siempre al centro de ésta, debido a que en esta dirección existen los gradientes de concentración más elevados. A tiempos largos, se puede observar cómo los gradientes de concentración disminuyen debido a la proximidad del equilibrio.

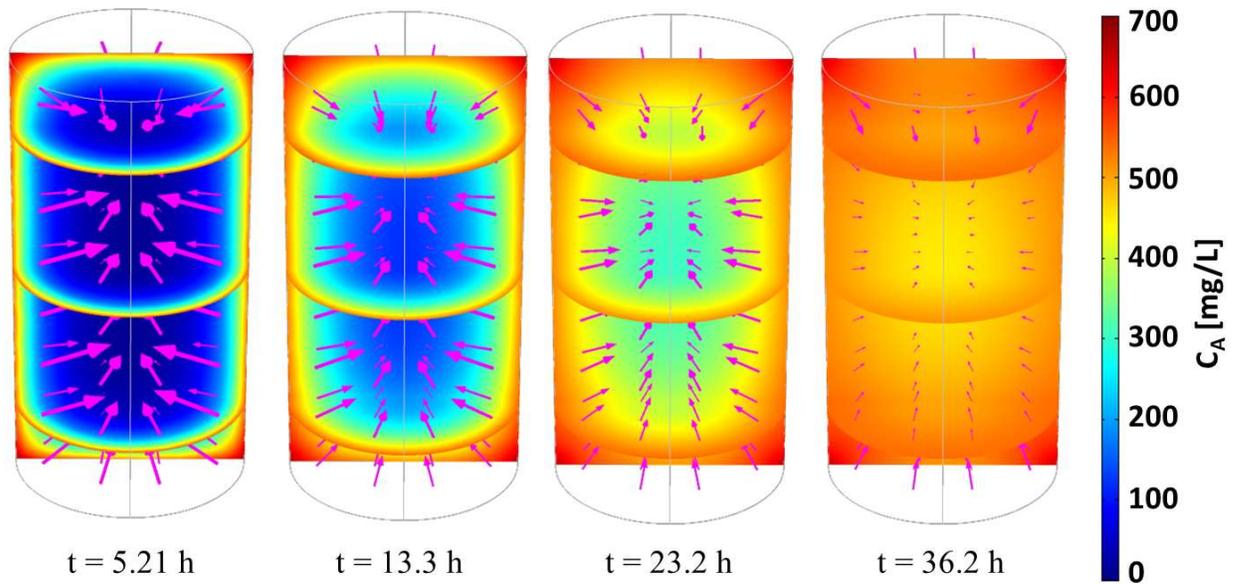


Figura 3. 20. Evolución de los perfiles de concentración de fenol durante su adsorción en la muestra PCA para el Exp. 5.

El modelo PVSDM considera la participación en paralelo de dos mecanismos de difusión intraparticular. Por ende, para corroborar el mecanismo que gobierna la difusión intraarticular de fenol se calculó la contribución del transporte de masa debida a la difusión en el volumen del poro, N_{AP} , y la contribución del transporte de masa correspondiente a la difusión superficial, N_{AS} , utilizando las siguientes ecuaciones:

$$N_{AP} = -D_{ep}\nabla C_{AP} \quad (16)$$

$$N_{AS} = -D_s\rho_p\nabla q \quad (17)$$

A manera de ejemplo, los valores de N_{AS} y N_{AP} obtenidos para el Exp. 5 se presentan en la Figura 3.21a y 3.21b, respectivamente. Las flechas en ambas figuras indican la dirección de N_{AP} y N_{AS} , y su tamaño representa su magnitud. A partir de estos resultados se puede establecer lo siguiente: (i) La dirección de ambos flujos a lo largo del tiempo convergen en el centro del pellet; (ii) Durante todo el intervalo de tiempo, el fenol se difunde tanto por difusión superficial como por difusión en el volumen del poro; (iii) El flujo por difusión superficial es considerablemente mayor que el flux por volumen de poro durante todo el intervalo de tiempo.

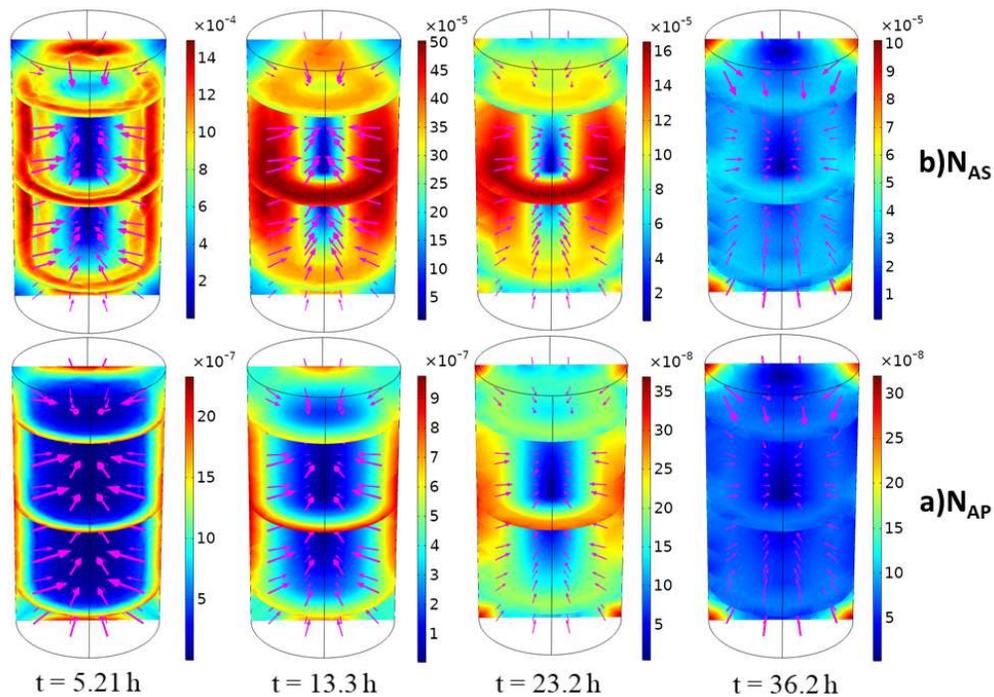


Figura 3. 21. Evolución de la magnitud y dirección de a) N_{AS} y b) N_{AP} durante la adsorción de Fenol para el Exp. 5.

A partir de los valores de N_{AP} y N_{AS} , es posible calcular el porcentaje de contribución de la difusión superficial (%SDCP) con respecto a la difusión intraparticular total utilizando la Ecuación 18.

$$\%SDCP = \frac{N_{AS}}{N_{AS} + N_{AP}} \times 100 \quad (18)$$

La Figura 3.22 muestra la variación del %SDCP en función del tiempo y la posición para el Exp. 5. En esta figura podemos encontrar que a tiempos cortos la contribución del mecanismo de difusión superficial es casi de 100% en toda la partícula, pero a tiempos cercanos al equilibrio su contribución disminuye ligeramente hasta alcanzar un 84%. A partir de estos resultados, se puede considerar que la difusión en el volumen del poro es prácticamente despreciable.

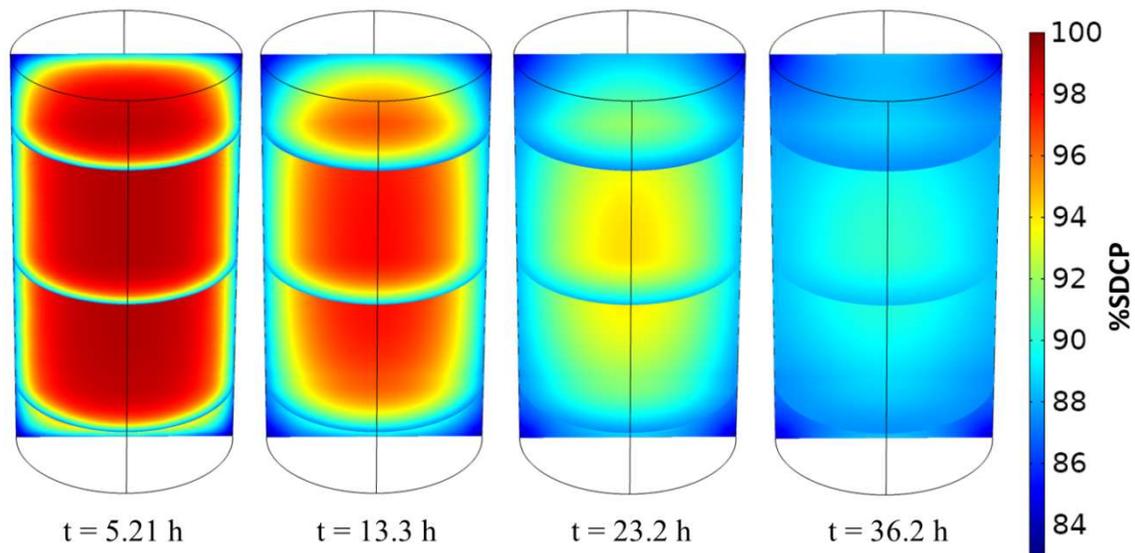


Figura 3. 22. Evolución de %SDCP durante la adsorción de Fenol para el Exp. 5.

Tabla 3. 9. Parámetros del ajuste del modelo PVSDM.

Exp. #	Adsorbente	C_{A0}	RPM	q_e	k_L	D_s (PVSDM)
		[mg/L]		[mg/g]	$\times 10^3$ [cm/s]	$\times 10^7$ [cm ² /s]
1	PCA	220.54	200	84.45	2.29	0.972
2	PCA	326.11	200	107.98	2.08	1.151
3	PCA	385.23	200	130.9	2.35	1.195
4	PCA	507.68	200	145.38	1.88	1.357
5	PCA	685.63	200	152.62	2.20	1.351
6	PCA	1011.38	200	161.06	1.22	1.411
7	PCA-1	225.97	200	104.36	1.87	0.999
8	PCA-1	412.37	200	120.65	1.33	1.215
9	PCA-1	499.24	200	151.41	0.87	1.368
10	PCA-1	692.27	200	159.86	0.86	1.62
11	PCA-1	965.53	200	190.02	0.93	2.025
12	PCA-2	231.4	200	98.33	1.89	0.551
13	PCA-2	417.2	200	147.19	1.31	1.887
14	PCA-2	488.38	200	152.01	0.89	1.944
15	PCA-2	693.47	200	164.68	0.82	1.62
16	PCA-2	1003.53	200	178.56	0.91	2.025
17	PCA-4	224.16	200	98.33	1.92	0.551
18	PCA-4	408.15	200	145.98	1.40	1.053
19	PCA-4	502.25	200	155.03	0.86	1.458
20	PCA-4	704.33	200	174.33	0.87	1.62
21	PCA-4	957.08	200	185.79	0.89	2.025
22	PCA-6	232.01	200	92.9	1.90	0.77
23	PCA-6	425.64	200	131.5	1.36	1.418
24	PCA-6	480.54	200	155.63	0.91	1.458
25	PCA-6	685.63	200	161.06	1.44	1.887
26	PCA-6	981.82	200	207.51	0.92	2.025

Los resultados mostrados en la Tabla 3.8 revelaron que la difusión superficial desempeña un papel mucho más importante que la difusión en el volumen del poro durante la adsorción de fenol sobre los materiales adsorbentes. Por lo anterior, se procedió a interpretar los datos experimentales empleando el modelo SDM, el cual considera que la difusión intraparticular del soluto en el material poroso ocurre únicamente por la difusión

superficial. Como se puede observar en la Figura 3.23 el modelo SDM ajusta adecuadamente los datos experimentales tanto para PCA y PCA-6 como para el resto de los materiales a distintas concentraciones iniciales y en la Figura 3.24 a) y b) se comparan los valores de D_s obtenidos por el modelo SDM y el modelo PVSDM en función de la capacidad de adsorción en el equilibrio. En esta figura se puede apreciar que los valores de D_s obtenidos por el modelo SDM son valores muy parecidos a los obtenidos por el modelo PVSDM para ambos adsorbentes lo cual indica que los datos experimentales pueden ser interpretados de manera confiable por el modelo SDM debido a la nula contribución de la difusión en el volumen del poro.

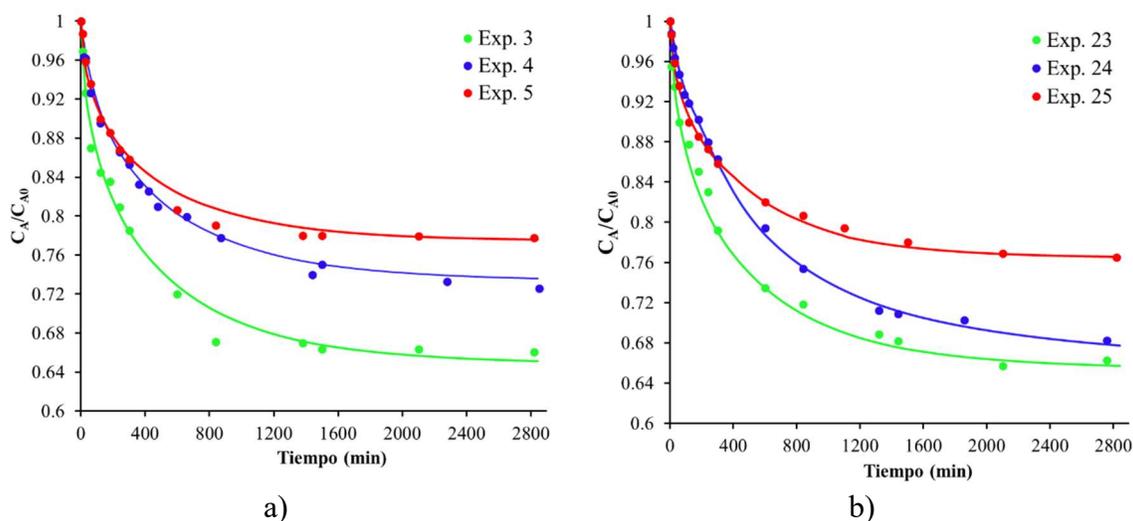


Figura 3. 23. Curvas de decaimiento de la concentración de fenol sobre las muestras a) PCA b) PCA-6, junto con la predicción del modelo SDM (a PCA y b PCA-6)

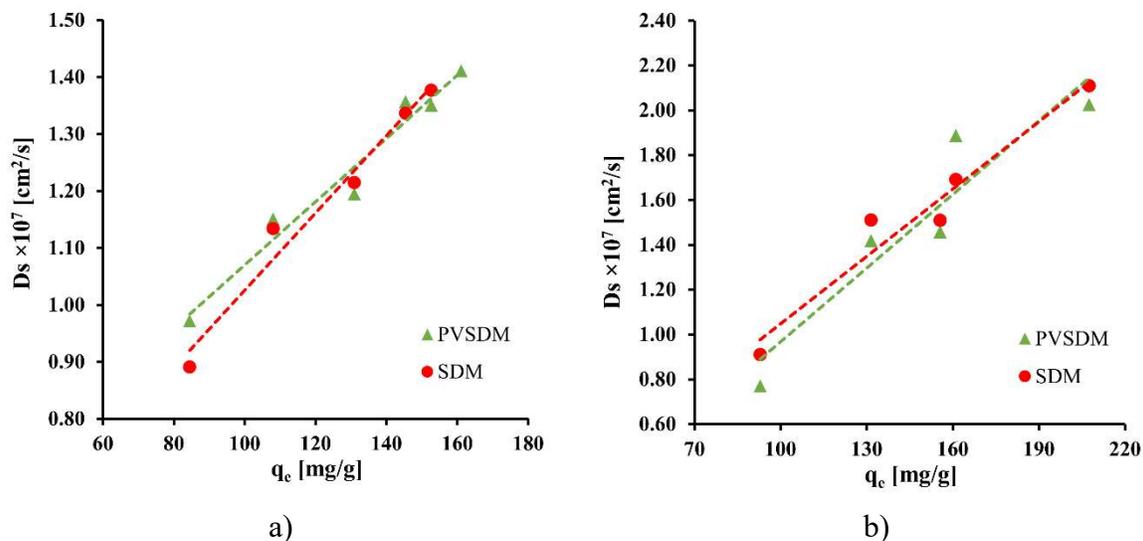


Figura 3. 24. Comparación del valor de D_s obtenido con el modelo PVSDM con el modelo SDM en función de la cantidad adsorbida en el equilibrio para a) PCA y b) PCA-6.

3.3.7.3 Efecto de la velocidad de agitación en ausencia y presencia de ultrasonido sobre la velocidad global de adsorción

Con el objetivo de analizar el efecto de la velocidad de agitación sobre la velocidad global de adsorción se llevaron a cabo experimentos variando la velocidad de agitación y manteniendo las condiciones operacionales restantes como constantes. Estas corridas experimentales corresponden a los experimentos 4, 27, 28, 29, 30 y 31 De la Tabla 3.10. realizados de 50 a 400 RPM. Las curvas de decaimiento de la concentración obtenidas se aprecian en la Figura 3.25. Analizando estos resultados se puede observar que la menor velocidad de adsorción se presenta a 50 RPM (Exp. 27) y a 100 RPM (Exp. 28), ya que ambas curvas están por arriba de las obtenidas a revoluciones mayores. También, se observa claramente que las curvas obtenidas a 150, 200, 300 y 400 RPM (Exp. 29, 4, 30 y 31) prácticamente se empalman una con la otra indicando que la velocidad global de adsorción no se afecta a revoluciones superiores a las 150 RPM. Para corroborar lo anterior, los datos experimentales se interpretaron con el modelo PVSDM obteniéndose valores de D_s

ligeramente diferentes a velocidades de agitación de 50 y 100 RPM ($7.65 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ para ambos casos) comparados con los obtenidos a valores superiores a 150 RPM (varían de entre $1.021 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ a $1.332 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$). Adicionalmente, se puede notar que los valores de D_s obtenidos a valores superiores de 150 RPM fueron muy similares, indicando que la transferencia de masa intraparticular no se ve afectada trabajando a velocidades de agitación mayores a 150 RPM. A partir de lo anterior se justifica el empleo de 200 RPM como velocidad de agitación para la realización de la mayoría de los experimentos.

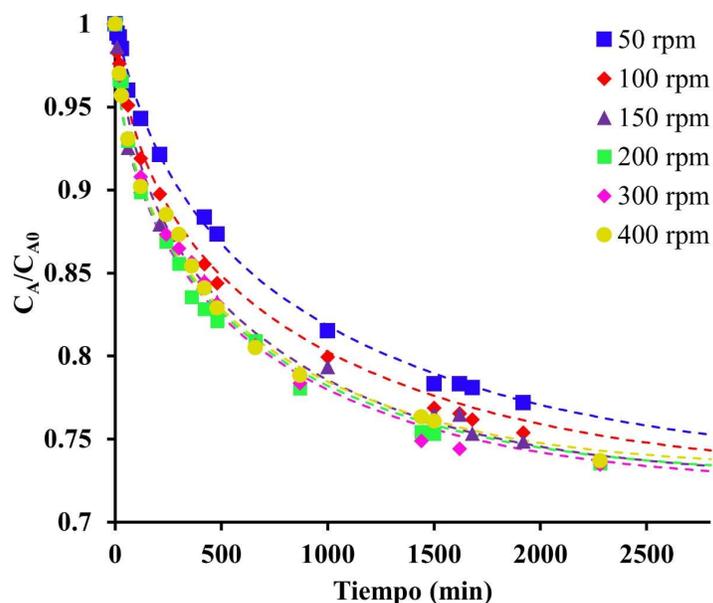


Figura 3. 25. Cinéticas de adsorción de Fenol a 500 mg/L sobre PCA a 25°C variando las revoluciones de agitación con modelado PVSDM.

Una vez se demuestra que la transferencia externa de masa del sistema está satisfecha con una agitación superior a 150 RPM, se implementa el equipo que asistirá con ultrasonido al sistema de adsorción. El sistema con ultrasonido mantiene la agitación convencional debido a que en artículos como el de Ondarts et al. [58] se demuestra que la implementación de ultrasonido beneficia la transferencia externa de masa en los procesos de adsorción, sin embargo, no se estudian los efectos difusivos dentro del adsorbente, esto debido a que desde un primer momento consideran que la implementación de ultrasonido solo afecta a la transferencia externa de masa y no a los procesos de difusión internos del adsorbente, lo que los lleva a englobar en un bloque los beneficios difusivos y de transferencia externa y presentarlos como únicamente por transferencia externa de masa. Una alternativa que pudo haber tomado el estudio de Ondarts para poder comparar adecuadamente los beneficios de la implementación de ultrasonido en los distintos procesos de adsorción sería presentar un sistema de adsorción con implementación de agitación convencional y asistencia de ultrasonido a la par, y al comparar este con el sistema que utiliza únicamente agitación convencional se obtendrían los beneficios difusionales de la implementación de ultrasonido. Sin embargo, para aplicar correctamente esta experimentación sería necesario homologar los sistemas de reactores con implementación de ultrasonido y con agitación convencional pues, aunque mantengan la misma correlación de concentración en el reactor y masa del adsorbente, si los reactores tienen dimensiones distintas (reactor tubular batch para agitación convencional y matraz Erlenmeyer para implementación de ultrasonido) los efectos de agitación pueden traer distintos resultados a la transferencia externa de masa. En el presente trabajo se busca obtener una relación entre la implementación de ultrasonido y los procesos difusivos dentro del material adsorbente. Se considera que estos procesos son de mayor interés para el estudio debido a que estos generan las principales limitantes en los procesos

de adsorción, pues definen en gran medida la capacidad de adsorción y en menor medida la cinética de esta. También estos procesos son muy complicados de alterar con métodos convencionales siendo más común la búsqueda de materiales adsorbentes más eficientes que permitan obtener la capacidad de adsorción y la cinética que requiere el sistema. Sin embargo, si se tiene un material definido para llevar a cabo la adsorción, encontrar métodos para poder expandir los límites de capacidad y velocidad de adsorción puede ser de gran importancia para aumentar la eficiencia del sistema.

En la Figura 3.26 podemos observar las cinéticas de adsorción de Fenol a una concentración inicial cercana a 700 mg/L sobre PCA teniendo las siguientes consideraciones: sin asistencia de ultrasonido, con asistencia de ultrasonido a 30% de amplitud y con asistencia de ultrasonido a 40% de amplitud (Experimentos 5, 32 (con 4 réplicas) y 34 (con 3 réplicas)). A primera instancia se puede apreciar que si existe un cambio claro en la velocidad de adsorción entre el análisis sin ultrasonido y con ultrasonido, siendo este último el que muestra una superior velocidad de adsorción, pues se llega a un equilibrio de adsorción en un menor tiempo, pasando de 1300 min (sin US) a 746 min con 30% amp y a 733 min con 40% amp para el caso de PCA, por lo que se puede apreciar que existe una muy pequeña diferencia entre la velocidad de adsorción con ultrasonido a 30% y a 40% de amplitud. En lo que respecta a la capacidad de adsorción se puede apreciar que, aunque el experimento sin asistencia de ultrasonido muestra tener una mejor capacidad de adsorción, analizando la desviación de los datos, no existe realmente una diferencia significativa. Una vez analizando los resultados aplicando el modelo PVSDM reportados en la Tabla 3.10, se puede observar que existe una diferencia considerable en el valor de difusividad superficial, que como ya se mencionó, es la que determina la velocidad de adsorción del mecanismo. La difusividad superficial en el caso de PCA aumenta de 1.337×10^{-7} cm²/s (sin ultrasonido) a 3.19×10^{-7}

cm²/s en el caso de la asistencia con 30% de amplitud y a 3.08×10^{-7} cm²/s para 40% de amplitud. Por otro lado, la capacidad de adsorción en el equilibrio varía muy poco en el rango de 151 y 156 mg/g.

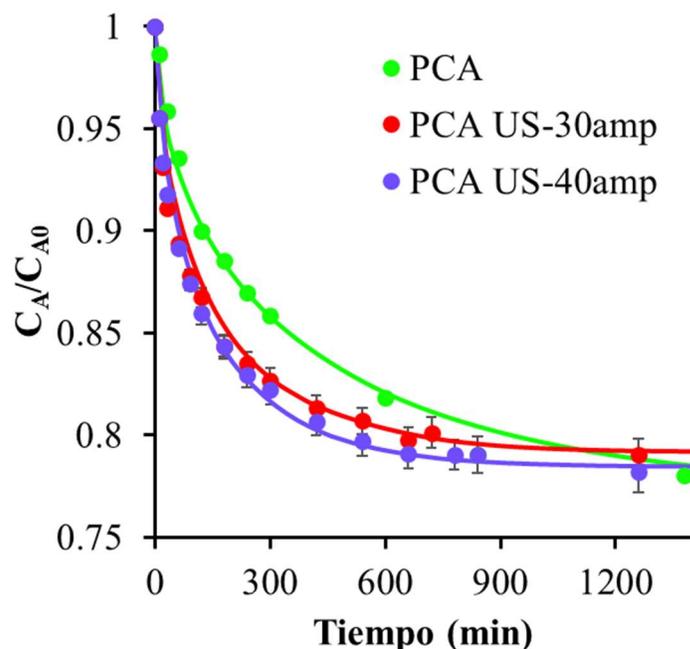


Figura 3. 26. Curvas de decaimiento de la concentración en la adsorción de Fenol a una concentración inicial cercana a 700 mg/L sobre PCA con y sin asistencia de Ultrasonido ajustado al modelo PVSDM.

Para el caso de adsorción sobre pellets modificados durante 6 horas (PCA-6) los resultados muestran similitud con los resultados anteriores con PCA, en la Figura 3.27 se pueden observar las cinéticas de adsorción de Fenol a una concentración inicial cercana a 700 mg/L sobre pellets modificados PCA-6. En esta figura se puede observar que de igual manera como en la parte anterior, la influencia del ultrasonido a 30% y 40% de amplitud (Experimentos 25, 33(con 3 réplicas) y 35 (con 3 réplicas)) muestra un cambio significativo en la difusividad superficial la cual aumenta de 1.89×10^{-7} cm²/s (sin ultrasonido) a 3.34×10^{-7} cm²/s en el caso de la asistencia con 30% de amplitud y a 3.36×10^{-7} cm²/s para 40% de

amplitud. En la Figura 3.27 se puede apreciar una pequeña mejora en la capacidad de adsorción al aplicar asistencia de ultrasonido a 30% de amplitud. Esto se corrobora en la Tabla 3.9 donde el valor de la capacidad de adsorción en el equilibrio varia de 161 a 164 mg/g con 30% de amplitud, sin embargo, a 40% de amplitud no hay un cambio significativo.

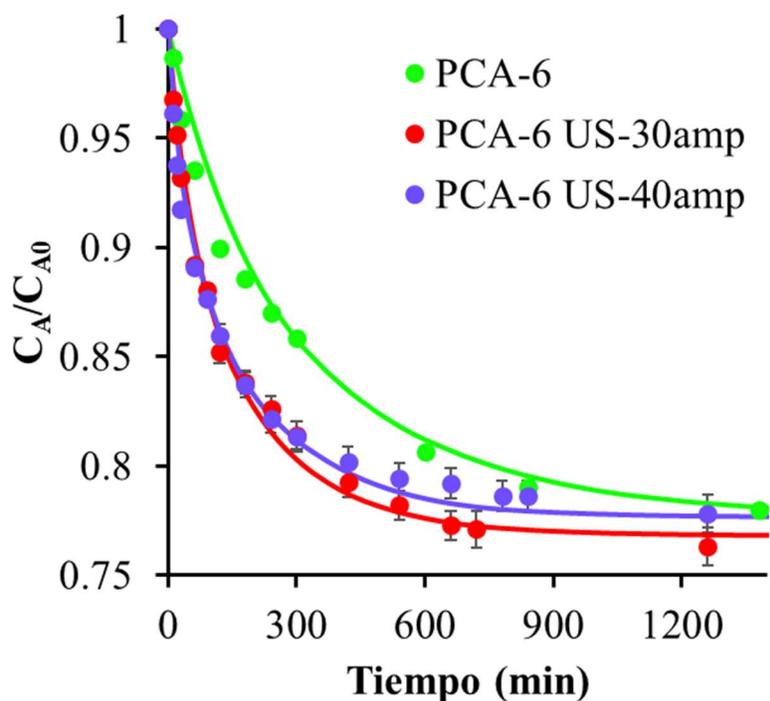


Figura 3. 27. Curvas de decaimiento de la concentración en la adsorción de Fenol a una concentración inicial cercana a 700 mg/L sobre PCA-6 con y sin asistencia de Ultrasonido ajustado al modelo PVSDM.

Tabla 3. 10. Resultados del modelado de los resultados experimentales de la adsorción de Fenol sobre pellets de carbón con asistencia de ultrasonido y con distintas velocidades de agitación.

Exp. #	Adsorbente	US [amp]	Revoluciones del agitador [RPM]	C_{A0} [mg/L]	q_e [mg/g]	k_L $\times 10^3$ [cm/s]	Nsh	Ds (PVSDM) $\times 10^7$ [cm ² /s]
27	PCA	-	50	528.79	142.96	0.53	45.00	0.76
28	PCA	-	100	529.40	146.58	0.85	72.22	0.76
29	PCA	-	150	525.78	146.58	2.28	194.44	1.02
30	PCA	-	300	507.68	143.57	1.88	185.42	1.25
31	PCA	-	400	506.65	141.16	1.88	194.16	1.33
32	PCA	30	200	714.79	151.41	2.35	199.83	3.19
33	PCA-6	30	200	709.16	164.83	3.16	269.25	3.34
34	PCA	40	200	704.13	156.44	2.22	189.50	3.08
35	PCA-6	40	200	717.80	161.26	3.36	285.79	3.36
36	PCA	30	200	985.44	179.76	1.16	98.70	3.65
37	PCA	30	200	523.97	146.58	1.30	110.37	2.67
38	PCA	30	200	334.55	120.04	2.21	188.57	1.62
39	PCA-6	30	200	992.68	208.72	1.27	108.57	3.65
40	PCA-6	30	200	519.74	156.24	1.54	131.50	2.93
41	PCA-6	30	200	318.87	117.03	2.61	222.58	2.43
42	PCA-1	30	200	691.66	159.25	1.78	152.02	2.84
43	PCA-2	30	200	693.11	164.31	1.80	153.21	2.67
44	PCA-4	30	200	705.53	173.72	2.80	238.45	2.92

En la Figura 3.28 se puede observar cómo varía la difusión superficial en el análisis con agitación convencional y con asistencia de ultrasonido, mostrando también la desviación estándar que presentaron los resultados de las réplicas. Como se puede observar existe un cambio importante en la difusión superficial al aplicar asistencia con ultrasonido, sin embargo, una vez viendo la desviación estándar, no se puede apreciar una diferencia considerable entre la aplicación a 30% y 40% de amplitud.

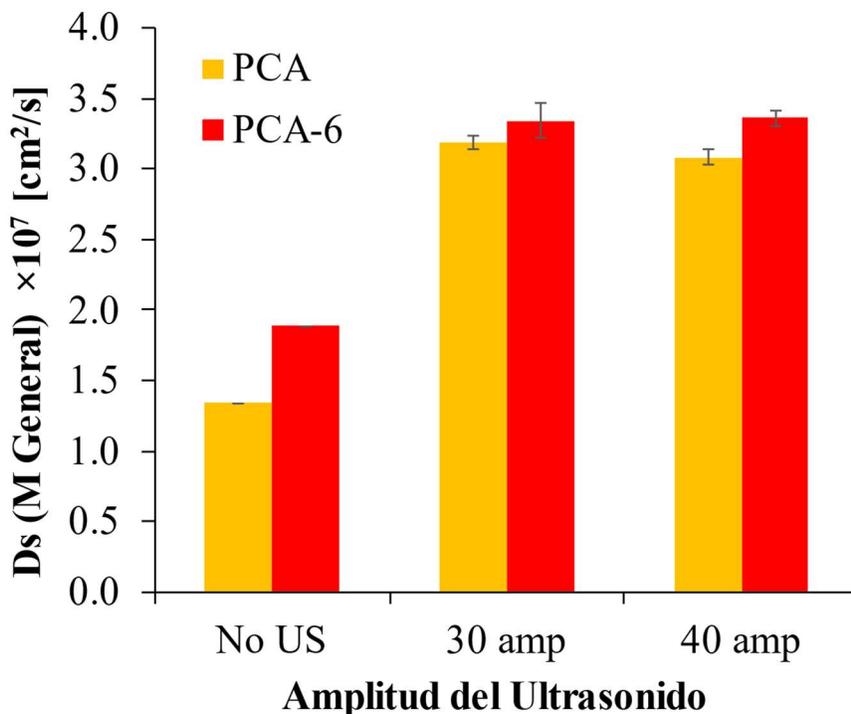


Figura 3. 28. Resultados de la Difusión superficial aplicando el modelo PVSDM a los resultados de adsorción de Fenol sin ultrasonido y con asistencia de ultrasonido a 30% y 40% de amplitud.

En la Figura 3.29 se puede observar que los cambios en la capacidad de adsorción en el equilibrio con la aplicación de ultrasonido son mínimos. En el caso de PCA-6 como adsorbente se puede ver que el valor de q_e aumenta ligeramente con asistencia de ultrasonido a 30% y disminuye a 40%, sin embargo, analizando la desviación estándar se puede considerar que no existe un cambio real en este valor. En el caso de PCA se puede observar una ligera disminución de q_e con asistencia de ultrasonido a 30%, sin embargo, en el caso de 40% de amplitud si se puede ver un aumento de 2.5%.

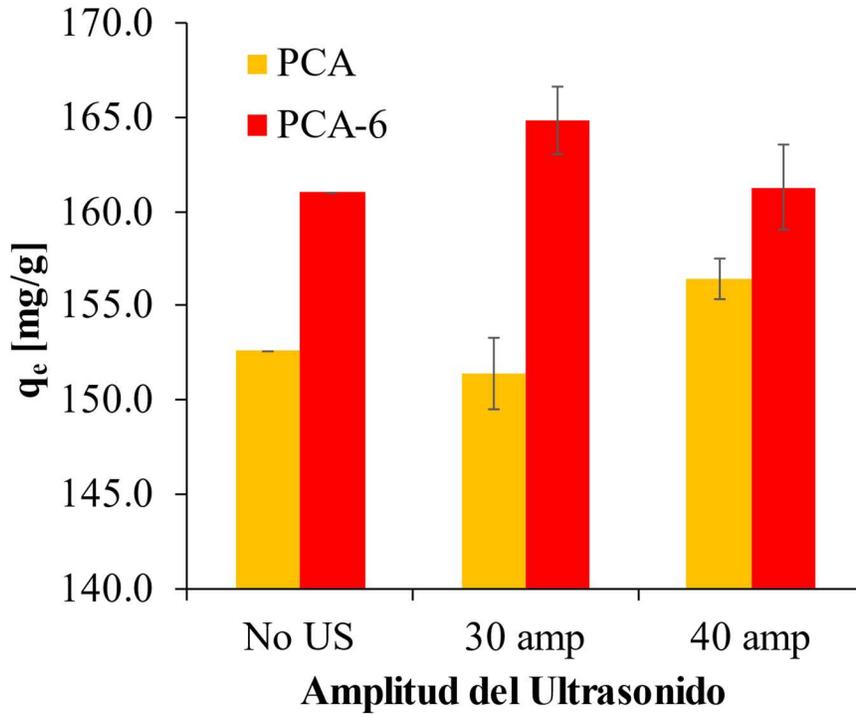


Figura 3. 29. Resultados de la capacidad de adsorción en el equilibrio aplicando el modelo PVSDM a los resultados de adsorción de Fenol sin ultrasonido y con asistencia de ultrasonido a 30% y 40% de amplitud.

Posteriormente se analizan los resultados a distintas concentraciones iniciales para PCA y PCA-6 con ultrasonido constante a 30% amp. En la Figura 3.30 se puede observar cómo varía la difusividad superficial con respecto a la capacidad de adsorción en el equilibrio q_e para ambos adsorbentes. En esta figura se puede apreciar que para PCA el aumento de D_s al incrementar q_e es mucho más pronunciado con la implementación de ultrasonido que con ausencia de este, por otro lado, para PCA-6 parece mantener la misma pendiente respecto a q_e con y sin implementación de ultrasonido, sin embargo, el valor de D_s es mayor con implementación de ultrasonido para ambos casos.

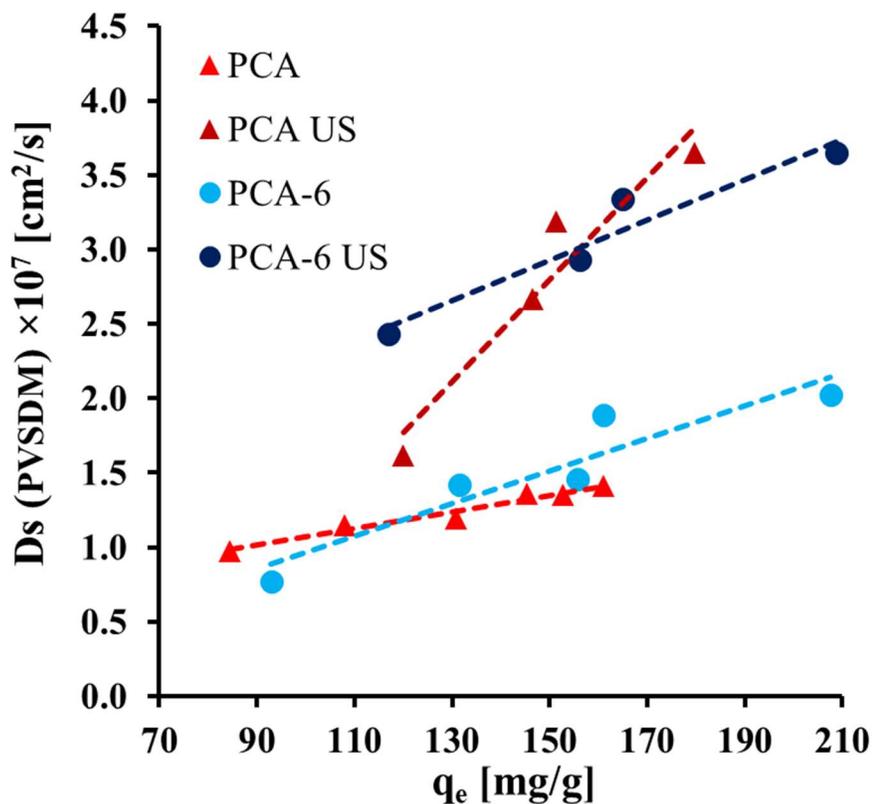


Figura 3.30. Variación de la difusividad superficial respecto a q_e para PCA y PCA-6 con y sin implementación de ultrasonido.

De igual forma en la Figura 3.31 se puede observar cómo varía el coeficiente de transporte externo de masa k_L con respecto a la capacidad de adsorción en el equilibrio q_e para PCA y PCA-6 con y sin aplicación de ultrasonido. La tendencia muestra que al aumentar la q_e el valor de k_L disminuye en casi la misma proporción en todos los casos. En general los valores de k_L con ultrasonido son mayores que solo con agitación convencional siendo en PCA-6 donde se aprecia una diferencia más notable que en PCA. Esto puede deberse a que al tener una mayor concentración inicial en el sistema de adsorción exista una mayor competencia por acceder a los sitios activos del material en los primeros minutos lo que puede generar que la transferencia externa de masa se vea ligeramente entorpecida y la

implementación de ultrasonido ayuda a reducir este efecto al beneficiar el acomodo de las partículas dentro del material.

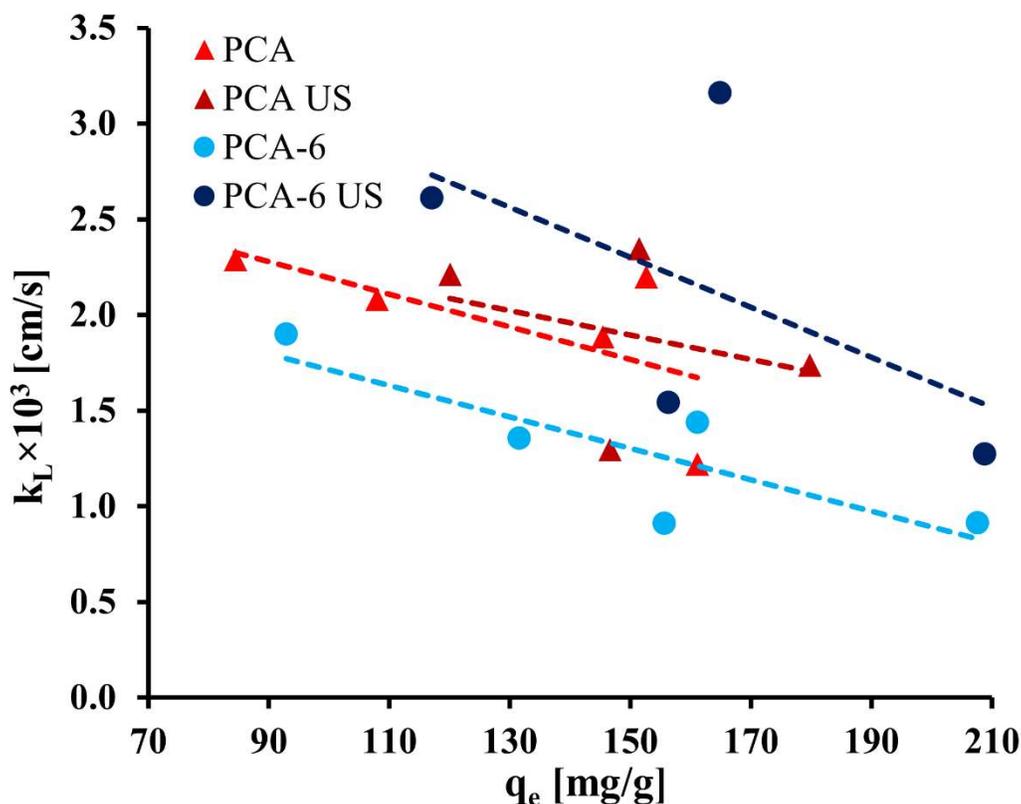


Figura 3. 31. Variación del coeficiente de transporte externo de masa k_L con respecto a la capacidad de adsorción en el equilibrio q_e para PCA y PCA-6 con y sin aplicación de ultrasonido a 30% amp.

En la Figura 3.32 se analiza cómo es la variación de la capacidad de adsorción en el equilibrio respecto a la concentración en equilibrio de Fenol en el sistema. En esta figura se puede apreciar que la capacidad de adsorción no muestra un cambio significativo con la implementación de ultrasonido con excepción de la adsorción en PCA a concentración en equilibrio cercana a 800 mg/L, esto puede deberse a que la implementación de ultrasonido permite al Fenol entrar a regiones dentro del carbón activado que con ausencia de ultrasonido no podría acceder, este efecto no se repite en el material PCA-6 debido a que de acuerdo a sus propiedades de textura, el tamaño de los poros promedio de este material es mayor que

el de PCA y el Fenol puede acceder con mayor facilidad a todas las regiones del material y el ultrasonido no hacer una diferencia en este aspecto.

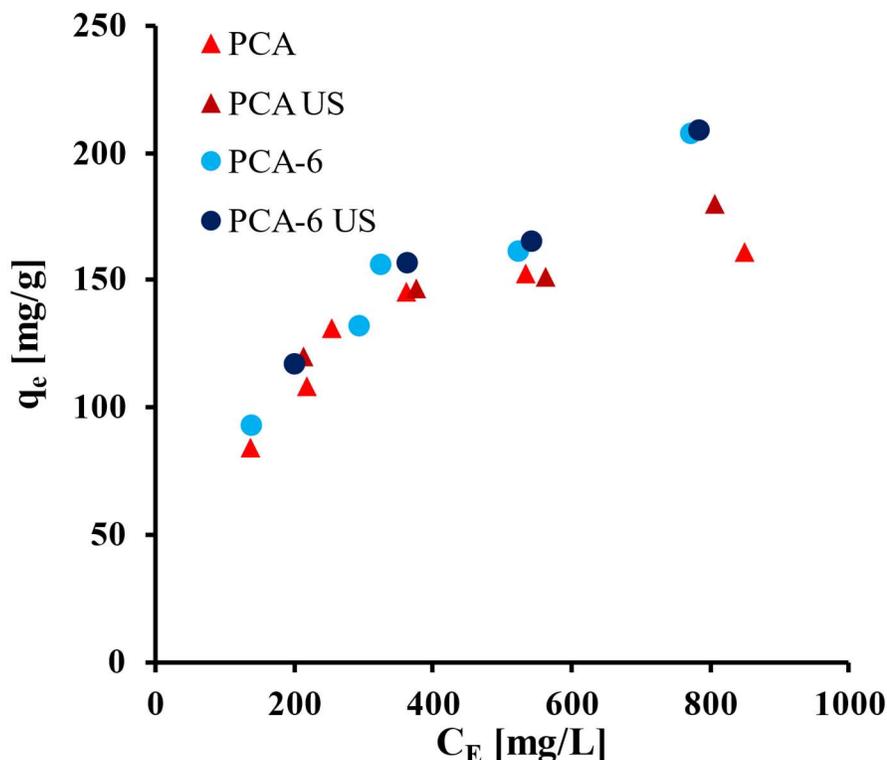


Figura 3. 32. Variación de la capacidad de adsorción respecto a la concentración en equilibrio de fenol en los sistemas de adsorción con PCA y PCA-6, con y sin asistencia de ultrasonido.

Para complementar esta parte se realizó un análisis para poder determinar cómo varía el valor de la difusividad superficial D_s con presencia y ausencia de ultrasonido con respecto a características texturales de los adsorbentes, como lo son Diámetro promedio de microporo L_0 y Volumen de microporos W_0 . Para este análisis se utilizaron los resultados de los experimentos 5, 10, 15, 20 y 25 (en ausencia de ultrasonido) y 32, 33, 42, 43 y 44 (con ultrasonido). Los resultados se pueden observar en la Figura 3.33 donde se observa que al aumentar el valor de L_0 y W_0 se tiene un aumento lineal del valor de D_s , en ambos casos la variación es más pronunciada sin implementación de ultrasonido. Esto puede deberse a que

los poros al tener un mayor volumen y tamaño de diámetro de poro permiten que el soluto entre con una mayor facilidad dentro del poro y se posicione en los sitios activos donde se lleva a cabo la adsorción. También puede observarse que la variación de D_s con US es menos pronunciada, ya que al mejorarse la difusión, la porosidad tiene un efecto menor lo que ocasiona que el soluto entre más fácil a dicha porosidad.

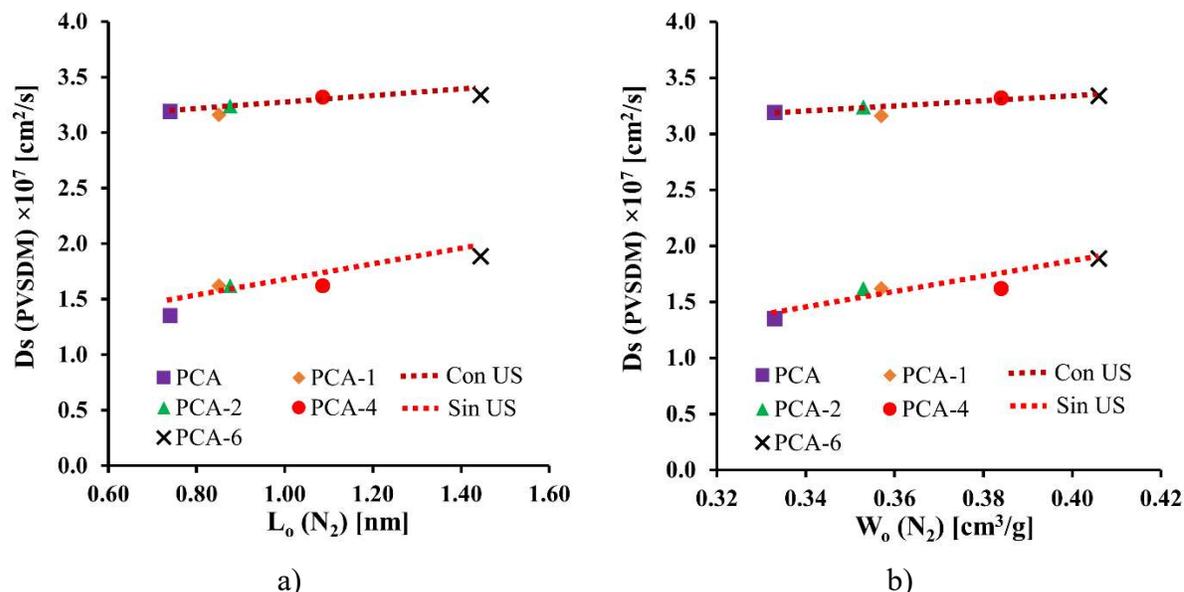


Figura 3. 33. Variación del valor de difusividad superficial respecto a a) Diámetro promedio de microporo y b) Volumen de microporo de los distintos materiales adsorbentes con y sin presencia de ultrasonido.

El cambio de temperatura causado por la implementación de ondas ultrasónicas en la muestra es una variable que se tuvo en cuenta para poder medir correctamente la contribución en el mejoramiento de la cinética de adsorción por parte de las ondas mecánicas del ultrasonido. Para poder realizar un análisis térmico de las muestras con implementación de ultrasonido, se optó por medir la temperatura de un reactor en operación con implementación de ultrasonido constante a distintas amplitudes con un termómetro de mercurio por un lapso de 10 a 12 horas. El experimento se realizó con y sin la utilización de un baño a temperatura constante como el que se utiliza para los experimentos de los sistemas de adsorción.

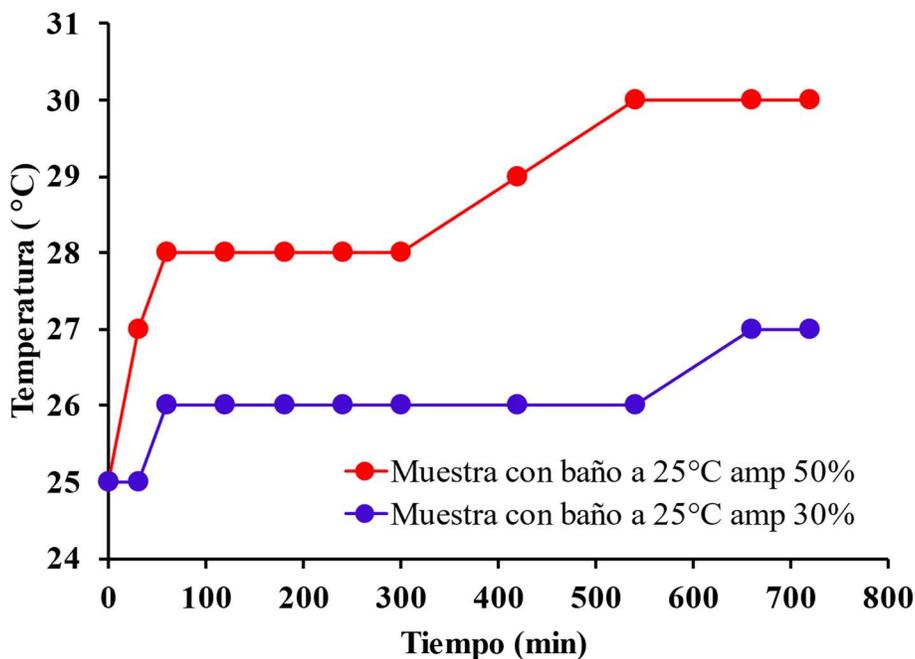


Figura 3. 34. Análisis térmico de la influencia de ultrasonido sobre medios acuosos, con baño a temperatura constante y con diferentes amplitudes de onda (amp).

La temperatura en el reactor con implementación de ondas de ultrasonido a 30% de amplitud puede aumentar hasta 15 grados en aproximadamente 7 horas, después de eso la temperatura se estabiliza. Sin embargo, como se puede apreciar en la Figura 3.34, si se implementa un baño a temperatura constante al reactor, el cambio de temperatura no es mayor a dos grados centígrados durante los primeros 100 minutos, después de esto la temperatura parece estabilizarse. Incluso aumentando la amplitud a 50%, la temperatura dentro del reactor no aumenta más de 4 grados centígrados en un lapso de 9 horas, después de esto la temperatura parece estabilizarse.

Los resultados de este análisis muestran que, si bien el uso del ultrasonido puede aumentar la temperatura del reactor considerablemente, este aumento de temperatura puede atenuarse casi en su totalidad con la implementación de un baño a temperatura constante incluso al aumentar la amplitud a un valor de 50%.

CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES

Se logró modificar un total de cuatro pellets de carbón activado sometidos a una reactivación durante diferentes tiempos en un horno a 850°C con una atmósfera de CO₂ durante un máximo de 6 horas llevando a cabo la reacción de Boundart. Los materiales resultantes mostraron tener distintas características texturales al material de origen PCA, pues el área específica del material pasó de ser 997 m²/g para el PCA a 1158 m²/g para el material PCA-6 (con el mayor tiempo de reactivación) esto representaría un incremento de 1.16 veces con respecto al valor inicial. De igual forma el diámetro promedio de microporo pasó de 0.74 nm para PCA a 1.44 nm para PCA-6 mostrando un incremento constante conforme aumenta el tiempo de reactivación del material.

Analizando las micrografías de los materiales se determinó que no existen diferencias morfológicas significativas, sin embargo, al aumentar el tiempo de reactivación del material se puede observar una superficie más rugosa debido posiblemente a la apertura de nuevos poros o al ensanchamiento de los ya existentes.

Se realizó un análisis de las isothermas de adsorción de los distintos materiales en la adsorción de Fenol. Las isothermas mostraron tener un comportamiento tipo L (subgrupo 2) de acuerdo con la clasificación de Giles [72]. Con el proceso de reactivación el valor de capacidad de adsorción a 25°C mostró un incremento lineal del 12.2%, 18.3%, 24.4% y 32.3% para las muestras PCA-1, PCA-2, PCA-4 y PCA-6 respectivamente. Esto concuerda con los resultados de las propiedades texturales de las muestras mencionados previamente, pues la capacidad de adsorción está relacionada directamente con la accesibilidad del fenol a la microporosidad del material. Los datos experimentales de equilibrio de adsorción se correlacionaron con el modelo de Redlich-Peterson.

Se lograron modelar apropiadamente los datos experimentales de los experimentos de velocidad de adsorción utilizando el modelo PVSDM programado en COMSOL. Este modelo considera la participación en paralelo de la difusión superficial y la difusión en el volumen del poro. También se demostró que la difusión superficial tiene un impacto mucho mayor en el sistema que la difusión en el volumen del poro, por lo cual es el parámetro que gobierna la velocidad de adsorción en el sistema.

Comparando los resultados de los experimentos de adsorción 5 y 25 (sin ultrasonido) con los experimentos 32, 33, 34 y 35 (con asistencia de ultrasonido) con los materiales PCA y PCA-6 con una concentración inicial cercana a 700 mg/L el equilibrio de adsorción no presentó una variación significativa, sin embargo, la velocidad de adsorción se vio enormemente favorecida pues para el adsorbente PCA (sin modificación) la difusión superficial paso de 1.337×10^{-7} cm²/s con agitación convencional a 3.19×10^{-7} cm²/s con asistencia de ultrasonido, de igual manera con PCA-6 la difusión superficial paso de 1.89×10^{-7} cm²/s con agitación convencional a 3.34×10^{-7} cm²/s con asistencia de ultrasonido.

La variación de la difusividad superficial con respecto a la capacidad de adsorción en el equilibrio q_e para PCA y PCA-6 aparenta un comportamiento lineal tanto con agitación convencional como con asistencia de ultrasonido. Para PCA el aumento de D_s al incrementar q_e es mucho más pronunciado con la implementación de ultrasonido que con ausencia de este, por otro lado, para PCA-6 parece mantener la misma pendiente respecto a q_e con y sin implementación de ultrasonido.

Se analizó la variación del coeficiente de transporte externo de masa k_L con respecto a la capacidad de adsorción en el equilibrio q_e para PCA y PCA-6 con y sin aplicación de ultrasonido, la tendencia muestra que al aumentar la q_e el valor de k_L disminuye de manera lineal manteniendo una pendiente similar en todos los casos.

Se analizó la variación de la difusividad superficial respecto al Diámetro promedio de microporo L_0 y Volumen de microporos W_0 , el análisis demostró que al aumentar L_0 y W_0 se puede apreciar un ligero aumento en la difusión superficial tanto con asistencia de ultrasonido como con agitación convencional, pero este aumento es mucho menor al que se tiene con la implementación de ultrasonido.

BIBLIOGRAFIA

1. A. Aslan, E. Salur, A. Güneş, ÖS. Şahin, H.B. Karadağ, A. Akdemir, The Effect of Ultrasonic Cleaning Upon Mechanical Properties of Metal Matrix Composites, Transactions of the Indian Institute of Metals 74 (2021) 107-118.
2. H.J. Shin, R. Yi, J.L. Rose, Defect detection and characterization in power plant tubing using ultrasonic guided waves, Oxford and IBH Publishing Co Pvt Ltd, India, 1996.
3. A.L. Grisales Motato, W. Rojas Arrieta, Obtención de carbón activado a partir de activación química de pulpa de café y su aplicación en la remoción de colorantes en aguas residuales industriales (2016).
4. R.B. Heimann, J. Kleiman, N.M. Salansky, Structural aspects and conformation of linear carbon polytypes (carbynes), Carbon 22 (1984) 147-156.
5. S. Ergun, Chemistry and Physics of Carbon 3 (1968) 211.
6. H.P. Boehm, R.W. Coughlin, Carbon 2 (1964) 1.
7. H. Juntgen, Carbon 15 (1977) 273.
8. M.M. Dubinin, Chemistry And Physics Of Carbons 2 (1966) 51 Ed. Marcel Dekker, Nueva York.
9. J. Biscoe, B.E. Warren, J. Appl. Phys. 13 (1942) 364.
10. F. Martinez Vilchez, Tesis Doctoral, Universidad de Granada (1980).
11. V. Gomez Serrano, Tesis Doctoral, Uníversidad De Granada (1982).
12. C. Berenguer Merelo, Tesis Doctoral, Universidad De Granada (1980).
13. C. Prado Burguete, Tesina De Licenciatura, Universidad de Alicante (1983).
14. I. Perez Lledo, Tesina De Licenciatura, Universidad De Alicante (1985).
15. M.A. Muñecas Vidal, Tesina De Licenciatura, Universidad de Alicante (1985).
16. H. Marsh, F. Rodriguez-Reinoso, Activated Carbon, Elsevier. Amsterdam (2006).
17. J.R. Dacey, The Solid-Gas Interface 2 (1967) 995 Ed. E.A. Flood, Arnold, Nueva York.
18. M.M. Dubinin, K. Cumutov, Physico-Chemical Fundamentals Of Antigas Protection, Voy. Akad. Khim (1936).

19. L.R. Radovic, C. Moreno-Castilla, J. Rivera-Utrilla, Carbon materials as adsorbents in aqueous solutions, *Chemistry and Physics of Carbon* 27 (2000) 227-405.
20. L. Li, P.A. Quinlivan, D.R.U. Knappe, Effects of activated carbon surface chemistry and pore structure on the adsorption of organic contaminants from aqueous solution, *Carbon* 40 (2002) 2085-2100.
21. M. McNaught, A. Wilkinson, IUPAC. Compendium of chemical terminology (1997).
22. 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.
23. M. Friedrich, A. Seidel, D. Gelbin, Kinetics of adsorption of phenol and indole from aqueous solutions on activated carbons : Kinetik der Adsorption von Phenol und Indol aus wäßrigen Lösungen an Aktivkohlen, *Chem. Eng. Process* 24 (1988) 33-38.
24. Leyva-Ramos, R. y Geankoplis, C. J., Diffusion in liquid-filled pores of activated carbon. I. Pore volume diffusion., *Can. J. Chem. Eng.* 72 (1994) 262-271.
25. E. Mohamed, Removal of organic compounds from water by adsorption and photocatalytic oxidation., Tesis doctoral (2011).
26. M. Alonso, E. Finn, *Física 2* (1976) Fondo educativo Interamericano.
27. I. Encyclopaedia Britannica Publishers, *Enciclopedia hispanica* 1 (1995).
28. Real academia española, *Diccionario de la lengua española* (1991).
29. J. Blitz, *Fundamento de los ultrasonidos* (1969) Ed. Alambra, Madrid.
30. M.T. Van Holsbeeck, J.H. Introcaso, *Physical principles of ultrasound imaging, Musculoskeletal ultrasound* (2001) 1-2, 3, 4, 5, 6, 7.
31. J.A. Cárcel, J.V. García-Pérez, J. Benedito, A. Mulet, Food process innovation through new technologies: Use of ultrasound, *Journal of Food Engineering* 110 (2012) 200-207.
32. T.S. Awad, H.A. Moharram, O.E. Shaltout, D. Asker, M.M. Youssef, Applications of ultrasound in analysis, processing and quality control of food: A review , *Food Research International* 48 410-427.
33. J. Delgado, *Aplicación del Ultrasonido en la Industria de los Alimentos, Publicaciones e Investigación* 6 (2012) 141.
34. I. Tubert, V. Talanquer, Sobre adsorción, *Educación Química* 8 (1997) 186-190.

35. J. Pis, J. Parra, G. de la Puente, F. Rubiera, J.A. Pajares, Development of macroporosity in activated carbons by effect of coal preoxidation and burn-off, *Fuel* 77 (1998) 625-630.
36. M.T. Olguín, *Zeolitas Características y Propiedades* (2002).
37. G. Karthikeyan, B.V. Apparao, S. Meenaskshi, Defluoridation properties of activated alumina, *Proceedings of the 2nd International Workshop on Fluorosis Prevention and Defluoridation of Water* (1997) 78-82.
38. R. Epsztein, O. Nir, O. Lahav, M. Green, Selective nitrate removal from groundwater using a hybrid nanofiltration-reverse osmosis filtration scheme, *Chem. Eng. J.* 279 (2015) 372-378.
39. C. Tovar, Á Ortiz, L. García, Estudio del efecto de la temperatura, concentración inicial de contaminante y dosis de adsorbente en la remoción de Níquel (II) usando residuos agroindustriales, *Prospectiva* 18 (2020).
40. R. Leyva-Ramos, J. Rivera-Utrilla, N.A. Medellín-Castillo, M. Sánchez-Polo, Kinetic Modelling of Naphthalenesulphonic Acid Adsorption from Aqueous Solution onto Untreated and Ozonated Activated Carbons, *Adsorption Science & Technology* 27 (2009) 395-411.
41. H. Guedidi, L. Reinert, Y. Soneda, N. Bellakhal, L. Duclaux, Adsorption of ibuprofen from aqueous solution on chemically surface-modified activated carbon cloths, *Arabian Journal of Chemistry* 10 (2017) S3584-S3594.
42. N.U. Yamaguchi, A.J. Rubio, R. Bergamasco, Activated carbon loaded with manganese and iron for glyphosate adsorption: Kinetics, isotherms and thermodynamic studies , *Rev. Ambient. Água* 14 (2019).
43. A. Demirdöven, T. Baysal, The Use of Ultrasound and Combined Technologies in Food Preservation, *Food Rev. Int.* 25 (2008) 1-11.
44. R.G. Compton, J.C. Eklund, S.D. Page, T.J. Mason, D.J. Walton, Voltammetry in the presence of ultrasound: mass transport effects, *J. Appl. Electrochem.* 26 (1996) 775-784.
45. A. Patist, D. Bates, Ultrasonic innovations in the food industry: From the laboratory to commercial production, *Innovative Food Science & Emerging Technologies - INNOV FOOD SCI EMERG TECHNOL* 9 (2008) 147-154.
46. L.A. Zevallos, Evaluación del porcentaje de níquel recuperado proveniente de catalizador agotado del cracking de petróleo mediante lixiviación asistida por ultrasonido, *Tesis de Maestría* (2016).

47. Yesenia Campo-Vera, Mauricio Contreras-Lozano, Alfredo Ayala-Aponte, Efecto del pretratamiento con ultrasonido en las cinéticas de secado convectivo de la uchuva (*physalis peruviana*), *Sostenibilidad, Tecnología y Humanismo* 11 (2020).
48. P. Li, Z. Chen, L. Sheng, Determination of optimum operation conditions in an ultrasound assisted fibrous porous media drying process, *Appl. Therm. Eng.* 138 (2018) 394-402.
49. I. Korkut, M. Bayramoglu, Selection of catalyst and reaction conditions for ultrasound assisted biodiesel production from canola oil, *Renewable Energy* 116 (2018) 543-551.
50. S. Bhavani, D. Rambabu, M.V.B. Rao, M. Pal, Ultrasound assisted site-selective alkynylation of 2,3,5,6-tetrachloropyridines under Pd/CCu catalysis, *Arabian Journal of Chemistry* 12 (2019) 4189-4196.
51. J.M. Costa, A.F.d. Almeida Neto, Ultrasound-assisted electrodeposition and synthesis of alloys and composite materials: A review, *Ultrason. Sonochem.* 68 (2020) 105193.
52. K. Muthoosamy, S. Manickam, State of the art and recent advances in the ultrasound-assisted synthesis, exfoliation and functionalization of graphene derivatives, *Ultrason. Sonochem.* 39 (2017) 478-493.
53. O. Hamdaoui, E. Naffrechoux, Adsorption kinetics of 4-chlorophenol onto granular activated carbon in the presence of high frequency ultrasound, *Ultrason. Sonochem.* 16 (2009) 15-22.
54. O. Hamdaoui, E. Naffrechoux, L. Tifouti, C. Pétrier, Effects of ultrasound on adsorption-desorption of p-chlorophenol on granular activated carbon, *Ultrason. Sonochem.* 10 (2003) 109-114.
55. D.D. Milenković, P.V. Dašić, V.B. Veljković, Ultrasound-assisted adsorption of copper(II) ions on hazelnut shell activated carbon, *Ultrason. Sonochem.* 16 (2009) 557-563.
56. Z. Heidarinejad, O. Rahmanian, M. Fazlzadeh, M. Heidari, Enhancement of methylene blue adsorption onto activated carbon prepared from Date Press Cake by low frequency ultrasound, *Journal of Molecular Liquids* 264 (2018) 591-599.
57. A. Asfaram, M. Ghaedi, S. Hajati, A. Goudarzi, E.A. Dil, Screening and optimization of highly effective ultrasound-assisted simultaneous adsorption of cationic dyes onto Mn-doped Fe₃O₄-nanoparticle-loaded activated carbon, *Ultrason. Sonochem.* 34 (2017) 1-12.
58. M. Ondarts, L. Reinert, S. Guittonneau, S. Baup, S. Delpoux, J. Lévêque, L. Duclaux, Improving the adsorption kinetics of ibuprofen on an activated carbon fabric

through ultrasound irradiation: Simulation and experimental studies, *Chem. Eng. J.* 343 (2018) 163-172.

59. S. Lowell, J.E. Shields, M.A. Thomas, M. Thommes, *Micropore Analysis. In: Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density.* , Particle Technology Series 16 (2004).

60. F. Wu, B. Liu, K. Wu, R. Tseng, A new linear form analysis of Redlich–Peterson isotherm equation for the adsorptions of dyes, *Chem. Eng. J.* 162 (2010) 21-27.

61. K. Foo, B. Hameed, Insights into the modeling of adsorption isotherm , *Chemical Engineering Journal* 156 (2010) 2-10.

62. P. Basu, *Combustion and Gasification in Fluidized Beds*, CRC Press, 2006.

63. T. Lindstad, M. Syvertsen, R.J. Ishak, The influence of alkalis on the boundouard reaction, In *Proceedings of the Tenth International Ferroalloys Congress*, Cape Town, South Africa, 1–4 February 2004; SAIMM: Johannesburg, South Africa (2004).

64. M.Á Caro Rodríguez, *Simulación numérica de la gasificación de carbón en un lecho fluido burbujeante mediante un modelo euleriano-euleriano de dos fluidos* (2012).

65. P. Hock, M.A. Ahmad Zaini, Activated carbons by zinc chloride activation for dye removal – a commentary, *Acta Chimica Slovaca* 11 (2018) 99-106.

66. C. Saka, BET, TG–DTG, FT-IR, SEM, iodine number analysis and preparation of activated carbon from acorn shell by chemical activation with ZnCl₂, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 95 (2012) 21-24.

67. Q.L. Zhuang, T. Kyotany, A. Tomita, *Carbon* 32 (1994) 539.

68. S. Morales-Torres, *Materiales monolíticos avanzados de carbón para la eliminación de contaminantes orgánicos mediante procesos catalíticos de oxidación en fase gaseosa y líquida*, Universidad de Granada (2009).

69. C. Jiang, G.A. Yakaboylu, T. Yumak, J.W. Zondlo, E.M. Sabolsky, J. Wang, Activated carbons prepared by indirect and direct CO₂ activation of lignocellulosic biomass for supercapacitor electrodes, *Renewable Energy* 155 (2020) 38-52.

70. J.L. Figueiredo, M.F.R. Pereira, M.M.A. Freitas, J.J.M. Órfão, Modification of the surface chemistry of activated carbons, *Carbon* 37 (1999) 1379-1389.

71. C. Moreno-Castilla, M. Lopez-Ramon, F. Carrasco-Marín, Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation, *Carbon* 38 (2000) 1995-2001.

72. C.H. Giles, D. Smith, A. Huitson, A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical, *Journal of Colloid and Interface Science* 47 (1974) 755-765.
73. R. Leyva-Ramos, J.H. Soto-Zufiiga, J. Mendoza-Barron, Adsorption of Phenol from Aqueous Solution on to Activated Carbon. Effect of Solvent, Temperature and Particle Size, *Adsorption Science & Technology* 17 (1999) 533-543.
74. R. Ocampo-Pérez, R. Leyva-Ramos, M. Sanchez-Polo, J. Rivera-Utrilla, Role of pore volume and surface diffusion in the adsorption of aromatic compounds on activated carbon, *Adsorption* 19 (2013) 945-957.
75. P.M. Álvarez, J. Jaramillo, V. Gómez-Serrano, Adsorption of phenol from aqueous solution by activated carbons derived from cherry stones, *Boletín del Grupo Español del Carbón* 42 (2016) 11-15.
76. E. García-Hernández, Efecto de la hidrodinámica sobre la predicción de la velocidad global de adsorción de fenol sobre tela de carbón activado, Tesis de Maestría (2020).
77. L.V. Pérez-Tomas, Estudio de la capacidad de adsorción de las arcillas organofílicas en la remoción de nitrofenoles y clorofenoles., *La Remoción De Nitrofenoles Y Clorofenoles* (2017).
78. N.G. Rincón-Silva, W.M. Ramirez-Gomez, C. Mojica-Sánchez, Obtención de carbones activados a partir de semillas de eucalipto, por activación química con H₃PO₄. Caracterización y evaluación de la capacidad de absorción de fenol desde solución acuosa., *inycomp* 16 (2014).
79. G. Delgadillo Gamboa, M.R. Sun Kou, Adsorción de fenol con carbones activados preparados a partir de pepas de níspero de palo por activación química, *Revista de la Sociedad Química del Perú* 75 (2009) 64-75.
80. E. Lorenc-Grabowska, Effect of micropore size distribution on phenol adsorption on steam activated carbons, *Adsorption* 22 (2016) 599-607.
81. T. Furusawa, J.M. Smith, Fluid-particle and intraparticle mass transport rates in slurries, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 12 (1973) 197-203.
82. E.E. Gonzo, L.F. Gonzo, Application of the Film-Pore Diffusion Model to the Sorption of Phenol onto Activated Carbons Prepared from Peanut Shells, *Adsorption Science & Technology* 26 (2008) 651-659.
83. R. Leyva-Ramos, Surface diffusion in liquid-filled pores of activated carbon., The Ohio State University. ProQuest Dissertations Publishing (1981).

84. D.D. Do, Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics, 1st ed., Imperial College Press, London, UK, 1998.

85. M. Suzuki, Adsorption Engineering, 1st ed., Elsevier, Japan, 1990.

ANEXO: NOMENCLATURA

C_A	Concentración de soluto (Fenol) en solución acuosa, mg L^{-1} .
C_{Ae}	Concentración de soluto (Fenol) en equilibrio, mg L^{-1} .
$C_{Ar} _{r=R}$	Concentración de soluto (Fenol) en $r=R$ en la partícula, mg L^{-1} .
$C_{AP} _{Bp-s}$	Concentración de soluto (Fenol) en interfase sólido-líquido, mg L^{-1} .
C_{AP}	Concentración de soluto (Fenol) dentro 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, $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$.
D_{ep}	Coefficiente de difusión efectivo, $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$.
D_s	Coefficiente de difusión superficial, $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$.
K_L	Constante de la isoterma de Langmuir, L g^{-1} .
K_F	Constante de la isoterma de Freundlich, $\text{L}^{n-1} \text{mg}^{1-1/n} \text{g}^{-1}$.
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, $\text{g mg}^{-1} \text{s}^{-1}$.
K_{RP}	Parámetro de Redlich-Peterson.
L_0	Tamaño de microporos por Dubinin-Radushkevich, nm
m	Masa de adsorbente, g.
n	Constante adimensional de la isoterma de Freundlich.
q	Capacidad de adsorción, mg g^{-1} .
q_e	Capacidad de adsorción en equilibrio, 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.
W_0	Volumen de microporos, $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$.
W_{meso}	Volumen de mesoporos, $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$.
$W_{0.95}$	Volumen de poro por la ley de Gurvich, $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$.
V	Volumen de la solución, L.
V_{mic}	Volumen de microporos, $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$.
α_{RP}	Parámetro adimensional de Redlich-Peterson.
β_{RP}	Parámetro adimensional de Redlich-Peterson.
Δq_e	Desviación estándar normalizada de q_e , %.
ε_p	Fracción hueca de la partícula.
ε_{ma}	Fracción de macroporos en la partícula.
ρ	Densidad del fluido, kg m^{-3} .
ρ_p	Densidad de la partícula, g cm^{-3} .