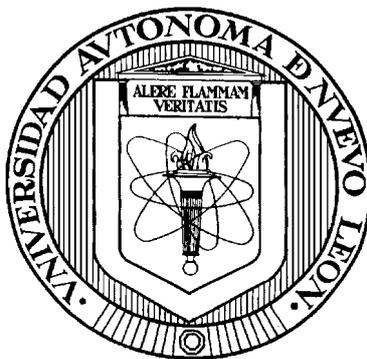


UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



**MODELO MATEMÁTICO PARA LA ADSORCIÓN DE ÁCIDO FERÚLICO EN
UNA COLUMNA EMPACADA**

Por

NANCY ELIZABETH DÁVILA GUZMÁN

Como requisito parcial para obtener el Grado de

MAESTRIA EN CIENCIAS con Orientación en

Procesos Sustentables

Enero, 2009

**MODELO MATEMÁTICO PARA LA ADSORCIÓN DE ÁCIDO FERÚLICO EN
UNA COLUMNA EMPACADA**

Aprobación de Tesis:

Dr. Felipe de Jesús Cerino Córdova
Asesor de Tesis

Dra. Mónica Noel Sánchez González
Co-Asesora de Tesis

Dra. María Teresa Garza
Subdirectora de Estudios de Posgrado

RESUMEN

Nancy Elizabeth Dávila Guzmán

Fecha de Graduación: Julio, 2009

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del Estudio: MODELO MATEMÁTICO PARA LA ADSORCIÓN DE ÁCIDO FERÚLICO EN UNA COLUMNA EMPACADA

Número de páginas: 69

Candidato para el grado de Maestría en

Ciencias con Orientación en Procesos

Sustentables.

Area de Estudio: Procesos Sustentables.

Propósito y Método del Estudio: El ácido ferúlico (AF) es un ácido orgánico débil, con propiedades antioxidantes, presente en las cáscaras de los granos de diferentes cereales y en diversas frutas. Es utilizado como materia prima de medicinas, químicos para la agricultura, cosméticos, pigmentos, aditivos alimenticios o como precursor de compuestos aromáticos, incluyendo vainillina. Estudios previos muestran que la recuperación del ácido ferúlico puede realizarse mediante un proceso de adsorción utilizando una resina polimérica como la Amberlita XAD-16 (XAD-16). La adsorción puede ser llevada a cabo en sistemas por lotes o continuos, sin embargo, a escalas industriales es preferido el sistema continuo y las columnas empacadas son ampliamente utilizadas para estos propósitos. Con la finalidad de predecir el comportamiento dinámico de la columna de adsorción se ha desarrollado un modelo matemático que permite describir el perfil de concentración-tiempo a diferentes condiciones de operación.

Contribuciones y Conclusiones: El pH es un factor que afecta la capacidad de adsorción, se encontró que la mayor cantidad de AF removido (90 %) se obtiene a un pH de 3. El estudio dinámico se realizó a diferentes flujos volumétricos, obteniéndose una mayor eficiencia en la utilización de la columna (78%) y mayor tiempo de ruptura (100min.) al flujo volumétrico de 1.3 ml/min. La simulación de las curvas de ruptura se efectuó exitosamente con el modelo matemático desarrollado, con porcentajes de error absoluto menores al 8% en la predicción del tiempo de ruptura, debido a que el modelo matemático considera los fenómenos de dispersión axial, difusión de poro y el equilibrio de adsorción. Los modelos de Adams-Bohart, Thomas y Yoon & Nelson representan adecuadamente el tiempo de ruptura para un flujo volumétrico de 1.3ml/min; sin embargo para valores mayores (2, 3.9 y 7.7) los modelos son inadecuados debido que presentan porcentajes de error absoluto mayores al 10%.

FIRMA DEL ASESOR: _____

AGRADECIMIENTOS

Mi más sincero reconocimiento y gratitud mi asesor de Tesis, el Dr. Felipe de Jesús Cerino Córdova, por su paciencia, consejos, confianza y por la valiosa oportunidad de adentrarme al mundo de la investigación científica. A la Dra. Mónica Noel Sánchez, Co-asesora de Tesis, por sus valiosas aportaciones y apoyos. Al Dr. José Angel Loredó Medrano por su indudable participación en esta Tesis, al Dr. René Rangel Méndez y a la Dra. Paola Elizabeth Díaz Flores del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica (IPICYT) por su caluroso recibimiento y sus invaluable aportaciones para la realización del presente trabajo.

A mis compañeros de laboratorio de Ingeniería Química y de Biotecnología, Carlos, Rosalía, Pedro, Margarita, Víctor y Eliud por el apoyo que de alguno u otra manera recibí de ustedes.

Quiero agradecer muy especialmente a mis padres, que han hecho posible que me haya convertido en la persona que soy y a Hugo Flores Reyes por alentarme en los momentos difíciles.

Por último agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología la concesión de la beca que ha permitido la elaboración de este trabajo de Tesis de Maestría.

TABLA DE CONTENIDO

Capítulo	Página
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Descripción e importancia del Ácido Ferúlico	1
1.2 Fuentes de Ácido Ferúlico	2
1.3 Proceso de Adsorción.....	3
1.3.1 Configuración del Sistema de Adsorción.....	5
1.3.1.2 Sistema por Lotes.....	5
1.3.1.2 Sistema Continuo.....	6
1.4 Modelos matemáticos para procesos de adsorción en columnas empacadas.....	7
1.4.1 Modelo de Adams-Bohart.....	11
1.4.2 Modelo de Thomas.....	12
1.4.3 Modelo de Yoon & Nelson.....	13
1.5 Hipótesis y Objetivos	15
1.5.1 Hipótesis	15
1.5.2 Objetivo General	15
1.5.3 Objetivos Específicos.....	15
2. MATERIALES Y MÉTODOS.....	16
2.1 Materiales y Equipos.....	16
2.1.1 Propiedades del Adsorbente.....	16

2.2 Metodología	18
2.2.1 Conservación y Acondicionamiento de Amberlita XAD-16.....	18
2.2.2 Preparación de]Soluciones de Ácido Ferúlico	18
2.2.3 Determinación de Ácido Ferúlico	18
2.2.4 Adsorción en sistema por lotes	19
2.2.4.1 Estudio Cinético con y sin Control de pH.....	19
2.2.4.2 Estudio de Equilibrio.....	20
2.2.5 Adsorción en Columna Empacada.....	21
3. DISCUSIÓN Y RESULTADOS	24
3.1 Estudio de adsorción por lotes.....	24
3.1.1 Efecto del pH sobre la Cinética de Adsorción.....	24
3.1.2 Estudio cinético.....	25
3.1.2.1 Ecuación de pseudo-primer orden.....	26
3.1.2.2 Ecuación de Elovich	27
3.1.2.3 Ecuación de pseudo-segundo orden	28
3.1.3 Estudio de equilibrio.....	31
3.1.3.1 Isotherma de Langmuir.....	32
3.1.3.2 Isotherma de Freundlich	33
3.1.3.3 Isotherma de Redlich-Peterson	34
3.2 Estudio de Adsorción en Columna Empacada.....	36
3.2.1 Efecto del Flujo Volumétrico.....	36
3.2.2 Desarrollo del Modelo Matemático.....	39
3.2.3 Parámetros Asociados al Modelo Matemático.....	42

3.2.3.1 Difusividad Moleclar.....	42
3.2.3.2 Coeficiente de difusión de poro.	45
3.2.3.2 Coeficiente de dispersión axial.	46
3.2.4 Método de discretización.....	47
3.2.5 Simulación Matemática de las Curvas de Ruptura.....	49
3.2.5.1 Modelo de Adams-Bohart	50
3.2.5.2 Modelo de Thomas.	52
3.2.5.3 Modelo de Yoon & Nelson.	54
3.2.5.4 Modelo matemático desarrollado.....	56
4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	60
REFERENCIAS BIBLIGRÁFICAS	66
ANPÉNDICE: Curva estándar para la determinación de AF	69

LISTA DE TABLAS

Tabla	Página
1. Contenido de ácido ferúlico en el reino vegetal	2
2. Modelos matemáticos para procesos de adsorción en columnas empacadas	10
3. Características de la Amberlita XAD-16	17
4. Condiciones de operación en el sistema en discontinuo	20
5. Concentraciones de Amberlita XAD-16 en el estudio de equilibrio	21
6. Condiciones de operación para la adsorción en columna empacada	22
7. Parámetros y porcentajes de error en la simulación de la cinética de adsorción	30
8. Parámetros y porcentajes de error para modelos de isothermas de adsorción	35
9. Eficiencias de recuperación y utilización a diferentes flujos volumétricos	38
10. Parámetros del método de contribuciones de grupo	44
11. Coeficiente de dispersión axial a diferentes flujos volumétricos.....	47
12. Parámetros del modelo de Adams-Bohart en la simulación matemática a diferentes flujos volumétricos.....	51
13. Parámetros del modelo de Thomas en la simulación matemática a diferentes flujos volumétricos.....	53
14. Parámetros del modelo de Yoon & Nelson en la simulación matemática a diferentes flujos volumétricos.....	54
15. Parámetros del modelo matemático desarrollado en la simulación matemática a diferentes flujos volumétricos.....	58

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
1. Estructura del Ácido Ferúlico	1
2. Procesos de Transferencia de Masa en Columnas Empacadas.....	9
3. Amberlita XAD-16: Estructura Química y Distribución de Poro.....	17
4. Configuración de la columna empacada	23
5. Efecto del pH en la Adsorción de Ácido Ferúlico en Sistema por Lotes:	24
6. Modelos cinéticos utilizados en el ajuste de la cinética de adsorción	29
7. Efecto de la cantidad de adsorbente en la adsorción de AF.....	31
8. Modelos de Isotermas de Adsorción Utilizados en el Ajuste de los Datos de Equilibrio.....	35
9. Curvas de Ruptura a Diferentes Flujos Volumétricos.....	37
10. Áreas Involucradas en el Cálculo de las EU Y ER.....	38
11. Balance de Masa en el Elemento Diferencial en una Columna Empacada.....	41
12. Variación del modulo de dispersión axial con respecto al número de Reynolds para fluidos que pasan a través de lechos empacados	46
13. Método de Diferencias Finitas	48
14. Análisis de Discretización.....	49
15. Simulación de las curvas de ruptura mediante el modelo de Adams-Bohart	51
16. Simulación de las curvas de ruptura mediante el modelo de Thomas	53
17. Simulación de las curvas de ruptura mediante el modelo de Yoon & Nelson	56
18. Simulación de las curvas de ruptura mediante el modelo matemático desarrollado	58
19. Simulación de la curva de ruptura a una velocidad flujo volumétrico de 7.67 ml/min	59

NOMENCLATURA

a	Constante de desorción del modelo de Elovich
A_1	Área representativa de la capacidad de la columna utilizada.
A_2	Área representativa a la alimentación desperdiciada.
A_3	Área representativa a la capacidad de la columna sin utilizar.
ADR	Advección-Dispersión-Reacción.
AF	Ácido ferúlico.
A_{lecho}	Altura del lecho empacado.
XAD-16	Amberlita XAD-16.
a_R	Parámetro del modelo de Redlich-Peterson, $(L/mg)^{b_R}$.
b	Parámetro del modelo de Langmuir, L/mg.
b_R	Parámetro del modelo de Redlich-Peterson..
BSDT	Bed Service Deep Time.
C_o	Concentración inicial.
D_L	Coefficiente de dispersión axial, m^2/s .
D_m	Coefficiente de difusión molecular, m^2/s .
D_p	Coefficiente de difusión de poro, m^2/s .
d_p	Diámetro de poro, m.
$D_{\text{particula}}$	Diámetro de partícula, m.

ER	Eficiencia en la remoción del adsorbato en columna empacada.
EU	Eficiencia en la utilización del lecho empacado.
GAC	Carbón activado granular.
K_1	Constante cinética del modelo de Pseudo I orden, min^{-1} .
K_2	Constante cinética del modelo de Pseudo II orden, $\text{g/mg} \cdot \text{min}$.
k_{AB}	Constante de velocidad del modelo de Adams-Bohart, $\text{L/g} \cdot \text{min}$.
k_F	Parámetro del modelo de Freundlich,
K_R	Parámetro del modelo de Redlich-Peterson.
k_{TH}	Constante de velocidad del modelo de Thomas, $\text{ml/min} \cdot \text{mg}$.
k_{YN}	Constante de velocidad del modelo de Yoon & Nelson, cm^{-1}
L	Longitud de la columna.
LDF	Fuerza impulsora lineal.
M_B	Peso molecular del disolvente utilizado en la ecuación de Wilkie-Chang
M_i	Peso molecular del grupo i, utilizado en la ecuación de Wilkie-Chang
n_F	Parámetro del modelo de Freundlich
N_o	Capacidad de sorción volumétrica máxima del modelo de Adams-Bohart, mg/L .
Pe	Numero de Peclét.
PVPP	polyvinylpolypyrrolidone
Q	Velocidad del flujo volumétrico, ml/min

q	Capacidad de adsorción.
q^*	Capacidad de adsorción en el equilibrio utilizada en el modelo LDF.
q_e	Capacidad de adsorción en el equilibrio utilizada en el estudio de equilibrio.
q_m	Parámetro del modelo de Langmuir, mg/g
q_o	Parámetro del modelo de Thomas, mg/g
Re	Numero de Reynolds.
R_o	Radio de la partícula adsorbente, m.
t_c	Tiempo de contacto, min.
$t_{ruptura}$	Tiempo de ruptura, min.
v	Velocidad superficial, m/s.
V_A	Volumen molar del soluto en su punto normal de ebullición, $cm^3/g\text{-mol}$
V_c	Volumen crítico, $cm^3/g\text{-mol}$
V_{eff}	Volumen del efluente, ml.
V_{sol}	Volumen de solución, ml.
W_{ad}	Peso del adsorbente, g.
ΔV_i	Contribución al volumen del grupo i.
Letras griegas	
α	Parámetro del modelo de Elovich.
ε	Porosidad de la cama empacada.
ε_p	Porosidad de la partícula adsorbente.
ϕ	Parámetro de asociación al disolvente.
η_B	Viscosidad del disolvente, cp.

ρ_p	Densidad de la partícula adsorbente.
τ	Variable adimensional de tiempo, L^*v/D_L
τ_p	Tortuosidad.
τ_{YN}	Parámetro del modelo de Yoon & Nelson, min.
ω	Velocidad de agitación, rpm
ξ	Variable adimensional de longitud, z/L

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1 Descripción e Importancia del Ácido Ferúlico

El ácido ferúlico, ácido 4-hidroxi-3-metoxicinámico, es un compuesto orgánico débil derivado del ácido cinámico extremadamente abundante en el reino vegetal (Figura 1), se encuentra entrelazado con diferentes compuestos (hemicelulosas, pentosas, arabinosilanos, etc.) proporcionando rigidez estructural y protección a los granos de cereales, tales como, el maíz, el arroz, el trigo, entre otros (Kwok, 2004).

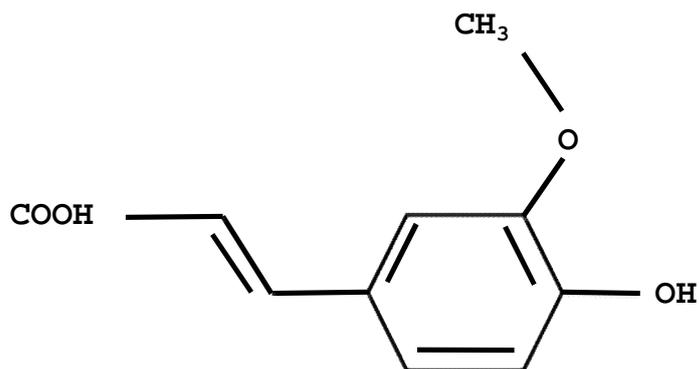


Figura 1. Estructura del Ácido Ferúlico.

El ácido ferúlico (AF) es utilizado como materia prima de medicinas (Kondo et al., 1990), químicos para la agricultura, cosméticos (Schnittger et al., 2000), aditivos alimenticios (Imai et al., 1996) o como precursor de compuestos aromáticos, incluyendo vainillina (Lesage-Meessen et al., 1999) .

1.2 Fuentes de Ácido Ferúlico

El ácido ferúlico se encuentra presente en frutas y cereales, su contenido varía desde 0.9 mg/kg en la ciruela hasta 1000mg/kg en el maíz. En la Tabla 1, se muestran los contenidos de AF en diferentes frutas y algunos cereales.

TABLA 1

CONTENIDO DE ÁCIDO FERÚLICO EN EL REINO VEGETAL

Contenido de AF en vegetales	
Vegetal	Contenido (mg/kg)
Ciruela	0.9
Limón	3
Zanahoria	5
Manzana	6
Naranja	10
Trigo	500
Maíz	1000

1.3 Proceso de Adsorción

La adsorción es un proceso de transporte de materia que se basa en la concentración de determinadas sustancias en la superficie de un sólido, conocido como adsorbente. La sustancia adsorbida, adsorbato, queda retenida en la superficie del sólido obteniendo una separación.

La mayoría de los adsorbentes son materiales altamente porosos y la adsorción tiene lugar fundamentalmente en el interior de las partículas sobre las paredes de los poros. La separación puede producirse debido a las diferencias de peso molecular o polaridad que dan lugar a que unas moléculas se adhieran a la superficie más fuertemente que otras.

En base a las fuerzas de adhesión, se puede clasificar la adsorción en dos tipos: adsorción química y adsorción física. En la adsorción química existe una interacción química entre una molécula de adsorbato y la superficie del adsorbente, siendo una adsorción irreversible. Por otra parte, la adsorción física resulta de las fuerzas de Van der Waals, que son fuerzas débiles, generando una adsorción reversible. Este último tipo de adsorción es preferida cuando se requiere separar una sustancia de una corriente líquida o gaseosa y posteriormente extraerla de la sustancia en la que se adsorbió.

El proceso de adsorción ha sido utilizado para recuperar AF a partir de diversas industrias. Couteau y Mathaly (1998) estudiaron la adsorción de AF a partir del extracto de la pulpa de la remolacha en un sistema continuo con diferentes adsorbentes disponibles comercialmente (GAC, XAD-16 y PVPP). Las capacidades de adsorción del PVPP, de la XAD-16 y del GAC fueron 8, 12 y 22%, respectivamente; sin embargo el análisis para la XAD-16 fue realizado hasta alcanzar el 60% de la saturación debido a fugas en el equipo, lo que sugiere que la capacidad de adsorción será mayor cuando opere hasta alcanzar el 100% de la saturación. Sandoval (2006) investigó la adsorción de AF a partir del pericarpio de maíz proveniente de los desechos de la industria de la tortilla mediante quitina y XAD-16 en un sistema por lotes, obteniendo que la XAD-16 permite un mayor porcentaje de recuperación (80%) y con respecto a la quitina no presentó capacidad de adsorción. Valladares (2006) estudió la adsorción del AF, en columnas empacadas con XAD-16, contenido en efluentes líquidos provenientes del procesamiento de los desechos de la industria de la tortilla. El adsorbente presentó un buen desempeño con soluciones de hidrolizado de pericarpio (fuente de AF) en sistemas continuos, se logró recuperar el ácido ferúlico adsorbido en un 100%; sin embargo recomendó efectuar más estudios para aumentar la eficiencia en la utilización del lecho empacado debido a que sólo se obtuvo un 30%. El bajo porcentaje de eficiencia del lecho empacado puede deberse a que no se utilizaron las condiciones de operación óptimas, para ello, es necesario realizar un diseño de experimentos con variación de altura del lecho, concentración inicial, pH y velocidad de flujo volumétrico; otra

alternativa es el desarrollo de un modelo matemático que permita simular los perfiles de concentración-tiempo (conocidos como curvas de ruptura) a diferentes condiciones de operación, hasta obtener aquéllas que permitan maximizar la eficiencia del lecho empacado.

1.3.1 Configuración del Sistema de Adsorción

La adsorción puede ser llevada a cabo en diferentes sistemas, tales como, sistema discontinuo, semicontinuo y continuo (Sotelo et al., 2001). Los sistemas discontinuos (por lotes) son favorables cuando se tienen volúmenes pequeños, como es el caso de las dimensiones utilizadas a nivel laboratorio; en la industria el sistema más utilizado es el continuo, en donde el adsorbato se pone en contacto con una cantidad dada de adsorbente fresco proporcionando así el gradiente de concentración requerido entre el adsorbato y el adsorbente. A continuación se describe brevemente las características principales de ambos tipos de sistemas.

1.3.1.1 Sistema por Lotes.

El adsorbente se pone en contacto con la solución que contiene el adsorbato, el sistema es mezclado con la finalidad de asegurar la homogeneidad y disminuir la resistencia en la transferencia de masa entre la fase fluida y la fase sólida. El tiempo necesario para retirar el adsorbato dependerá de la cinética del proceso.

El adsorbente puede ser regenerado mediante procesos de desorción, cuya eficiencia depende de las características fisicoquímicas del adsorbente, del costo del propio adsorbente y del valor económico del adsorbato recuperado.

1.3.1.2 Sistema Continuo.

La columna empacada es un sistema continuo que se emplea normalmente en instalaciones a gran escala. El fluido pasa de forma continua por el lecho empacado en una columna, hasta que en el efluente se registre un porcentaje de la concentración inicial de acuerdo con el objetivo con el que se realiza el proceso de adsorción.

Una importante desventaja de este tipo de sistema, es que la eficiencia de adsorción puede ser comprometida debido a la presencia de materias en suspensión en el fluido, ya que pueden depositarse en el lecho empacado, generando una gran caída de presión de flujo que puede provocar incluso fracturas en el equipo.

El diseño exitoso de una columna de lecho fijo requiere de la predicción del perfil de la curva de concentración-tiempo, para ello, es necesario conocer la hidrodinámica de la columna y la naturaleza del proceso de adsorción (relaciones de equilibrio y cinéticas de adsorción). Los modelos matemáticos, basados en el principio de conservación de la materia, desempeñan un papel fundamental en el escalamiento de un proceso, en el análisis e interpretación de

datos, además de permitir la predicción de la respuesta del sistema cuando se cambian las condiciones de operación (Crittenden et al., 1998)

1.4 Modelos matemáticos para procesos de adsorción en columnas empacadas

Un modelo matemático es aquel que representa el comportamiento de un sistema dado en términos de ecuaciones matemáticas, ofreciendo resultados cuantitativos. Un modelo siempre debe ser menos complejo que el problema real, es una aproximación abstracta de la realidad con consideraciones y simplificaciones que hacen más manejable el problema y permiten evaluar eficientemente las alternativas de solución. Algunas de las ventajas de realizar un modelo matemático son:

1. La modelización mejora la comprensión global del sistema representado. El modelo representa un marco mental, una hipótesis estructurada dentro de la que podemos colocar los valores de las variables que caracterizan el estado del sistema, de manera que sus relaciones mutuas adquieran sentido físico.
2. Los modelos ayudan al diseño experimental y constituyen una herramienta de análisis de datos experimentales.

3. Los modelos pueden ser utilizados para la predicción del comportamiento del sistema y servir para la optimización de los procesos, tanto en la fase de diseño como operativa.

4. Los modelos matemáticos son utilizados en el escalamiento de un proceso.

Para construir un modelo es necesario primero definir las variables que afectan al fenómeno en estudio. Posteriormente, se procede a determinar matemáticamente cada una de las dos partes que constituyen un modelo: a) la medida de efectividad que permite conocer el nivel de logro de los objetivos, generalmente es una ecuación llamada función objetivo; b) las limitantes del problema llamadas restricciones que son un conjunto de igualdades o desigualdades que constituyen las barreras y obstáculos para la consecución del objetivo.

Para desarrollar un modelo matemático que sea capaz de representar la adsorción en una columna empacada es necesario considerar las siguientes etapas de transporte de materia (Ruthven, 1984):

i. Transferencia de masa en la fase líquida: Es debida a la difusión y al mezclado del adsorbato en el seno del fluido que ocupa los espacios entre las partículas. Es significativa cuando el fluido se pone en contacto con el sólido existiendo movimiento relativo entre ambos, como es el caso de una columna empacada.

- ii. Transferencia de masa en la interfase: Se refiere a la transferencia de masa en la película que rodea a la partícula adsorbente, es representada a través del coeficiente de transferencia de masa externa (k_f).
- iii. Transferencia de masa en la fase sólida: Es debida a la difusión del adsorbato en el adsorbente, en los poros e incluso en la superficie del mismo. Frecuentemente tiene lugar a la vez que la adsorción.

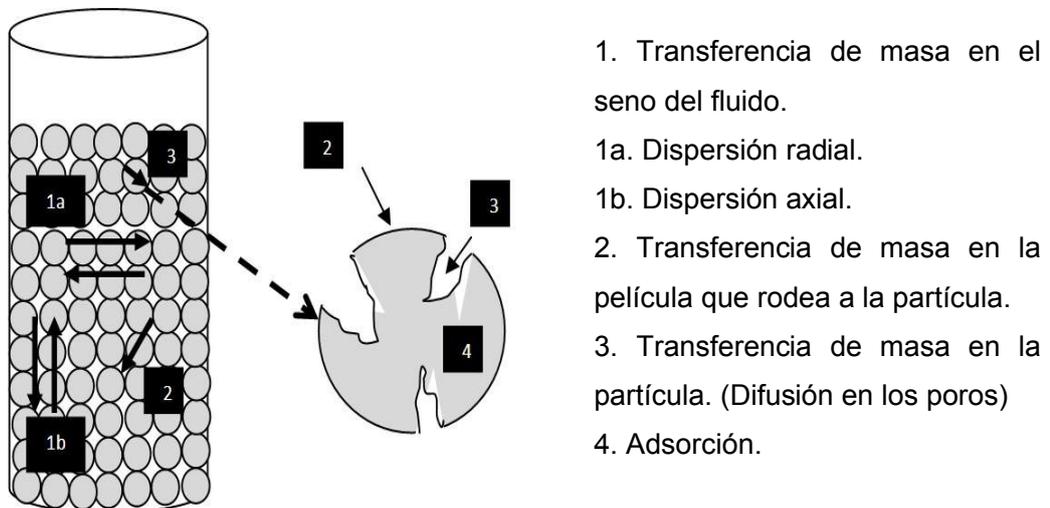


Figura 2. Procesos de Transferencia de Masa en Columnas Empacadas.

En el proceso de adsorción en una columna empacada, la predicción de las curvas de ruptura es una herramienta útil para conocer el comportamiento del proceso. Diferentes modelos matemáticos han sido desarrollados para este propósito, basados en diferentes suposiciones y limitaciones (Tabla 2).

TABLA 2

MODELOS MATEMÁTICOS PARA PROCESOS DE ADSORCIÓN EN COLUMNAS EMPACADAS

Autor(es)	Modelo	Suposiciones y Limitaciones
Figueira y Volesky (2000)	No se incluye el modelo en la literatura.	Flujo estacionario, equilibrio instantáneo local, geometría de poro, limitaciones de transferencia de masa, simulación mediante el software IMPACT.
Gupta y Babu (2005)	<p>Modelo de Advección-Dispersión-Reacción</p> $-D_L \frac{\partial^2 C_b}{\partial z^2} + V \frac{\partial C_b}{\partial z} + \rho_p \frac{(1-\epsilon)}{\epsilon} \frac{\partial q_p}{\partial t} + C_b \frac{\partial V}{\partial z} = 0$	Limitaciones de transferencia de masa en fase líquida y sólida insignificantes, reacción de adsorción instantánea, variación en la velocidad superficial.
Malkoc y Nuhoglu (2006)	<p>Modelo de Thomas</p> $\frac{C_t}{C_o} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{k_{TH}}{Q} (q_{eq} X - C_o V_{eff})\right)}$	Cinética de adsorción de Langmuir, sin dispersión axial.
Pal et al. (2007)	<p>Modelo BDST</p> $t = \frac{N_o Z}{C_o Q} - \frac{1}{k_a C_o} \ln\left(\frac{C_o}{C_t} - 1\right)$	Desprecia la difusión intraparticular y la transferencia de masa externa. Cinética del proceso controlada por reacción química superficial.

A continuación se describirán tres de los modelos más utilizados en los procesos de adsorción en columnas empacadas y los cuales fueron utilizados en el presente trabajo para la simulación de las curvas de ruptura, cabe mencionar que no existen reportes en la literatura acerca de un modelo matemático utilizado para predecir la adsorción de AF en una columna empacada.

1.4.1 Modelo de Adams-Bohart

En 1920, Adams y Bohart establecieron una ecuación que describe la relación entre la concentración al tiempo t y la concentración inicial (C/C_0) y t en un sistema continuo, este modelo es utilizado para predecir la parte inicial de la curva de ruptura y supone que la velocidad de adsorción es proporcional a la capacidad residual del sólido y a la concentración de la especie retenida (Quintelas et al., 2008). La Ecuación 1, representa el modelo de Adams-Bohart.

$$\frac{C}{C_0} = e^{k_{AB} C_0 t - \frac{k_{AB} N_0 Z}{v}} \quad (1)$$

En donde, el parámetro k_{AB} es la constante de velocidad en L/g*min, N_0 es la capacidad de adsorción volumétrica máxima en mg/L, z es la altura de la cama empacada en cm, C_0 es la concentración inicial en mg/L y v es la velocidad superficial en cm/min. A partir del modelo linealizado de Adams-bohart (Ecuación 2) es posible determinar los parámetros k_{AB} y N_0 , los cuales

corresponden a la pendiente y la intersección, respectivamente, de la gráfica del $\ln C/C_o$ en función del tiempo.

$$\ln \frac{C}{C_o} = k_{AB} C_o t - k_{AB} N_o \frac{Z}{v} \quad (2)$$

1.4.2 Modelo de Thomas

El modelo de Thomas es utilizado para obtener la capacidad máxima de adsorción de un adsorbente, considera que la adsorción está descrita por una reacción de pseudo-segundo orden la cual se reduce a la isoterma de Langmuir en el equilibrio, desprecia la dispersión axial y radial, la resistencia externa de transferencia de masa y la difusión intrapartícula. Es ampliamente utilizado en los procesos de adsorción en columna empacada presentando ajustes satisfactorios a los datos experimentales, como en el estudio de la adsorción de Ni(II) mediante residuos de la industria del té (Malkoc & Nuhoglu, 2005), en donde el modelo de Thomas presentó un excelente ajuste con los datos experimentales; sin embargo, cuando la dispersión axial y las resistencias a la transferencia de masa son fenómenos importantes en la adsorción, el modelo resulta ser inadecuado. La ecuación 3 representa el modelo de Thomas.

$$\frac{C_t}{C_o} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{k_{TH}}{Q} (q_{eq} X - C_o V_{eff})\right)} \quad (3)$$

Donde k_{TH} es la constante de velocidad de Thomas (mL/min*mg), q_o es la concentración del soluto máxima en la fase sólida (mg/g), V_{eff} es el volumen del efluente (mL), X es la masa del adsorbente (g) y Q es la velocidad de flujo (mL/min). Al realizar la gráfica del $\ln(C_o/C_t - 1)$ contra V_{eff} se obtienen los parámetros k_{TH} y q_e a partir de la pendiente y de la intersección con la ordenada, respectivamente, de la linealización del modelo de Thomas (Ecuación 4).

$$\ln\left(\frac{C_o}{C_t} - 1\right) = \frac{k_{TH}q_oX}{Q} - \frac{kC_oV_{eff}}{Q} \quad (4)$$

1.4.3 Modelo de Yoon & Nelson

El modelo de Yoon & Nelson está basado en la suposición de que la velocidad del decrecimiento en la probabilidad de adsorción de cada molécula adsorbida es proporcional a la probabilidad de adsorción del adsorbato y a la probabilidad de que el adsorbato no se adsorba sobre el adsorbente. La desventaja de este modelo se debe a su simplicidad, ya que al no incluir las características concernientes del adsorbato, el tipo de adsorbente y de las propiedades físicas de la cama de adsorción, hace que no sea adecuado para todos los sistemas de adsorbato-adsorbente. La ecuación 5 representa el modelo de Yoon & Nelson.

$$\frac{C_o}{C} = \frac{1}{1 + e^{k_{YN}(\tau_{YN} - t)}} \quad (5)$$

Donde k_{YN} es la constante de velocidad en cm^{-1} y τ_{YN} representa el tiempo requerido para retener el 50% del adsorbato inicial. A partir de la linealización del modelo de Yoon & Nelson (Ecuación 6), es posible obtener los parámetros k_{YN} y τ_{YN} que corresponden a la pendiente y a la intersección con la ordenada de la gráfica del $\ln\left(\frac{C_i}{C} - 1\right)$ en función del tiempo .

$$\ln\left(\frac{C_i}{C} - 1\right) = k_{YN}\tau_{YN} - k_{YN}t \quad (6)$$

Los modelos matemáticos descritos, han sido utilizados para predecir la curva de ruptura de diferentes sistemas de adsorbato/adsorbente. En el caso del sistema AF/XAD-16, no existen reportes en la literatura acerca de la simulación matemática del proceso de adsorción en columna empacada. Las suposiciones y limitaciones de los modelos descritos pueden ocasionar un ajuste inapropiado con los datos experimentales, por lo cual es preferible realizar los balances de materia pertinentes para el sistema de estudio, considerando los fenómenos significativos del proceso.

1.5 Hipótesis y Objetivos

1.5.1 Hipótesis

La difusión de poro, la dispersión axial y el equilibrio de adsorción son fenómenos significativos en la modelación matemática de la adsorción de ácido ferúlico mediante Amberlita XAD-16 en una columna empacada.

1.6.2 Objetivo General

Obtener un modelo matemático que permita describir la adsorción de ácido ferúlico en Amberlita XAD-16 en columna empacada.

1.5.3 Objetivos Específicos

- Efectuar el estudio de la cinética de adsorción de ácido ferúlico en XAD-16 con y sin control de pH en sistema por lotes.
- Realizar la isoterma de adsorción de AF en XAD-16 en sistemas por lotes.
- Desarrollar pruebas en columnas empacadas con XAD-16 para obtener los perfiles de concentración-tiempo.
- Desarrollar un modelo matemático que permita describir la adsorción de ácido ferúlico en columna empacada con XAD-16.
- Simular las curvas de ruptura mediante tres modelos convencionales (Adams-Bohart, Thomas y Yoon & Nelson) y el modelo matemático desarrollado.

CAPÍTULO 2

MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Materiales y Equipos

2.1.1 Propiedades del Adsorbente

La Amberlita XAD-16 es una resina polimérica no iónica, hidrofóbica, con una gran área superficial, naturaleza aromática en su superficie y una estructura macrorreticular, contiene una fase continua de polímero y una fase continua de poro (Tabla 3). Es utilizada para adsorber moléculas hidrofóbicas desde solventes polares y compuestos orgánicos volátiles a partir de corrientes de vapor. Su distribución de tamaño de poro hace que la XAD-16 sea una excelente elección como adsorbente polimérico para la adsorción de sustancias orgánicas de pesos moleculares bajos a medios (Figura 3). Puede ser utilizada en sistemas por lotes o en columnas.

TABLA 3

CARACTERÍSTICAS DE LA AMBERLITA XAD-16

Propiedades	
Matriz	Polímero macroreticular
Forma física	Gota blanca translúcida
Capacidad de retención de humedad	62 al 70%
Gravedad específica	1.015 a 1.025
Tamaño de partícula	
Tamaño armónico promedio	0.56-0.71mm.
Coefficiente de uniformidad	≤2.0
Contenidos de finos	<0.350mm: 2.0% máx.
Área superficial	≥800m ² /g
Porosidad	≥0.55mL/mL

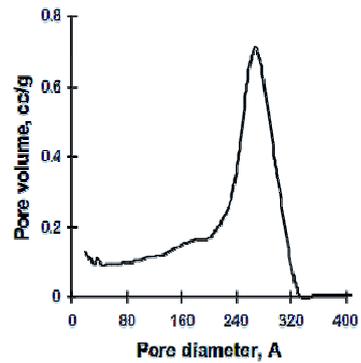
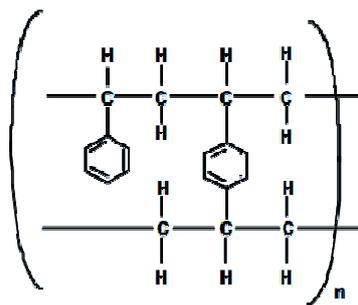


Figura 3. Amberlita XAD-16: (a) estructura química y (b) distribución de poro.

2.2 Metodología

2.2.1 Conservación y Acondicionamiento de Amberlita XAD-16

La Amberlita XAD-16 tiene como conservadores Na_2CO_3 y NaCl para evitar el crecimiento microbiano, cuando se requiere de su utilización es necesario lavarla con agua desionizada hasta obtener el pH del agua de lavado. Si después del lavado se quiere almacenarla, será necesaria su conservación en etanol al 70% a una temperatura aproximada de 4°C . La XAD-16 debe ser utilizada en base húmeda debido a que la eliminación completa del agua altera de manera significativa su capacidad de adsorción.

2.2.2 Preparación de Soluciones de Ácido Ferúlico

El ácido ferúlico fue preparado a una concentración de 1g/L, disolviéndolo en agua desionizada caliente y utilizando agitación continua. La solución de AF fue utilizada el mismo día de su preparación, para evitar la fotodegradación.

2.2.3 Determinación de Ácido Ferúlico

El contenido de ácido ferúlico en cada muestra fue determinado mediante el espectrofotómetro Genesys 20 ®, que permite determinar la absorbancia de las muestras. Las muestras fueron medidas a un valor de absorbancia de 373nm. Para relacionar la absorbancia con el valor de concentración, fue necesario realizar una curva estándar (Apéndice A).

2.2.4 Adsorción en Sistema por Lotes.

El proceso de adsorción de ácido ferúlico en Amberlita XAD-16 fue llevado a cabo con agitación continua, el pH fue medido a lo largo de la experimentación. Para la realización de los experimentos, se ajustó la solución de ácido ferúlico a un pH inicial mediante soluciones de HNO_3 1 N, se agregó la cantidad de XAD-16, de acuerdo al experimento durante el tiempo de operación fijado. Al terminar el tiempo de operación, se retiró cada matraz del agitador y se procedió al análisis de las muestras mediante la técnica analítica preferida.

2.2.4.1 Estudio Cinético con y sin Control de pH.

En el estudio del proceso de adsorción del ácido ferúlico se analizó el efecto del pH. El tiempo de contacto, la concentración inicial, la velocidad de agitación y la temperatura se mantuvieron fijas; las cuales fueron tomadas de investigaciones previas (Sandoval, 2006). Debido a que el pH es un factor significativo en el proceso de adsorción, se procedió a realizar los estudios con y sin control de pH. En la adsorción sin control de pH, solo se ajustó al inicio de la experimentación. En la adsorción con control de pH, el procedimiento se llevó a cabo con ajustes de pH cada 10 minutos durante todo el tiempo de operación, el ajuste se realizó mediante soluciones de HNO_3 0.1N. En la Tabla 4 se enlistan las condiciones de operación utilizadas en el estudio cinético en el sistema por lotes.

TABLA 4

CONDICIONES DE OPERACIÓN EN EL SISTEMA POR LOTES

Parámetros	pH	C_o (g/L)	T(°C)	ω (rpm)	V_{sol.} (mL)	W_{ad} (mg)	t_c (min)
Valores	2<pH<8	1	40	150	25	625	180

Como se muestra en la Tabla 4 los experimentos tuvieron un tiempo de operación de 180 minutos, tiempo en el cual se tomaron diferentes mediciones en tiempos establecidos, enfatizando en los primeros minutos de la experimentación con la finalidad de disponer de puntos experimentales suficientes que permitan la interpretación y aplicación de los modelos que definan la cinética del proceso.

2.2.4.2 Estudio de Equilibrio.

El objetivo del estudio de equilibrio fue el de obtener la concentración de Amberlita XAD-16 que maximice la capacidad de adsorción. Los experimentos fueron llevados a cabo en un tiempo de contacto de 180 min a una temperatura de 40°C, y una velocidad de agitación de 150rpm, estas condiciones fueron reportadas como óptimas (Valladares y Sandoval, 2006) en el estudio de equilibrio del proceso de adsorción de ácido ferúlico en XAD-16, por lo cual fueron tomadas de referencia manteniéndolas constantes durante todo el

experimento. Las variaciones en la concentración de XAD-16 se muestran en la Tabla 5. A partir del análisis del efecto del pH se obtuvo un valor de 3 como óptimo, por lo cual fue utilizado en el estudio de equilibrio.

TABLA 5

CONCENTRACIONES DE AMBERLITA XAD-16 EN EL ESTUDIO DE EQUILIBRIO

Experimento	Masa de adsorbente, g	[Adsorbente], g/L
1	0.25	10
2	0.325	13
3	0.4	16
4	0.475	19
5	0.5	22
6	0.625	25

2.2.5 Adsorción en Columna Empacada

Las curvas de concentración respecto al tiempo, conocidas como curvas de ruptura, fueron llevadas a cabo variando la velocidad del flujo volumétrico. Las condiciones de operación se resumen en la Tabla 6.

TABLA 6

CONDICIONES DE OPERACIÓN PARA LA ADSORCIÓN EN COLUMNA EMPACADA

Experimento	C_o , g/L	T, °C	Q, mL/min	A_{lecho} , mm	$D_{particula}$, mm
1	1	25	1.31	50	.7<Dp<1
2	1	25	2.01	50	.7<Dp<1
3	1	25	3.93	50	.7<Dp<1
4	1	25	7.67	50	.7<Dp<1

La configuración de la adsorción en columna realizada a una temperatura de 25°C se muestra en la Figura 4. La columna fue llenada con una cantidad constante de Amberlita XAD-16 para cada experimento, después de ser empacada se procedió a realizar el lavado del adsorbente, mediante agua desionizada. El término del proceso de lavado se determinó cuando el pH del efluente y del influente tuvieran el mismo valor, siendo un tiempo aproximado de 1 hora a un flujo volumétrico de 2 mL/min. En todos los experimentos se llevó un registro del efluente a tiempos determinados, cuidando tener suficientes datos al inicio de la experimentación para la realización del análisis de resultados.



Figura 4. Configuración de la columna de adsorción.

CAPÍTULO 3

DISCUSIÓN Y RESULTADOS

3.1 Estudio de adsorción por lotes

3.1.1 Efecto del pH sobre la Cinética de Adsorción.

El pH es un parámetro que afecta el proceso de adsorción (Volesky, 2003), en la Figura 5, se presenta el porcentaje de remoción de ácido ferúlico en función del pH inicial.

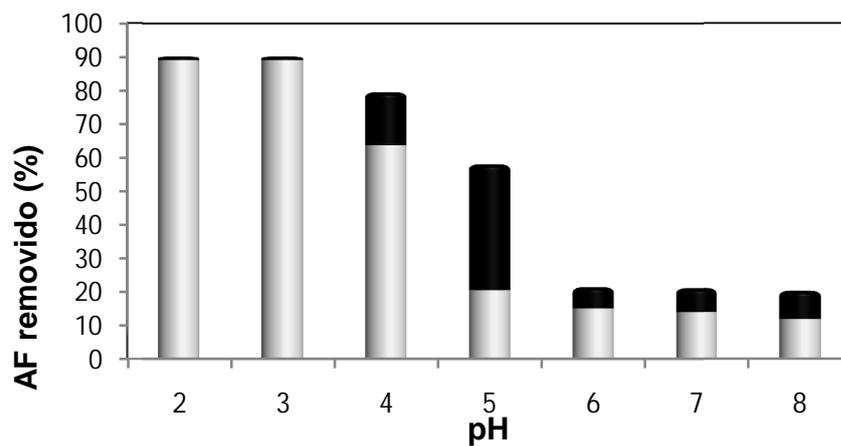


Figura 5. Efecto del pH en la Adsorción de Ácido Ferúlico en Sistema por Lotes: Sin control de pH (□) y con control de pH (■).

El porcentaje de remoción alcanza un máximo a valores de pH de 2 y 3 para ambas condiciones de experimentación (sin y con control de pH), alcanzándose valores aproximados al 90% de remoción; sin embargo conforme el pH aumenta de 4 a 8, el porcentaje de remoción disminuye hasta llegar a un valor próximo al 12% para el caso sin control y 21% de remoción para la experimentación con control de pH. El ácido ferúlico presenta dos ionizaciones, la primera lo convierte en ion ferulato ($pK_{a1}= 4.56$) y la segunda en ion ferulato-ferolato ($pK_{a2}=9.39$), por lo cual a pH mayores de 4 el ácido ferúlico se encuentra ionizado. Este resultado nos podría indicar que al ionizarse la molécula de ácido ferúlico se genera una repulsión con los enlaces $\pi-\pi$ del adsorbente, razón por la cual decrece el porcentaje de remoción. A partir del presente estudio se determinó realizar los subsecuentes estudios a un pH de 3, ya que se obtiene una capacidad de adsorción máxima.

3.1.2 Estudio Cinético

La cinética de adsorción describe la cantidad de adsorbato retenida en el adsorbente a través del tiempo, con la finalidad de realizar un análisis del proceso, puede modelarse mediante el uso de diferentes ecuaciones, en el presente trabajo se seleccionó tres de los principales modelos reportados en literatura científica para el ajuste de los datos experimentales y la obtención de los parámetros cinéticos (Ho, 2006).

3.1.2.1 Ecuación de Pseudo-Primer Orden.

En 1898, Lagergren desarrolló un modelo para la adsorción del ácido oxálico y ácido malónico en carbón vegetal, en las últimas cuatro décadas el modelo ha sido ampliamente utilizado en la adsorción en sistemas líquido-sólido (Ho, 2006). La ecuación de pseudo-primer orden es expresada generalmente por la Ecuación 7:

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q) \quad (7)$$

Donde, q_e y q son la capacidad de adsorción en el equilibrio y en cualquier tiempo, respectivamente en mg/g, k_1 es la constante de velocidad de pseudo-primer orden, min^{-1} .

Cuando se integra esta expresión en las condiciones $t=0, q=0$ y $t=t, q=q$, se obtiene la siguiente expresión no lineal:

$$q = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (8)$$

En su forma linealizada se obtiene:

$$\ln\left(\frac{q_e}{q_e - q}\right) = k_1 t \quad (9)$$

Para obtener los parámetros cinéticos de los datos experimentales se grafica la parte izquierda de la ecuación anterior en función del tiempo, utilizando la capacidad de adsorción en el equilibrio. De la pendiente de la recta se obtiene el valor de k_1 , mientras que q_e se obtiene de los datos experimentales.

3.1.2.2 Ecuación de Elovich.

La velocidad de adsorción del monóxido de carbono en dióxido de manganeso fue estudiada por Zeldowitsch, la cual decrecía exponencialmente con el incremento en la cantidad del gas adsorbido (Ho, 2006). La ecuación de velocidad de adsorción ha sido llamada la ecuación de Elovich (Ecuación 10).

$$\frac{dq}{dt} = a e^{-\alpha q} \quad (10)$$

donde q es la cantidad de gas adsorbido durante el tiempo t , α la velocidad inicial de adsorción, y a es la constante de desorción durante cualquier experimento. Al integrar la ecuación 8 se obtiene:

$$q = \left(\frac{2.3}{\alpha}\right) \log(t + t_o) - \left(\frac{2.3}{\alpha}\right) \log(t_o) \quad (11)$$

donde $t_o = \frac{1}{\alpha a}$

Al graficar la capacidad de adsorción en función del $\log(t+t_0)$, se obtiene los parámetros del modelo.

3.1.2.3 Ecuación de Pseudo-Segundo Orden.

La ecuación de pseudo-segundo orden es una simplificación de la ecuación de segundo orden y se expresa de la siguiente manera:

$$\frac{dq}{dt} = k_2 (q_e - q)^2 \quad (12)$$

q_e y q son la capacidad de adsorción en el equilibrio y en cualquier tiempo, respectivamente, en mg/g; k_2 es la constante de velocidad de pseudo-segundo orden, $g/mg^* \text{ min}$. Integrando la ecuación anterior bajo las siguientes condiciones límite $t=0, q=0$ y $t=t, q=q$, se obtiene la siguiente expresión:

$$q = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (13)$$

Linealizando la ecuación anterior y realizando la representación gráfica de la relación de $1/q$ en función del tiempo se puede obtener el valor de k_2 a partir del valor de la pendiente y q_e se determina a partir del valor de la ordenada al origen. (Ecuación 14)

$$\frac{1}{q} = \left(\frac{1}{kq_e^2}\right)\frac{1}{t} + \frac{1}{q_e} \quad (14)$$

Para el ajuste de los datos experimentales a los modelos cinéticos descritos en estas secciones se utilizó la herramienta Solver® de Microsoft Excel utilizando como función objetivo la minimización de la función de error (Ecuación 15).

$$\% \varepsilon = \left| \frac{q_{\text{exp}} - q_{\text{sim}}}{q_{\text{exp}}} \right| * 100 \quad (15)$$

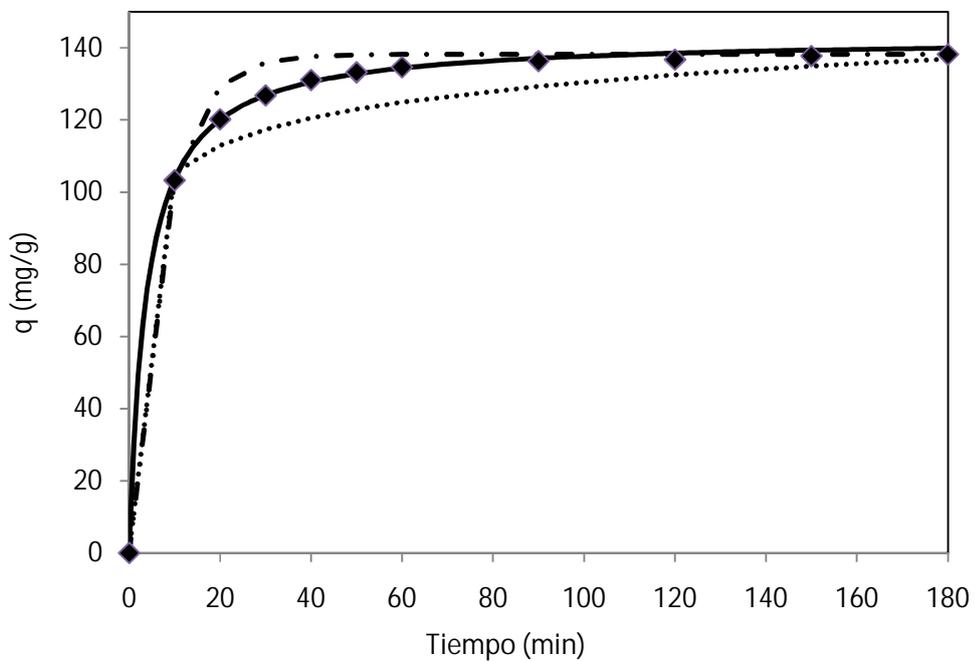


Figura 6. Modelos cinéticos utilizados en el ajuste de la cinética de adsorción: Pseudo I orden (— · —), Elovich (· · · · ·), Pseudo II orden (—), experimentales (◆).

La figura 6 muestra los datos cinéticos experimentales así como los modelos cinéticos estudiados. En las condiciones de estudio se obtiene una

adsorción rápida debido a que el equilibrio es alcanzado en una hora. La mayoría del AF fue absorbido en los primeros 20 minutos.

Los porcentajes de error y los parámetros de cada modelo se muestran en la Tabla 7, como puede observarse el modelo que mejor se ajustó a los datos experimentales del estudio cinético es el de Pseudo II orden con un 0.482% de error.

TABLA 7

PARÁMETROS Y PORCENTAJES DE ERROR EN LA SIMULACIÓN DE LA CINÉTICA DE ADSORCIÓN

Modelo	Ecuación	Parámetro	Valor
Pseudo I orden	$q = q_e (1 - e^{-k_1 t})$	K ₁ q _e %e	0.138 138.21 3.56
Pseudo II orden	$q = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t}$	K ₂ q _e %e	0.0018 142.86 0.482
Elovich	$\frac{dq}{dt} = a e^{-\alpha q}$	a α %e	17225.94 0.0916 5.000

3.1.3 Estudio de equilibrio

Mediante el estudio de equilibrio se puede conocer la concentración óptima del adsorbente para el proceso de adsorción a una temperatura específica, en el presente estudio la temperatura se mantuvo constante a 40°C y el pH inicial se ajustó a 3. En la Figura 7 se presentan los porcentajes de recuperación y la capacidad de adsorción en el equilibrio (q_e) en función de la cantidad de XAD-16. Al aumentar la cantidad del adsorbente a 0.625g, se obtuvo un porcentaje de remoción máximo de 90%.

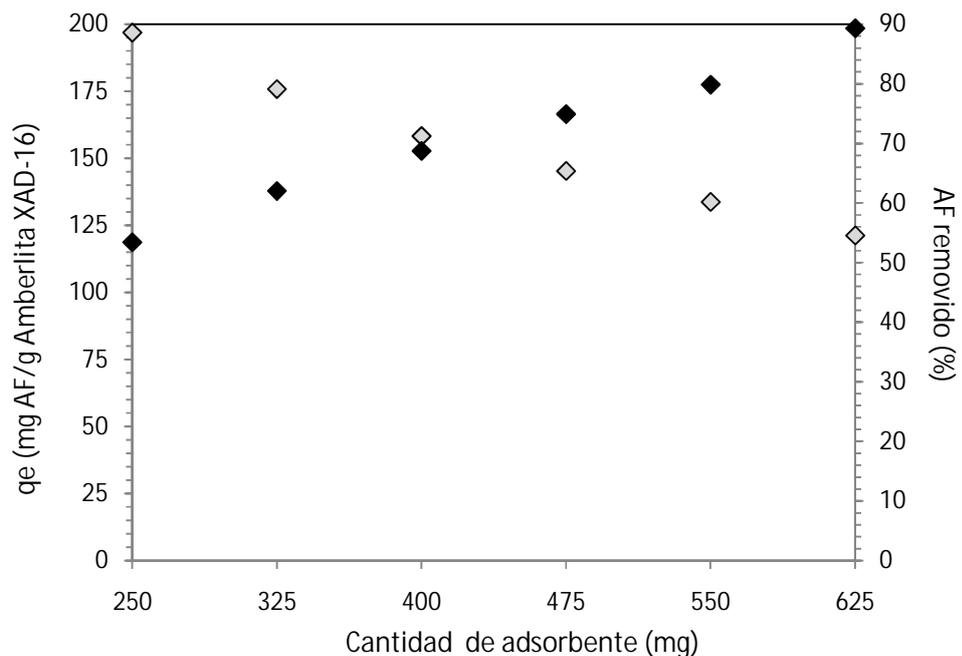


Figura 7. Efecto de la cantidad de adsorbente en la adsorción de AF. (◇) Capacidad de adsorción en el equilibrio, (◆) AF removido (%).

Los datos experimentales de equilibrio pueden ser ajustados a modelos matemáticos que relacionan la capacidad de adsorción y la concentración en el

equilibrio. Los modelos utilizados en el presente trabajo fueron Langmuir, Freundlich y Redlich-Peterson.

3.1.3.1 Isoterma de Langmuir.

La ecuación de Langmuir asume que la superficie del sólido presenta un número finito de sitios idénticos, no hay interacciones entre las especies adsorbidas, indicando que la cantidad adsorbida no tiene influencia sobre la velocidad de adsorción y que una monocapa es formada cuando la superficie del sólido alcanza la saturación (Langmuir, 1918). La isoterma de Langmuir puede ser representada por:

$$q_e = \frac{bq_m C_e}{1 + bC_e} \quad (16)$$

donde, q_e es la cantidad de adsorbato retenido por una unidad de masa de adsorbente en mg/g, C_e es la concentración de equilibrio en la fase líquida en mg/L, q_m y b son constantes de Langmuir relacionadas con la máxima capacidad de adsorción por una monocapa completa en mg/g y la afinidad entre el adsorbente y el adsorbato en L/mg, respectivamente.

Esta ecuación puede ser linealizada de la siguiente forma

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_e}{q_m} \quad (17)$$

a partir de la representación gráfica de C_e/q_e frente a C_e , se obtienen los parámetros q_m y b .

3.1.3.2 Isoterma de Freundlich.

El modelo de Freundlich 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 van ocupando el resto; asume también, que la unión es física (Swan et al., 1927). La ecuación de Freundlich es del tipo potencial y puede ser expresada de la siguiente manera:

$$q_e = k_F C_e^{n_F} \quad (18)$$

donde q_e y C_e son la capacidad de adsorción y la concentración en el equilibrio en mg/g y mg/L, respectivamente, K_F es la constante de equilibrio en $(\text{mg/g})(\text{L/mg})^{1/n_F}$ y n_F es una constante relacionada con la afinidad entre el adsorbente y el adsorbato. Esta ecuación puede ser linealizada tomando logaritmos (Ecuación 19), de forma que representando $\log q_e$ frente al $\log C_e$ se puede obtener los parámetros de la isoterma de Freundlich, K_F Y n_F .

$$\log q_e = \log k_F + n_F \log C_e \quad (19)$$

3.1.3.3 Isoterma de Redlich-Peterson.

La isoterma de Redlich-Peterson, incorpora las características de las isotermas de Langmuir y de Freundlich (Redlich et al., 1959). El modelo tiene una dependencia lineal con la concentración en el numerador y una función exponencial en el denominador, y puede ser expresada de la siguiente forma:

$$q_e = \frac{k_R C_e}{1 + a_R C_e^{b_R}} \quad (20)$$

Donde K_R Y a_R son constantes del modelo en L/g y $(L/mg)^{b_R}$, respectivamente, b_R es un parámetro cuyo valor está limitado entre 0 y 1, de tal manera que si $b_R=1$ resulta la isoterma de Langmuir.

Los parámetros del modelo se obtuvieron a partir de la linealización de la ecuación de Redlich-Peterson (Ecuación 21) y mediante el uso de la herramienta Solver ® de Microsoft Excel.

$$\ln\left(k_R \frac{C_e}{q_e} - 1\right) = \ln(a_R) + b \ln(C_e) \quad (21)$$

El ajuste de los datos de equilibrio realizado mediante los tres modelos anteriormente mencionados se muestra en la Figura 8. Los parámetros y los porcentajes de error obtenidos en la simulación matemática se presentan en la Tabla 8, siendo el modelo de Freundlich el que mejor se ajusta a los datos experimentales, obteniéndose un error de 1.20%.

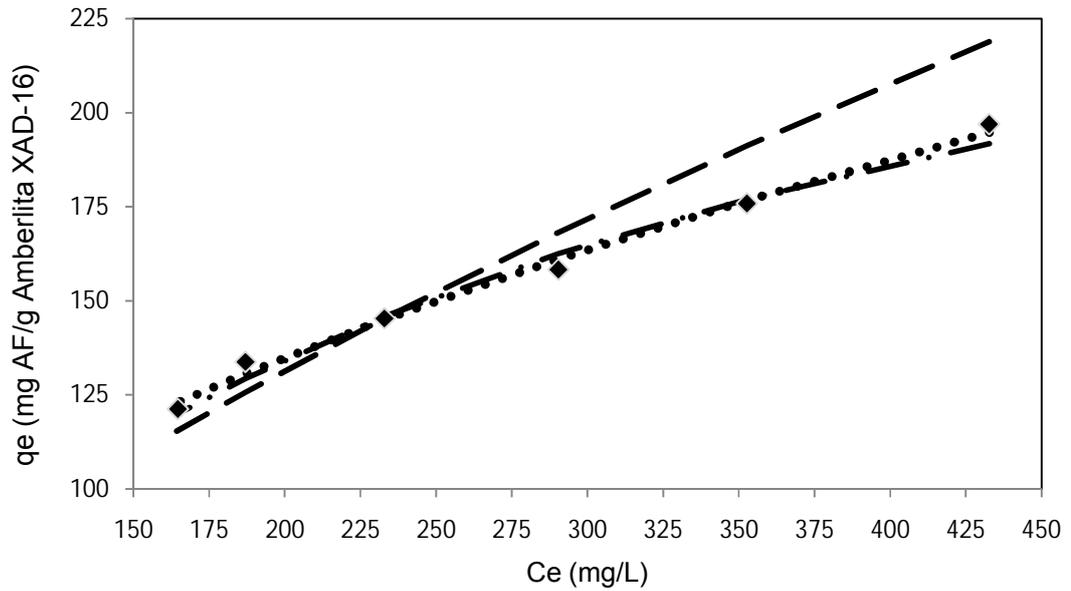


Figura 8. Modelos de Isothermas de Adsorción Utilizados en el Ajuste de los Datos de Equilibrio. (◆) Datos experimentales, (- · -) Isotherma de Langmuir, (·····) Isotherma de Freundlich y (- -) Isotherma de Redlich-Peterson.

TABLA 8

PARÁMETROS Y PORCENTAJE DE ERROR PARA MODELOS DE ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

Modelo	Ecuación	Parámetro	Valor
Langmuir	$q_e = \frac{b q_m C_e}{1 + b C_e}$	b (L/mg) qm(mg/g) r ² %ε	0.004 303.0 0.986 1.79
Freundlich	$q_e = K_F * C_e^{n_F}$	KF(mg/g)(L/mg) ^{nF} nF r ² %ε	10.81 0.48 0.99 1.19
Redlich-Peterson	$q_e = \frac{K_R * C_e}{1 + a_R * C_e^{b_R}}$	k _R (L/g) a _R (L/mg) ^{b_R} b _R r ² %ε	191.7 47.93 0.340 0.994 6.147

3.2 Estudio de Adsorción en Columna Empacada

3.2.1 Efecto del Flujo Volumétrico

En el proceso de adsorción en columnas empacadas, los perfiles de concentración-tiempo son conocidos como curvas de ruptura, las cuales proporcionan información importante para eficientizar el proceso. Mediante las curvas de ruptura se obtienen el tiempo de ruptura, el tiempo de saturación y la cantidad de adsorbato retenida. En el presente estudio, el tiempo de ruptura se alcanza cuando el 10% de la concentración inicial se obtiene en el efluente. Dicho tiempo sirve para definir el momento adecuado para la regeneración del lecho empacado, por lo cual mayores tiempos de ruptura son deseables para obtener un proceso de adsorción. Al disminuir el flujo volumétrico se obtiene un incremento en el tiempo de ruptura. Dicho comportamiento es debido al mayor tiempo de contacto entre el adsorbente y el adsorbato permitiendo llegar al equilibrio.

El flujo volumétrico es un parámetro que afecta el tiempo de ruptura, en la Figura 9 se muestran las curvas de ruptura a diferentes flujos volumétricos.

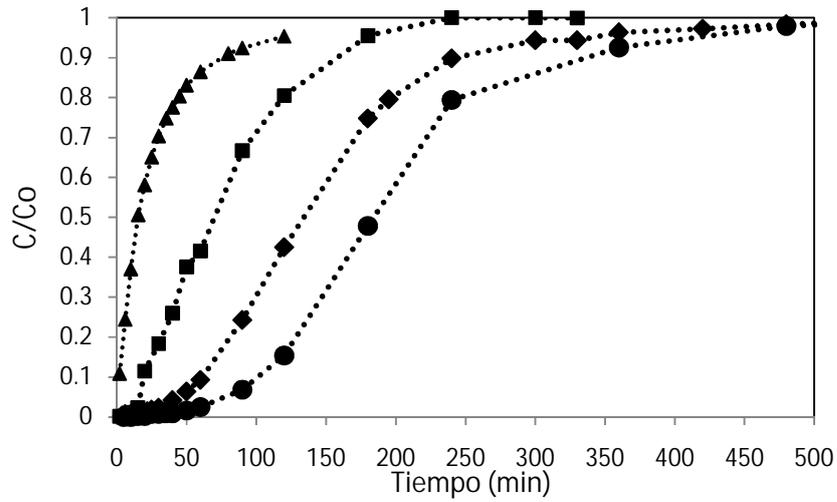


Figura 9. Curvas de ruptura a diferentes flujos volumétricos: 1.3 ml/min (●), 2 ml/min (◆), 3.9 ml/min (■), 7.7 ml/min (▲).

Con la finalidad de obtener la eficiencia en la utilización del adsorbente y la eficiencia en la recuperación del adsorbato, se utilizó un modelo que involucra áreas bajo la curva de ruptura para obtener la eficiencia de recuperación y la eficiencia de utilización del lecho (Shridar, 1999).

$$\text{Eficiencia de recuperación (ER)} = \frac{A_1}{A_1 + A_2} \quad (22)$$

$$\text{Eficiencia de utilización (EU)} = \frac{A_1}{A_1 + A_3} \quad (23)$$

A_1 es la capacidad de la columna utilizada, A_2 es la alimentación desperdiciada y A_3 es la capacidad de la columna sin usar. (Figura 10)

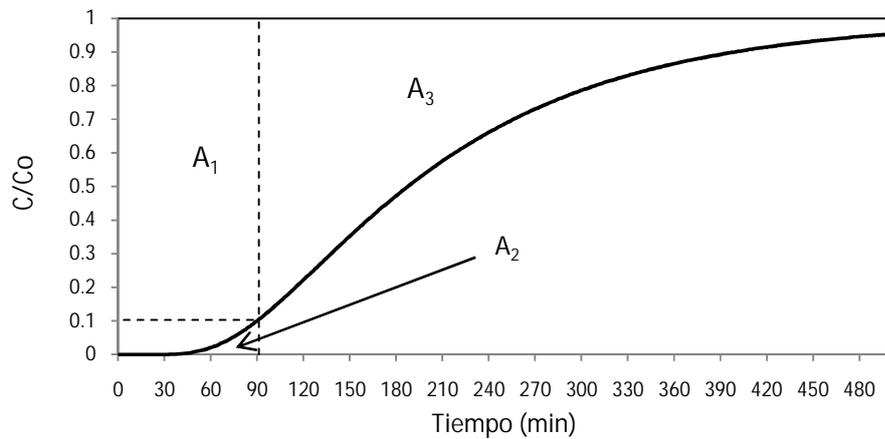


Figura 10. Áreas involucradas en el cálculo de la ER y EU

En la Tabla 9 se presentan las eficiencias de utilización y recuperación a diferentes flujos volumétricos, así como los tiempos de ruptura alcanzados. Al disminuir el flujo volumétrico el tiempo de ruptura y la eficiencia de utilización de la cama aumentan.

TABLA 9

EFICIENCIAS DE RECUPERACIÓN Y UTILIZACIÓN A DIFERENTES FLUJOS VOLÚMETRICOS

Q (ml/min)	t _{ruptura} (min)	ER (%)	EU (%)
1.3	100	96.62	75.76
2.0	65.0	97.7	60.0
3.9	18.0	98.36	36.6
7.7	0.72	92.8	4.54

3.2.2 Desarrollo del Modelo Matemático

En una columna empacada la difusión y el mezclado del adsorbato en el seno del fluido es consecuencia de gradientes de concentración y de la no uniformidad del flujo del fluido, lo que provoca la dispersión del adsorbato en la dirección axial y radial. La dispersión radial es generalmente despreciada debido a que el diámetro interno de la columna es varios ordenes de magnitud menor al diámetro de las partículas del adsorbato; sin embargo, la dispersión axial es considerada cuando se tienen condiciones hidrodinámicas con bajos números de Reynolds.

Para desarrollar el modelo matemático se realizaron las siguientes suposiciones:

1. La geometría de las partículas adsorbentes son esféricas.
2. El proceso es isotérmico.
3. Se desprecia la dispersión radial, debido a que el diámetro de la columna es 5 veces menor a la altura del empaque.
4. El empaquetamiento del lecho es homogéneo.
5. El equilibrio de la adsorción es descrito por el modelo de Freundlich, una isoterma no lineal.
6. La velocidad superficial no varía a lo largo de la columna.
7. El transporte de masa intrapartícula es debido a la difusión de Fickian y se caracteriza por el coeficiente de difusión de poro, D_p .

Considerando las suposiciones anteriores, para un volumen de control, Δz (Figura 10), la acumulación del soluto en la fase líquida estará dada por:

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} + \frac{\partial C}{\partial \xi} = \left(\frac{1}{Pe} \right) \frac{\partial^2 C}{\partial \xi^2} - \frac{\rho_p}{\varepsilon} \frac{\partial q_p}{\partial \tau} \quad (24)$$

Donde τ y ξ son variables adimensionales y Pe es el número de Peclet.

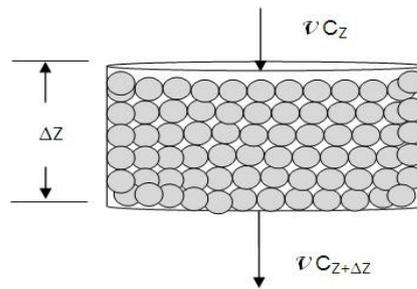


Figura 11. Balance de masa en el elemento diferencial en una columna empacada.

El primer término de la Ecuación 24 representa la acumulación del soluto en la fase líquida móvil, el segundo término es el cambio de concentración en la dirección axial debido a la convección, el tercer término es representativo de la dispersión axial y el cuarto término es la acumulación de soluto adsorbido en la fase sólida.

Las condiciones iniciales y de frontera son las siguientes:

$$C(\xi, \tau) = C_o, \quad \tau = 0 \quad (25)$$

$$\frac{\partial C}{\partial \xi} = Pe(C - C_o), \quad \xi = 0 \quad (26)$$

$$\frac{\partial C}{\partial \xi} = 0, \quad \xi = 1 \quad (27)$$

La acumulación del soluto adsorbido en la fase sólida corresponde a un balance de masa en la partícula adsorbente, sin embargo, con la finalidad de simplificar el modelo matemático, se utilizó el modelo de fuerza impulsora lineal (LDF, por sus siglas en inglés) desarrollado por Glueckauf (Yang et al., 1999). El modelo LDF relaciona la concentración promedio adsorbida dentro de la partícula directamente con la concentración en la fase fluida. La solución exacta para la velocidad de adsorción es la siguiente:

$$\frac{dq_p}{dt} = 6q^* \sum_{n=1}^{\infty} \frac{D_p}{R_o^2} \exp\left(- (n\pi)^2 \frac{D_p t}{R_o^2}\right) \quad (28)$$

Donde q^* es la capacidad de adsorción en el equilibrio, la cual es representada por la isoterma de Freundlich. (Ecuación 29)

$$q^* = K_F C_e^{n_F} \quad (29)$$

3.2.3 Parámetros Asociados al Modelo Matemático

Los parámetros necesarios para resolver completamente el modelo matemático desarrollado son los siguientes:

1. Difusividad molecular del soluto en la fase líquida, D_m .
2. Coeficiente de difusión de poro, D_p .
3. Coeficiente de dispersión axial, D_L .

Mediante el siguiente procedimiento se obtuvieron los parámetros necesarios para la solución del modelo matemático antes mencionados.

3.2.3.1 Difusividad molecular.

Las ecuaciones de difusividad en líquidos son empíricas debido a que la teoría de difusión no está completamente explicada para sistemas líquidos. La ecuación de Stokes-Einstein es bastante exacta para moléculas muy grandes de solutos esferoidales y sin hidratación, pero no es válida para solutos de volumen molar pequeño. La ecuación de Wilke-Chang (Ecuación 30) puede usarse para la mayoría de los propósitos generales cuando el soluto A está diluido con respecto al disolvente B (Geankoplis, 1998), por lo cual fue utilizada en el presente trabajo.

$$D_m = 7.4 \times 10^{-8} \frac{(\phi M_B)^{1/2} T}{\eta_B V_A^{0.6}} \quad (30)$$

En donde D_m es la difusividad en cm^2/s , ϕ es un parámetro de asociación del disolvente (2.6 para el agua), M_B es el peso molecular del disolvente, T es la temperatura en K, η_B es la viscosidad del disolvente en cp, V_A es el volumen molar del soluto en su punto normal de ebullición en $\text{cm}^3/\text{g-mol}$. Para obtener el volumen molar del soluto se utilizó la ecuación de Tyn y Calus. (Ecuación 31)

$$V_A = 0.285 V_C^{1.048} \quad (31)$$

$$V_C = 33.04 + \left(\sum_i M_i \Delta V_i \right)^{1.029} \quad (32)$$

La ecuación 31 requiere del volumen crítico, el cual puede ser obtenido a partir de tablas (para el agua) y cuando el valor en tablas no está disponible (como lo es para el ácido ferúlico) puede ser calculado a partir del método de contribuciones de grupo, donde ΔV_i es la contribución al volumen del grupo i y M_i es el peso molecular del grupo i . En la Tabla 12, se muestran los pesos moleculares y volúmenes de grupo para calcular el volumen crítico del ácido ferúlico mediante el método de contribuciones de grupo.

TABLA 10

PARÁMETROS DEL MÉTODO DE CONTRIBUCIONES DE GRUPO EN EL CÁLCULO DEL VOLUMEN CRÍTICO

Grupo	Cantidad	ΔV_i	M_i
$\begin{array}{c} \\ -C= \\ \text{(anillado)} \end{array}$	3	2.538	12
$\begin{array}{c} \\ =CH \\ \text{(anillado)} \end{array}$	3	2.538	13
OH	1	0.704	17
-O-	1	1.075	16
CH ₃	1	2.888	15
$\begin{array}{c} \\ =CH \\ \text{(no anillado)} \end{array}$	2	2.940	13
-COOH	1	1.652	45

A partir de las ecuaciones 22 a la 24 y con los valores de la Tabla 10 se obtuvo el valor de la difusividad de ácido ferúlico en agua a 25°C, el cual es 1.0389E-05 cm²/s.

3.2.3.2 Coeficiente de Difusión de Poro.

Es representativo del transporte del fluido a través de una red de poros llenos de fluido en las partículas que provee acceso al soluto a los sitios de adsorción. Para obtener el coeficiente de difusión de poro puede utilizarse la siguiente ecuación (Perry, 1997):

$$D_p = \frac{\varepsilon_p D_m}{\tau_p} \quad (33)$$

Donde D_p es el coeficiente de difusión de poro en m²/s, D_m es la difusividad molecular en m²/s, ε_p es la porosidad de la partícula (0.55mL/mL para la Amberlita XAD-16) y τ_p es un factor de tortuosidad cuyo valor varía de 2 a 6 para columnas empacadas (Perry, 1997), en el presente trabajo se utilizó un valor promedio de 4. A partir de la Ecuación 25 y con el valor obtenido de la difusividad molecular se obtiene el valor del coeficiente de difusión de poro, el cual es 2.597E-10 m²/s.

3.2.3.3 Coeficiente de Dispersión Axial.

El estudio de la dispersión axial en sistemas líquidos ha sido menos extenso que para sistemas gaseosos, pero de manera general su comportamiento ha sido bien establecido (Ruthven, 1984). A partir de la relación del módulo de dispersión axial ($D_e/u d_p$) con el número de Reynolds, se puede obtener el coeficiente de dispersión axial (Figura 12). En la Tabla 11 se muestran los valores del coeficiente de dispersión axial a diferentes flujos volumétricos.

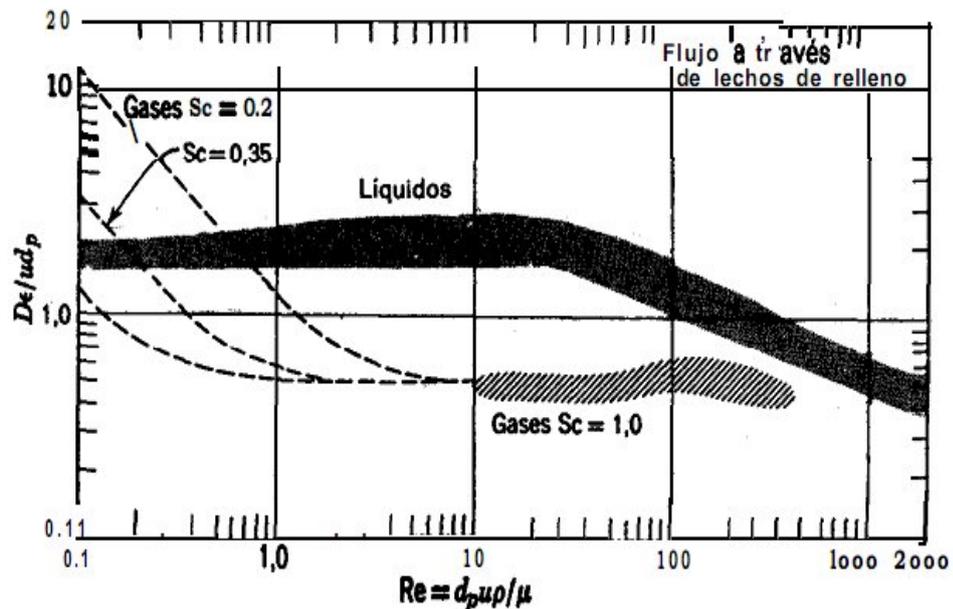


Figura 12. Variación del módulo de dispersión axial con respecto al número de Reynolds para fluidos que pasan a través de lechos empacados. (Levenspiel, 1987)

TABLA 11

COEFICIENTE DE DISPERSIÓN AXIAL A DIFERENTES FLUJOS VOLUMÉTRICOS

Q (ml/min)	Re	/	D_L (m^2/s)	Pe
1.3	0.193	2	2.83E-06	4.93
2.0	.296	2.2	4.77E-06	4.48
3.9	.577	2.5	1.05E-05	3.94
7.7	1.13	2.85	2.36E.05	3.46

3.2.4 Método de Discretización

La discretización es un proceso matemático mediante el cual se obtienen resultados aproximados de la ecuaciones diferenciales. Entre los diferentes métodos de discretización estándar (método de diferencias finitas, elementos finitos y volúmenes finitos), uno de los más simples es el Método de Diferencias Finitas el cual consiste en una aproximación de derivadas parciales por expresiones algebraicas con valores de la variable dependiente en un limitado número de puntos seleccionados, razón por la cual fue utilizado para resolver el modelo matemático. El primer paso en la aplicación del método consiste en discretizar el recinto del plano en el que se quiere resolver la ecuación con una

mallá, por conveniencia cuadrada (Leveque, 2007). Los puntos de la mallá (o nodos) están separados una distancia h en ambas direcciones x e y . (Figura 13)

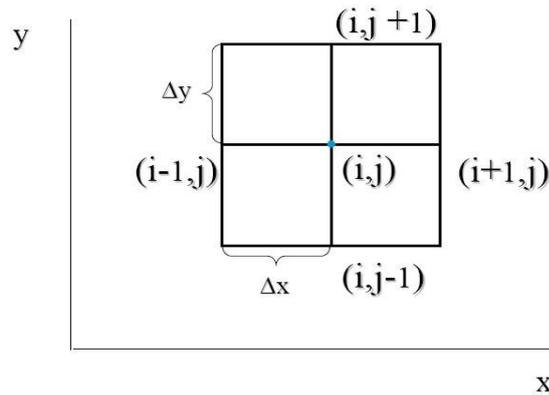


Figura 13. Método de Diferencias Finitas

El número de nodos determina la exactitud en la aproximación numérica y el tiempo de simulación, por lo cual es una parte importante en la simulación matemática. Es recomendable, realizar un análisis de discretización variando el número de nodos hasta obtener el número adecuado que permita minimizar las discrepancias con los datos experimentales. En la Figura 14, se muestran las curvas de ruptura simuladas con diferentes números de nodos, donde es posible observar que la forma de la curva de ruptura realizada con 20 y 30 nodos fueron muy similares; sin embargo la utilización de grandes números de nodos aumenta el tiempo de simulación. Con la finalidad de disminuir el tiempo de simulación sin sacrificar la precisión en la respuesta, se utilizaron 20 nodos para resolver el modelo matemático.

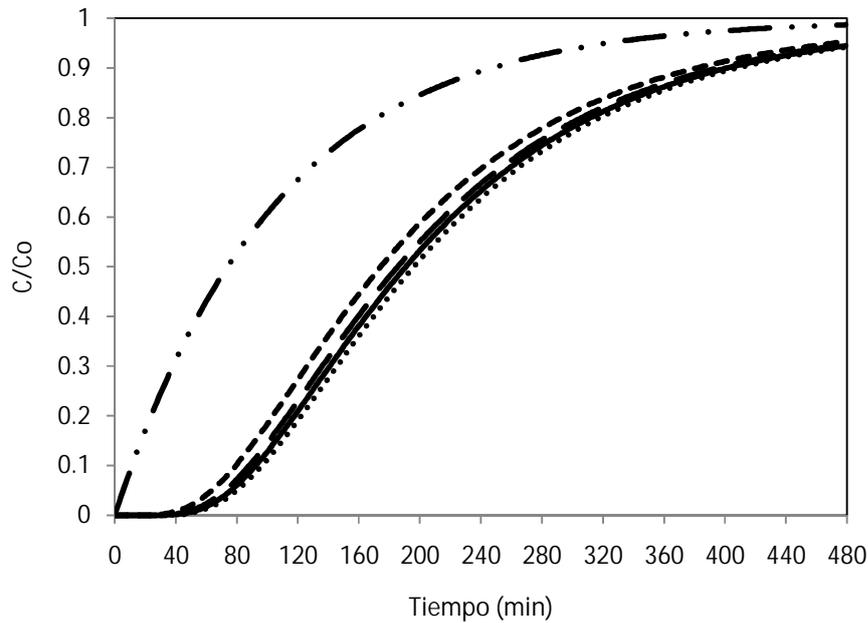


Figura 14. Análisis de discretización. Número de nodos: (— ·) 5, (- -) 10, (— · —) 15, (—) 20, (·····) 30.

3.2.5 Simulación Matemática de las Curvas de Ruptura

En el proceso de adsorción en una columna empacada, la predicción de las curvas de ruptura resulta ser una herramienta útil para conocer el comportamiento del proceso. Diferentes modelos matemáticos han sido desarrollados para este propósito, generalmente son modelos sencillos con diferentes suposiciones y limitaciones. Dentro de los modelos más utilizados se encuentran los modelos de Adams-Bohart, Thomas y Yoon-Nelson los cuales fueron utilizados en el presente trabajo para la simulación de las curvas de ruptura, además de incluir la simulación matemática realizada con el modelo matemático desarrollado.

3.2.5.1 Modelo de Adams-Bohart.

En la Figura 15 se representa el ajuste de los datos con el modelo de Adams-Bohart, el cual reproduce de forma aceptable la parte inicial de la curva de ruptura a diferentes flujos volumétricos. La capacidad volumétrica máxima del lecho, N_0 , disminuye de $6.02E04$ a $2.24E04$ mg/L para flujos volumétricos de 1.3 a 7.7 mL/min, respectivamente; mientras que la constante de velocidad, k_{AB} , aumenta de $3.80E-05$ a $2.29E-04$ L/g*min para el mismo rango de flujos volumétricos. El modelo de Adams-Bohart predice adecuadamente el tiempo de ruptura (alrededor del 10% de error absoluto) a flujos volumétricos altos (3.9 y 7.7 mL/min) mientras que para flujos volumétricos bajos (1.31 y 2 mL/min) la predicción resulta inadecuada debido a los altos porcentajes de error, 33 y 16.9%, respectivamente (Tabla 12). La utilización de éste modelo en la predicción de la curva de ruptura hasta el tiempo de saturación es inadecuada, debido a que el modelo fue desarrollado para representar la curva de ruptura hasta alcanzar una concentración en el efluente menor al 15% de la concentración inicial.

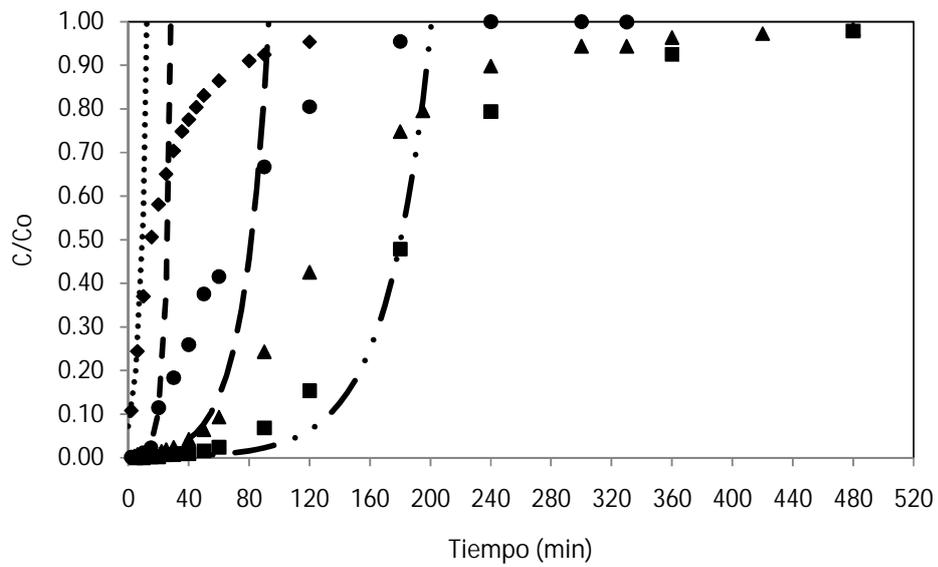


Figura 15. Simulación de las curvas de ruptura mediante el modelo de Adams-Bohart.
 Datos experimentales (mL/min): (■) 1.3, (▲) 2.0, (●) 3.9, (◆) 7.7.
 Datos simulados (mL/min): (— · ·) 1.3, (— →) 2.0, (— - →) 3.9, (·····) 7.7.

TABLA 12

PARÁMETROS DEL MODELO DE ADAMS-BOHART EN LA SIMULACIÓN MATEMÁTICA A DIFERENTES FLUJOS VOLUMÉTRICOS

Flujo volumétrico (ml/min)	Parámetros del modelo		Tiempo de ruptura (min)		% ε
	No (mg/L)	KAB (L/g*min)	Real	Predicho	
1.3	6.02E04	3.80E-05	100	133	33.0
2.0	4.43E04	6.37E-05	65	54	16.9
3.9	2.88E04	2.59E-04	18	19.9	10.5
7.7	2.24E04	2.29E-04	1.76	1.6	9.10

3.2.5.2 Modelo de Thomas.

El modelo de Thomas predice el tiempo de ruptura a un flujo volumétrico alto (7.7mL/min) con un 5.11% de error absoluto, mientras que para flujos menores (1.31, 2 y 3.9 mL/min) el ajuste del modelo es inadecuado, con porcentajes de error mayores al 30% (Figura 16). El modelo de Thomas no considera el fenómeno de dispersión axial dentro de sus suposiciones, lo cual podría causar las grandes discrepancias presentadas a flujos bajos, ya que la dispersión axial resulta ser más significativa a estas condiciones.

En la Tabla 13 se presentan los valores de los parámetros del modelo de Thomas, así como el porcentaje de error para el tiempo de ruptura predicho; como puede observarse los valores de la concentración del soluto máxima en la fase sólida, q_0 , disminuyen de 7.45E02 a 2.44E02 mg/g al disminuir el flujo volumétrico; mientras que los valores de la constante de velocidad, k_{Th} , aumentan de 2.05E-02 a 1.77E-01.

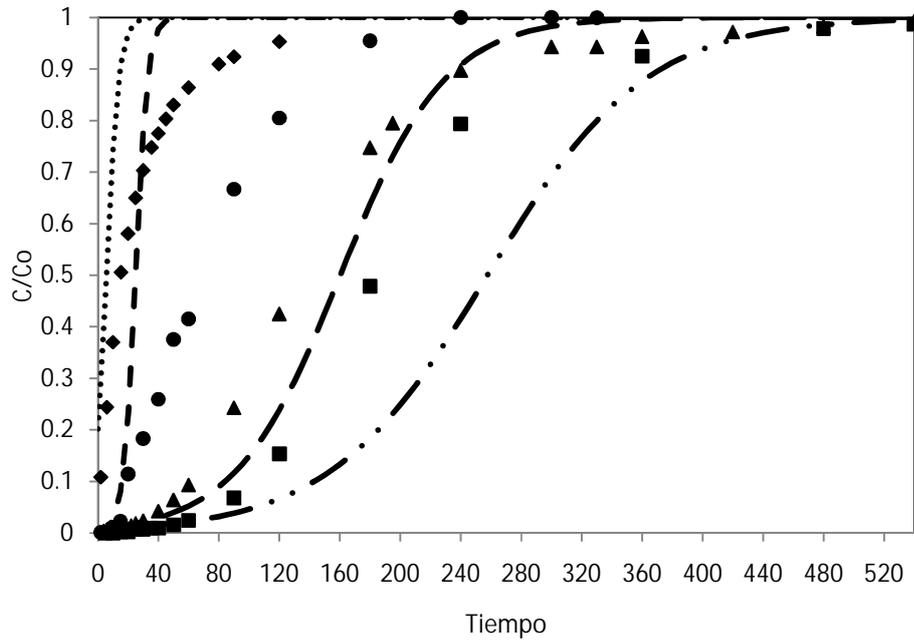


Figura 16. Simulación de las curvas de ruptura mediante el modelo de Thomas. Datos experimentales (mL/min): (■) 1.3, (▲) 2.0, (●) 3.9, (◆) 7.7. Datos simulados (mL/min): (— · —) 1.3, (— —) 2.0, (— — —) 3.9, (.....) 7.7.

TABLA 13

PARÁMETROS DEL MODELO DE THOMAS EN LA SIMULACIÓN MATEMÁTICA A DIFERENTES FLUJOS VOLUMÉTRICOS

Flujo volumétrico (mL/min)	Parámetros del modelo		Tiempo de ruptura (min)		% ε
	q ₀ (mg/g)	K _{Th} (mL/min*mg)	Real	Predicho	
1.3	7.65E+02	2.13E-02	100	145	45.0
2.0	7.54E+02	3.10E-02	65.0	88.0	35.4
3.9	2.94E+02	2.48E-01	18.0	23.7	31.6
7.7	1.81E+02	2.76E-01	1.76	1.67	5.11

3.2.5.3 Modelo de Yoon & Nelson.

El modelo de Yoon & Nelson predice adecuadamente los tiempos de ruptura a flujos volumétricos altos (3.9 y 7.7 mL/min) con porcentajes de error de 7.4 y 15%, respectivamente; mientras que para flujos volumétricos menores (1.3 y 2 mL/min) el modelo muestra un ajuste inadecuado con errores absolutos de 29 y 41%. En la Tabla 14 se muestran los valores de los parámetros del modelo, así como los porcentajes de error en la predicción de los tiempos de ruptura a diferentes flujos volumétricos.

TABLA 14

PARÁMETROS DEL MODELO DE YOON & NELSON EN LA SIMULACIÓN MATEMÁTICA A DIFERENTES FLUJOS VOLUMÉTRICOS

Flujo volumétrico (mL/min)	Parámetros del modelo		Tiempo de ruptura (min)		% ε
	τ_{YN} (min)	K_{YN} (cm ⁻¹)	Real	Predicho	
1.31	2.41E02	2.19E-02	100	141	41
2.01	1.60E02	2.88E-02	65	84.0	29
3.93	3.46E01	1.58E-01	18	20.7	15
7.67	1.06E01	2.44E-01	1.76	1.63	7.4

Los valores para el parámetro τ_{YN} disminuyen de 2.41E02 a 3.46E01 min al aumentar el flujo volumétrico de 1.31 a 3.93 mL/min, respectivamente; mientras que el parámetro cinético k_{YN} , aumenta de 2.19E-02 a 2.44E-01 min^{-1} , respectivamente, para el mismo rango de flujos volumétricos.

En la predicción de la curva de ruptura, el modelo de Yoon & Nelson, no presenta una predicción satisfactoria (Figura 17), mostrando mayor discrepancia para tiempos de operación mayores al tiempo de ruptura y menores al tiempo de saturación, esto puede deberse a que en este rango de tiempo el fenómeno de difusión intrapartícula es más significativo y debido a que el modelo no considera tales fenómenos en sus suposiciones, genera un menor ajuste con los datos experimentales.

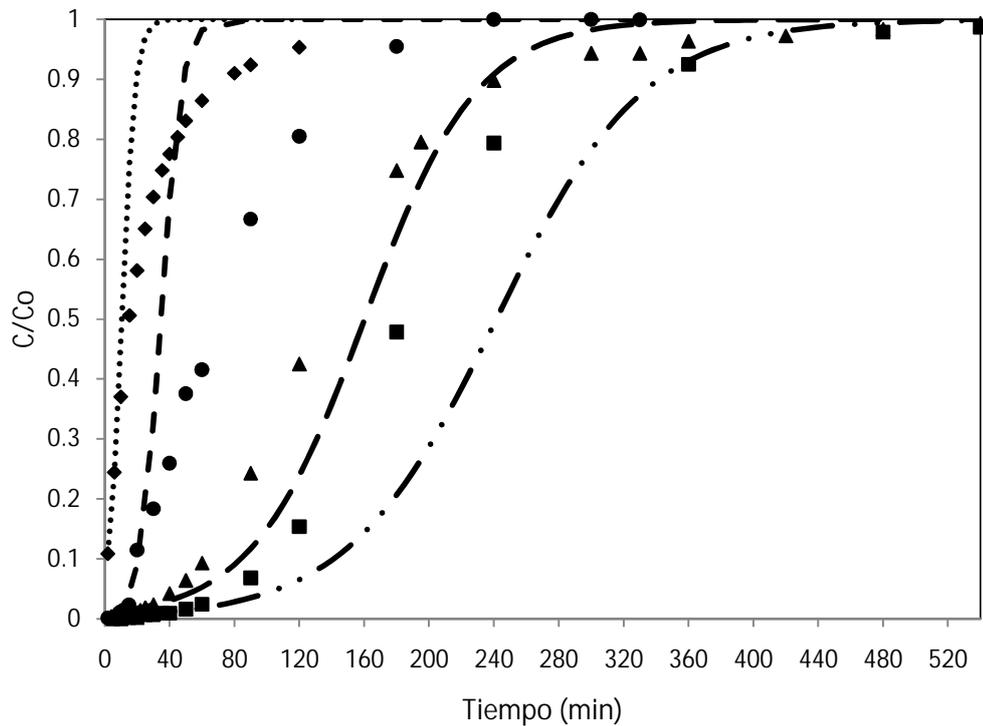


Figura 17. Simulación de las curvas de ruptura mediante el modelo de Yoon & Nelson. Datos experimentales (mL/min): (■) 1.3, (▲) 2.0, (●) 3.9, (◆) 7.7. Datos simulados (mL/min): (— ··) 1.3, (— →) 2.0, (- - →) 3.93, (.....) 7.7.

3.2.5.4 Modelo Matemático Desarrollado.

Como se menciona anteriormente se desarrolló un modelo matemático para la adsorción de ácido ferúlico en una columna empacada mediante XAD-16 considerando dispersión axial, isoterma de Freundlich y difusión de poro en la partícula del adsorbente, entre otras consideraciones. Los resultados obtenidos en la simulación matemática para diferentes flujos volumétricos se muestran en la Figura 18. El modelo matemático desarrollado predice satisfactoriamente la curva de ruptura a diferentes flujos volumétricos. Los

valores del porcentaje de error para los tiempos de ruptura, en todos los casos, fueron menores al 10% (Tabla 15), esto se debe a que el modelo matemático desarrollado incluye la dispersión axial y la difusión intrapartícula representada mediante la difusión de poro como fenómenos significativos en la simulación, además de incluir el modelo de Freundlich para la predicción de la adsorción en el equilibrio, por el contrario, los modelos de Adams-Bohart, Thomas y Yoon & Nelson no consideran estos fenómenos, por lo que la predicción de las curvas de ruptura no fueron adecuadas en todas las condiciones de experimentación estudiadas

El coeficiente de dispersión axial es un parámetro del modelo matemático desarrollado y su valor aumenta de $2.83E-05$ a $2.36E-05$ m^2/s para flujos volumétricos de 1.31 a 7.67 mL/min, respectivamente. El aumento en el coeficiente de dispersión axial indica que el fenómeno de dispersión axial comienza a ser más significativo conforme el flujo volumétrico disminuye, lo anterior está en acuerdo con lo reportado por otros investigadores (Ruthven, 1984). El coeficiente de difusión de poro es un valor independiente del flujo volumétrico pero no así de la temperatura, razón por la cual es un valor constante para las condiciones de experimentación utilizadas en el estudio dinámico.

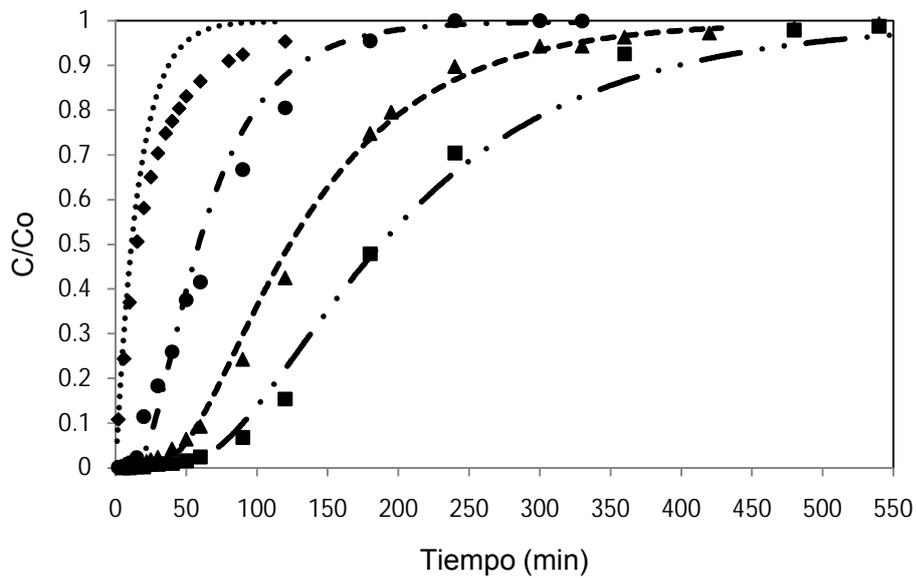


Figura 18. Simulación de las curvas de ruptura mediante el modelo matemático desarrollado. Datos experimentales (mL/min): (■) 1.3, (▲) 2.0, (●) 3.9, (◆) 7.7. Datos simulados (mL/min): (—·) 1.3, (---) 2.0, (—·) 3.9, (····) 7.7.

TABLA 15

PARÁMETROS DEL MODELO MATEMÁTICO DESARROLLADO A DIFERENTES FLUJOS VOLUMÉTRICOS

Flujo volumétrico (mL/min)	Parámetros del modelo		Tiempo de ruptura (min)		% ε
	D_L (m ² /s)	D_p (m ² /s)	Real	Predicho	
1.31	2.83E-06	2.597E-10	100	92.4	7.64
2.01	4.77E-06	2.597E-10	65	60.2	7.42
3.93	1.05E-05	2.597E-10	18	19.5	8.33
7.67	2.36E-05	2.597E-10	1.76	1.86	5.68

Aunque el modelo matemático desarrollado predice de una manera adecuada las curvas de ruptura, para el flujo volumétrico de 7.7mL/min, presenta una mayor discrepancia con los datos experimentales. Este efecto puede deberse a que a flujos volumétricos altos el fenómeno de dispersión axial no es tan significativo, esto se puede observar en la Figura 19, en donde se realizó una simulación matemática mediante el modelo desarrollado pero sin incluir la dispersión axial obteniendo mejor concordancia entre los datos simulados y los experimentales.

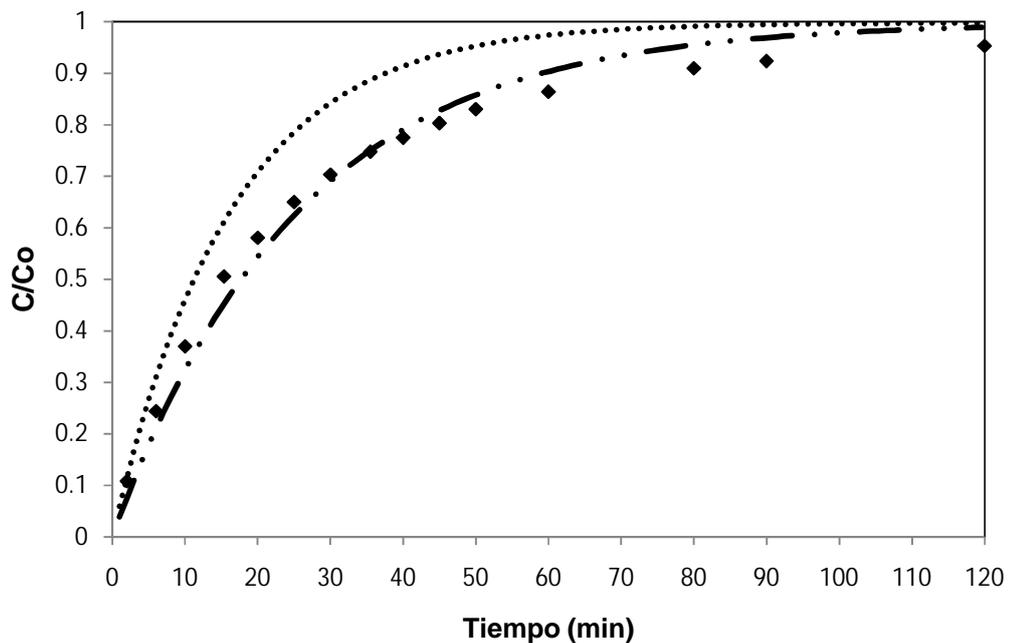


Figura 19. Simulación de la curva de ruptura a una velocidad flujo volumétrico de 7.7 mL/min. Modelo matemático desarrollado: (.....) Con dispersión axial y (— · ·) sin incluir la dispersión axial. (◆) Datos experimentales.

CAPÍTULO 4

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

El estudio del proceso de adsorción de ácido ferúlico mediante Amberlita XAD-16 en un sistema por lotes y en columna empacada fue llevado a cabo. Se estudió el efecto del pH en la cinética de adsorción, encontrándose que a valores de pH de 2 y 3, el AF removido alcanzó un valor máximo de 90% para la experimentación con control y sin control de pH. El pH óptimo para la adsorción de AF mediante XAD-16 en un sistema por lotes es de 3, debido a que se alcanza el mayor porcentaje de AF removido y a que el pH se mantiene constante durante el periodo de experimentación resultado de la no disociación del AF, lo cual beneficia el proceso de adsorción. A valores de pH superiores a 3 el AF removido disminuye hasta llegar a un 10% para los experimentos realizados sin control de pH y 21% para las pruebas experimentales con control de pH. La disminución en la capacidad de adsorción de la XAD-16 es resultado de la ionización del ión carboxilo ($pK_{a1}=4.56$) presente en la estructura del AF, lo que produce una repulsión en los enlaces $\pi-\pi$ del adsorbente. La adsorción de AF en el sistema por lotes se produce de manera rápida, alcanzándose la capacidad máxima de adsorción de 134mg/g, alrededor de los 60 minutos de operación. El modelo de Pseudo II orden es el que mejor se ajusta a los datos

experimentales del estudio cinético con un 0.44% de error absoluto y un coeficiente de determinación de 0.992.

El efecto de la cantidad de adsorbente en el estudio de equilibrio fue evaluado, y se encontró que la masa de adsorbente óptima es de 0.625g obteniéndose el mayor porcentaje de AF removido, (90%). Esto es debido a que al aumentar la cantidad de adsorbente se promueve el aumento de los sitios activos para la adsorción debido a que la concentración de AF fue constante en todos los experimentos. El modelo de Freundlich es el que mejor reproduce el equilibrio de la adsorción de AF en un sistema por lotes para la temperatura de 40°C, con 1.20% de error absoluto.

En el estudio dinámico, se evaluaron los tiempos de ruptura y la eficiencia en la utilización de la cama a diferentes flujos volumétricos, encontrándose que al disminuir el flujo volumétrico de 7.7 a 1.3 mL/min el tiempo de ruptura se incrementa de 0.76 a 100 minutos (139 veces) y la eficiencia del sistema aumenta de 4.54 a 7.58 (17 veces más), este comportamiento se debe al mayor tiempo de contacto entre el adsorbente y el adsorbato que se logra a flujos volumétricos bajos.

Los modelos Adams-Bohart, Thomas, Yoon & Nelson y el modelo matemático desarrollado fueron utilizados para la simulación de las curvas de ruptura a diferentes flujos volumétricos. Los tres primeros modelos presentaron porcentajes menores del 10% en la predicción del tiempo de ruptura para un flujo volumétrico alto de 7.7mL/min, mientras que para flujos bajos (1.3, 2 y 3.9

mL/min) el porcentaje de error es mayor al 10%. Sin embargo, en la predicción de la curva de ruptura hasta el tiempo de saturación, los modelos no mostraron un ajuste adecuado. Por otra parte el modelo matemático desarrollado mostró porcentajes de error, en la predicción del tiempo de ruptura, menores al 10% para los flujos volumétricos utilizados. Además mostró un ajuste adecuado en simulación de las curvas de ruptura hasta el tiempo de saturación. Esto se debe a que el modelo matemático desarrollado incluye los fenómenos de dispersión axial y difusión de poro, además de una isoterma de Freundlich para representar el equilibrio de adsorción; mientras que los modelos de Adams-Bohart, Thomas y Yoon & Nelson desprecian tales fenómenos en sus suposiciones resultando en una mayor discrepancia con los datos experimentales.

BIBLIOGRAFÍA

1. Couteau, D., Mathaly, P. Fixed-bed purification of ferulic acid from sugar-beet pulp using activated carbon: Optimization studies. *Bioresource Technology* 60, 17-25 (1998).
2. Crittenden, B., Thomas, W.J. Adsorption technology & design. Elsevier Science & Technology Books, U.S.A. (1998).
3. Figueira, M.M., Volesky, B. Biosorption column performance with a metal mixture. *Environmental Science & Technology* 34, 4320-4326 (2000).
4. Geankoplis, C.J. Procesos de transporte y operaciones unitarias. Compañía Editorial Continental, México (1998).
5. Gupta, S., Babu, B.V. Modeling and simulation of fixed bed adsorption column: Effect of operating Variables. *Journal on Engineering & Technology* 1, 60-66 (2005).
6. Ho, Y.S. Review of second order models for adsorption systems. *Journal of Hazardous Materials B136*, 681-689 (2006).
7. Imai, Y., Ogawa, T., Tsurumi, C., Kitagawa, M., Tanaka, H. Food additive and use thereof. United States Patent No. 5,514,398 (1996).
8. Kondo, Y., Suzuki, S., Kuboyama, M. Method for producing ferulyl stanol derivatives. United States Patent No. 4897224 (1990).
9. Kwok, K.C., Ou, S. Review. Ferulic acid: pharmaceutical functions, preparation and applications in foods. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 84, 1261-1269 (2004)
10. Lesage-Meessen, L., Delattre, M., Haon, M., Asther, M. Methods for bioconversion of ferulic acid to vanillic acid or vanillin and for the bioconversion of vanillic acid to vanillin using filamentous fungi. United States Patent No. 5,866,380 (1999).

11. Levenspiel, O. Ingeniería de las reacciones químicas, 2da. Edición, Editorial Reverté, México (1987).
12. Leveque, R.J. Finite differences methods for ordinary and partial differential equations: steady-state and time-dependent problems. Society for Industrial and Applied Mathematics, U.S.A (2007).
13. Malkoc, E., Nuhoglu, Y. Removal of Ni(II) ions from aqueous solutions using waste of tea factory: Adsorption on a fixed-bed column. Journal of Hazardous Materials B135, 328-336 (2006).
14. Maji, S.K., Pal, A., Pal, T., Adak, A. Modeling and fixed bed column adsorption of As(III) on laterite soil. Separation and Purification Technology 56, 284-290 (2007).
15. Perry, R.H. Chemical Engineer's Handbook. 7th. Edition, McGraw-Hill, U.S.A (1997).
16. Quintelas, C., Fernandes, B., Castro, J., Figueiredo, H., Tavares, T. Biosorption of Cr(VI) by a Bacillus coagulans biofilm supported on granular activated carbon (GAC). Chemical Engineering Journal 136, 195-203 (2008).
17. Redlich, O., Peterson, D.L. A useful adsorption isotherm. Journal of Physical Chemistry 63 (6), 1024-1024 (1959).
18. Ruthven, D.M. Principles of adsorption and adsorption processes. John Wiley & Sons, U.S.A (1984).
19. Sandoval, R.S. Recuperación de ácido ferúlico de los efluentes de la industria de la tortilla por medio de proceso de adsorción. Tesis de Licenciatura de Ingeniero Químico, Universidad Autónoma de Nuevo León (2006).
20. Schnittger, S.F., Declercq, L. Antimicrobial cosmetic compositions. United States Patent No. 6,114,377 (2000).
21. Shridar, P. Modeling of affinity separation by batch and fixed bed adsorption a comparative study. Chemical Engineering Technology 19, 357-363 (1996).

22. Sotelo, J.L., Ovejero, G., Delgado, J.A., Martínez, I. Eliminación de compuestos organoclorados para potabilización de aguas mediante un proceso de adsorción-regeneración en carbón activado. Memorias del Instituto de Catálisis y Petroleoquímica del Consejo Superior de Investigaciones Científicas, España (2001).
23. Swan, E., Urquhart, A.R. Adsorption equations. *Journal of Physical Chemistry* 31(2), 251-276 (1927).
24. Valladares, A.G. Recuperación de ácido ferúlico de subproductos y desechos de la industria de la tortilla. Tesis de Maestría en Ciencias con Orientación en Procesos Sustentables, Universidad Autónoma de Nuevo León (2006).
25. Volesky, B. Sorption & biosorption. National Library of Canada Cataloguing-in-Publications, Canada (2003).
26. Yang, T.R., Li, Z. Concentration profile for linear driving force model for diffusion in a particle. *American Institute of Chemical Engineers* 45(1), 196-200 (1999).

APÉNDICE

Curva Estándar para la Determinación de Ácido Ferúlico

Para relacionar la absorbancia con el valor de concentración, fue necesario realizar una curva estándar con 5 patrones de concentraciones en el rango de 0.1 a 1.0 g/L (Figura 18).

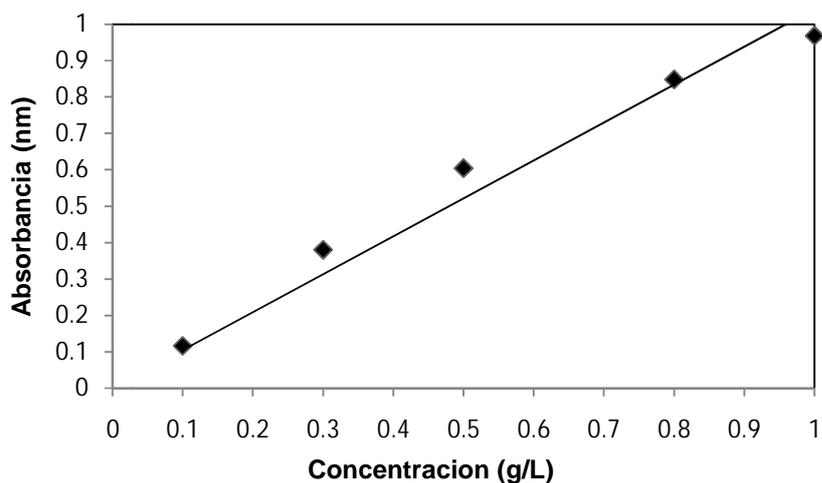


Figura 18. Curva estándar para la determinación de AF.

El ajuste de los datos experimentales fue realizado mediante regresión lineal, el coeficiente de correlación obtenido fue de 0.964 lo que significa que los datos se ajustan satisfactoriamente a una ecuación lineal.

$$\text{Concentración } \left(\frac{g}{L}\right) = \text{Abs}(nm)/1.0422$$

RESUMEN AUTOBIOGRAFICO

Nancy Elizabeth Dávila Guzmán

Candidato para el Grado de

Maestro en Ciencias con Orientación en Procesos Sustentables

Tesis: MODELO MATEMÁTICO PARA LA ADSORCIÓN DE ÁCIDO FERÚLICO
EN UNA COLUMNA EMPACADA

Campo de Estudio: Procesos Sustentables

Biografía:

Datos Personales: Nacida en Guadalupe, Nuevo León, el 13 de Enero de 1984,
hija de Domingo Dávila Cisneros y Ma. Margarita Guzmán Rosales.

Educación: Egresada de la Universidad Autónoma de Nuevo León, grado
obtenido Ingeniero Químico en el 2006.