

INFLUENCIA DEL TAMAÑO
DE PARTICULA ADSORBENTE
EN LA CINETICA DE ADSORCION
EN CARBON ACTIVADO*

JOSE B. CONTRERAS PEREZ**
RAFAEL DE LOS SANTOS ORTIZ
ANDRES L. ARAUJO
RAMON E. FERNANDEZ

Resumen:

Experimentos cinéticos en baño fueron llevados a cabo para la piridina, P. Nitrofenol, Fenol y Anilina usando carbón activado tipo "Dargo" de diferentes tamaños de partícula. Una fuerte dependencia de los coeficientes de difusión medios D_s con respecto al tamaño de partícula fue observado. El P. Nitrofenol y el fenol tuvieron óptima rapidez a 1.70mm, mientras que la Piridina y el Fenol lo tuvieron para 2.00mm.

Palabras claves: *Carbón activado, cinética, adsorción, absorbente, coeficiente de difusión.*

* Parte de una investigación financiada por el DIPC-INTEC.

** Fac. de Ciencias y Humanidades, INTEC.

Introducción

La rapidez con que una sustancia puede ser eliminada de una solución acuosa tiene particular importancia en la industria y en las plantas de tratamiento de aguas residuales, pues su conocimiento permite optimizar el tiempo máximo de contacto de la solución con el filtro o tomar decisiones como la entrada de otras columnas de adsorción al proceso.

En la presente investigación se estudiaron los comportamientos de cuatro de las más comunes sustancias contaminantes presentes en aguas con residuos de combustibles y en aguas de la industria alimenticia.

El coeficiente de difusividad medio, por ser uno de los parámetros que mejor refleja el comportamiento de la Cinética de Adsorción se determinó en cada caso.

Teoría

La Cinética de Adsorción tanto de partículas sólidas como gaseosas en la superficie o poros de una fase es gobernada por la segunda ley de Fick¹ que puede ser escrita como sigue:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \bar{D}s \left[\frac{\partial^2 q}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q}{\partial r} \right]$$

En la cual q es la concentración en la fase sólida, t el tiempo Ds el coeficiente de difusión y r las coordenadas axiales.

Hand, Crittenden y Thacker² asumiendo un modelo de difusión en superficie homogénea propusieron un modelo que permite el cálculo de coeficientes de difusión para sistemas cuyas isothermas son adecuadamente descritos por la ecuación de Freundlich.

Sin embargo, cuando se considera la difusión en el grano de adsorbente con porosidad no uniforme, se hace necesario el uso de modelos que tengan esta circunstancia en cuenta, dado que la Ley de Fick en su forma simple puede resultar inadecuada.³

Los modelos de muchos procesos de adsorción usualmente resultan ser un sistema acoplado de ecuaciones diferenciales parciales que involucran variables de tiempo y espacio. Muchos modelos asumen que el

perfil de concentración en el interior de la partícula adopta forma parabólica durante todo el tiempo del proceso.⁴

Sustancias como el Fenol han sido objeto de numerosos estudios en su aspecto cinético, no sólo el proceso de adsorción sino también el de desorción que es el proceso mediante el cual la sustancia adsorbida es separada del adsorbente. Van Deventer y Camby⁵ desarrollaron un modelo de regeneración térmica de carbón activado en lecho fluidizado.

El comportamiento cinético de la elución como el oro y la plata tiene trascendental importancia en metalurgia dado el uso cada vez más frecuente del carbón activado en los procesos de extracción de oro y plata. Adams⁶ desarrolló un modelo cinético para la elución de aurocianuro del carbón activado.

En general los procesos de adsorción ocurren en varios pasos físicos y químicos⁷ que son:

1. Transferencia de masa en el filme externo formado entre el adsorbato y la partícula adsorbente.
2. Transferencia de masa al interior de la partícula a través de porodifusión.
3. Adsorción en la superficie del adsorbente y generación de calor de adsorción.
4. Reacción en la superficie y generación de calor de reacción.
5. Adsorción de los productos de reacción.
6. Conducción de calor en la partícula adsorbente.
7. Transferencia de calor en el filme externo.

La porodifusión como modelo dominante fue asumida por Summers y Roberts⁸ para sustentar el modelo que propusieron para describir el transporte intrapartícula. Un modelo similar fué propuesto previamente por Vermeulen, Klein y Hiester.⁹

La influencia del PH en la cinética de adsorción ha sido estudiada por Contreras,¹⁰ mientras que Keener y Zhou¹¹ estudiaron los efectos producidos por la humedad relativa en la adsorción en carbón activado.

Los efectos del tamaño de la partícula en la cinética de adsorción fueron estudiados por Srinivasan et. al.,¹² al igual que por Graese, Snoeyink y Lee.¹³

Materiales y métodos

En los experimentos fueron empleadas concentraciones iniciales de 1.0mmol/l de P-Nitrofenol, Fenol, Anilina y Piridina. Como adsorbente sirvió un carbón activado del tipo "Dargo" de 0.25, 0.85, 1.70 y 2.00mm de diámetro de partícula. El carbón fue tratado previamente con una solución al 10% de HCL para eliminar impurezas orgánicas, cocido dos veces durante 20 minutos y posteriormente lavado con agua destilada hasta pH neutral. El carbón fue secado a 125°C durante 24 horas y luego colocado en un desecador.

El sistema empleado para los experimentos consiste en una estructura cíclica de tubos de vidrio en la cual se encuentra una celda de acero inoxidable en cuyo cilindro interior se colocaron 3.0 gramos de carbón. El cilindro fue llenado bajo agua para evitar las burbujas de aire y luego empacado, colocándose en ambos extremos del cilindro una capa de lana de vidrio. Al extremo de la celda fue colocado un termómetro para el control de la temperatura que fue ajustada a $25^{\circ} \text{C} \pm 0.2$.

La solución es bombeada desde un recipiente termostato y luego de atravesar la celda retorna al recipiente donde son tomadas las muestras según un horario preestablecido. El sistema cíclico de baño antes descrito fue utilizado anteriormente en otros experimentos.¹⁰

El pH de las soluciones fue mantenido constante mediante el uso de soluciones reguladoras. Las concentraciones de las soluciones fueron determinadas en un espectrofotómetro UV-Vis SHIMADZU 265.

La caída de las concentraciones fue representada en un gráfico concentración reducida (c/c_0) Vs Tiempo (t) en minutos.

Los coeficientes de difusión fueron calculados según el modelo de HAND, CRITTENDEN y THACKER.²

Resultados y discusión

En el cuadro I se observan los valores del coeficiente de difusión $D_s(\text{cm}^2/\text{seg})$ obtenidos para la anilina piridina, P-Nitrofenol y Fenol según el diámetro de partícula utilizado.

CUADRO N° 1

Valores del Coeficiente de Difusión Medio \bar{D}_s en Cm²/seg.
según el tamaño de partícula de carbón activado
para los diferentes Adsorbatos

ADSORBATO	DIAMETRO DE PARTICULA ADSORBENTE			
	0.25mm	0.85mm	1.70mm	2.00mm
ANILINA	4.43X10 ⁻¹⁰	1.12X10 ⁻⁹	3.35X10 ⁻⁹	3.79X10 ⁻⁹
PIRIDINA	3.10X10 ⁻⁹	4.73X10 ⁻⁹	1.12X10 ⁻⁸	1.70X10 ⁻⁸
P-NITROFENOL	2.17X10 ⁻⁹	5.83X10 ⁻⁹	1.70X10 ⁻⁸	1.27X10 ⁻⁸
FENOL	1.62X10 ⁻⁹	4.27X10 ⁻⁹	1.12X10 ⁻⁸	9.84X10 ⁻⁹

La anilina presentó valores ascendentes desde 4.43x10⁻¹⁰ Cm²/seg para el diámetro de partícula menor de 0.25mm hasta 3.79x10⁻¹⁰ Cm/seg para 2.00mm, mientras que los valores de piridina ascendieron desde 3.10x10 hasta 1.70x10 en el mismo rango de tamaño de partícula adsorbente. Esta tendencia indica que para esos dos adsorbatos, a mayor tamaño de partícula mayor coeficiente de difusión.

Por su parte, tanto el P-Nitrofenol como el Fenol presentan un máximo en sus coeficientes de difusión para el tamaño de partícula adsorbente de 1.70mm.

En el caso del P-Nitrofenol y el Fenol, es evidente que el tamaño de partícula óptimo para su rápida difusión en el carbón utilizado es 1.7mm, mientras que para la anilina y piridina es 2.0mm.

Al comparar los valores de D_s de las diferentes sustancias para un mismo tamaño de partícula, con la piridina y el P-Nitrofenol se caracterizan por ser los de más rápida adsorción, seguidos del fenol y en último término la anilina.

FIGURA 1

Representación gráfica de los Coeficientes de Difusión (Ds)
Vs. Diámetro de Partícula de Carbón Activado
para el P-Nitrofenol

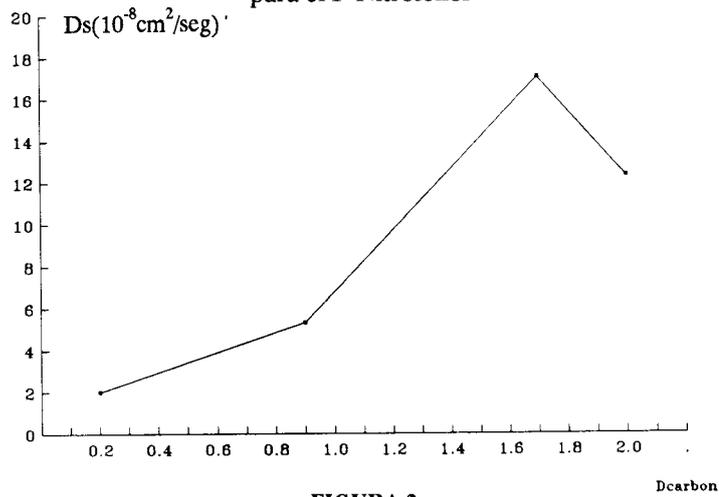
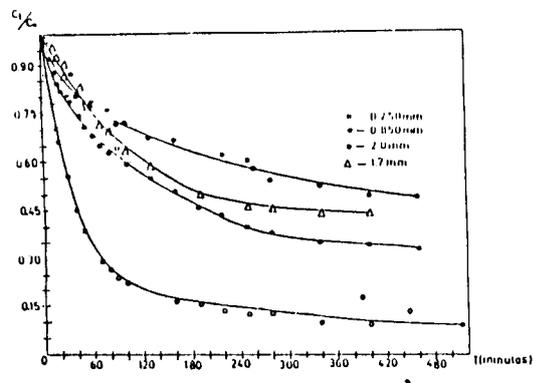


FIGURA 2

Curvas de Cinética de Adsorción del Paranitrofenol
en Carbón Activado de diferentes tamaños de partícula



Así pues, para los diámetros 0.25mm y 2.0mm el orden de rapidez es Piridina P-Nitrofenol Fenol Anilina, mientras que para 0.85mm el orden es P-Nitrofenol Piridina Anilina. En el caso de 1.7mm el

P-Nitrofenol es el de mayor coeficiente, presentando la Piridina y el Fenol iguales valores, seguidos de Anilina con el valor más pequeño.

El hecho de que la anilina ocupe el último lugar parece estar relacionado con los enlaces Nitrógeno-Hidrógeno (N-H) de ésta, que es una amina primaria. Estos enlaces son menos polares que los enlaces Nitrógeno-Oxígeno (N-O); Oxígeno-Hidrógeno (O-H) del P-Nitrofenol y el Fenol y que el enlace Carbono-Nitrógeno (C-N) de la Piridina. Esa diferencia de polaridad es consecuencia de las electronegatividades de Pauling de los elementos unidos mediante dichos enlaces.

Conclusión

La cinética de adsorción de los adsorbentes investigados mostró una fuerte dependencia del tamaño de partícula adsorbente, resultando los tamaños de 1.7mm y 2.0mm, los de mayor rapidez de adsorción. El P-Nitrofenol y el Fenol logran sus mayores niveles de rapidez de adsorción a 1.7mm en contraposición a la Piridina y anilina, que logran sus máximos valores para 2.0mm. El P-Nitrofenol y la Piridina resultaron ser los de mayor valor de D_s para un mismo tamaño de partícula. La polaridad de los enlaces de los grupos sustituyentes del anillo juega un rol de importancia en la rapidez con que las sustancias fueron adsorbidas.

LITERATURA CITADA

1. Madey R.; P.N. Photinos; D. Rothstein; R.J. Forsythe, J.C. Huang. "Adsorption interference in Mixtures of Adsorbate Gases Flowing through Activated Carbon adsorber Beds". *Langmuir* 2 No.2 (1986) 173-178.
2. Hand, D.W.; J.C. Crittenden; W.E. Thacker "Batch Reactor Solutions To The Homogeneous Surface Diffusion Model". *Journal of Environmental Engineering* 109 No.1 (1983) 82-100.
3. Aharoni, C. "Adsorption by Nonhomogeneous Porous Solids-Effect of adsorption Energy Gradient on Surface Flow". *AICHE Journal* 33 No. 2 (1987) 303-306.
4. Do D.D.; R.C. Rice. "Validity of the Parabolic Profile Assumption in Adsorption Studies". *AICHE Journal* 32 No.1 (1986) 149-154.
5. Van Deventer, J.S.J., B.S. Camby. "Kinetics of the Thermal regeneration of spent activated Carbon in a fluidized Bed". *Thermochimics Acta* 136 (1988) 179-183.
6. Adams, M.D. "Kinetics of elution of gold from activated Carbon by Zadra Method". *Trans Institution Of Mining and Metallurgy* 99 (1990) C71-C79.

7. Gail, E.; W. Kast. "Kinetics of Sulphur dioxide Sorption by Single Pellets of activated Carbon". **Chemical Engineering Science** **45** No.2 (1990) 403-409.
8. Scott Summers R.; P.V. Roberts. "Simulation of Dissolved Organic Carbon Removal in Activated Carbon Beds". **Journal of Environmental Engineering** **110** No.1 (1984) 73-92.
9. Vermeulen T.; G. Klein; N.K. Hieste R. "Adsorption and Ion-Exchange". **Chemical Engineer's Handbook** McGraw Hill Book Co. Inc, New York, N.Y. 1973.
10. Contreras Pérez, J.B. "Influencia del PH en la Adsorción de electrolitos debiles en Carbón Activado". **Ciencia y Sociedad XVI** No.3 (1989) 209-218.
11. Keener, T.C.; D. Zhou. "Prediction of Activated Carbon Adsorption Performance Under High Relative Humidity Conditions". **Environmental Proffress** **9** No.1 (1990) 40-46.
12. Srinivasan, M.P.; J.M. Smith; B.J. McCoy. "Supercritical Fluid Desorption From Activated Carbon". **Chemical Engineering Science** **45**, No.7 (1990) 1885-1895.
13. Graese, S.L.; V.L. Snoeyink; R.G. Lee. "Granular Activated Carbon Filter Adsorber Systems". **Journal of American Water Works Association** **79**, No.12 (1987) 64-74.