

00577⁵
24



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

ESTUDIO DE LA ADSORCION DE FENOL EN
COLUMNAS EMPACADAS CON RESINA XAD-2

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRIA EN CIENCIAS QUIMICAS
(QUIMICA ANALITICA)
P R E S E N T A
Q. EMMA LILIA IBARRA MONTAÑO

ASESORA: DRA. LUZ ELENA VERA AVILA

262853



MEXICO, D. F.

JUNIO 1998

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO

Presidente Dr. Armando Manjarrez Moreno

Primer Vocal: Dr. Germán Buitrón Méndez

Secretario: M. en C. Santiago Capella Vizcaino

Primer suplente: M. en C. Francisco Rojo Callejas


Segundo suplente: Dr. Antonio Valiente Barderas

Lugar donde se desarrolló el tema:

Laboratorio de Cromatografía de Líquidos del Departamento de Química Analítica, Facultad de Química, UNAM.


Asesor del tema:

Dra. Luz Elena Vera Avila



Sustentante:

Q. Emma Lilia Ibarra Montaña



AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mi gratitud a DGAPA por la beca que me otorgó para la realización de estudios de Maestría.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) el apoyo financiero bajo el proyecto 1015-PA, para la realización del presente trabajo.

La presentación del trabajo en el XII Congreso de la Asociación Mexicana de Química Analítica se realizó gracias al apoyo de PADEP-UNAM para la Maestría en Química Analítica.

Las resinas utilizadas se obtuvieron gracias al Ing. Enrique Lemus de Rohm and Haas de México quien amablemente las proporcionó.

A la Facultad de Estudios Superiores Cuatitlán, Sección Química Analítica, por apoyarme en la realización de estudios de Maestría.

Mi más sincero y profundo agradecimiento a la Dra. Luz Elena Vera, quien ha dejado a mi persona múltiples enseñanzas académicas y profesionales a lo largo de la realización del presente trabajo; asimismo agradezco su enorme y valiosa dirección a esta tesis, ya que sin sus acertados consejos y aportaciones dudo que hubiese sido posible todo esto.

Agradezco a todas aquellas personas que con actitudes y palabras han forjado ideas útiles para mí, en particular y de forma especial se encuentra M. en C. Rosario Covarrubias (Chayo), indiscutible y excepcional amiga que me ha brindado la oportunidad de conocerla, dejando enseñanzas y alegrías que me han servido bastante, a ella también con sincero afecto, le dedico este trabajo.

A los sinodales que se tomaron la molestia de leer y hacer observaciones valiosas a esta tesis, les expreso mi gratitud.

Hago patente mi agradecimiento a todos mis compañeros del laboratorio de Cromatografía de Líquidos 115: Chayo y su talento gastronómico, delicioso amigo; José Luisote y sus enormes consejos, gracias por ser un gran cuate; José Luisito y sus inquietudes, eres especial amigo; Ara y sus aventuras, eres divertidísima y Edgar un buen amigo. Siempre recordare los momentos gratos que pasamos juntos y su apoyo que nunca me negaron.

A mis amigos de Rios de Agua Viva, por buscar siempre la libertad.

A mis compañeros y amigos de la Maestría: Tere, Mayte, Raúl, Lulú, Adriana, Alberto, Lore, Esther, Juanito, Margarita, Cristina, Alfredo, Sandra y Juan Ramón, por ser como son.

A mis super amigas de siempre: Judith, Angélica, Oli, Carmen y Alicia gracias por su amistad.

A mis amigos latositos: Eduardo, Rodrigo y Luz Ma por ser divertidísimos.

A la Sra. Malena Cruz y Profesor René Miranda que de alguna manera apoyaron a la realización de estos estudios.

A mis Profesores.

A mis alumnos.

DEDICATORIAS

Todo tiene su tiempo ,
y todo lo que se quiere
debajo del cielo tiene su hora.
Eclesiástes 3:1

Dios:

Amo tu grandeza y te agradezco todo lo que has hecho, todo lo que haces y todo lo que haras. Gracias por tu amor y fidelidad.

A mis padres:

Graciela Montaña y Fru. Ibarra, a quienes debo mucho de lo que soy dedico este trabajo con mucha admiración y respeto. Gracias por el enorme apoyo, los quiero.

A mis hermanos:

Egda, Oli y Carlos por todo lo que hemos compartido, por sus palabras de aliento, cariño y amor que nos ha mantenido juntos.

A mis tios:

Emiliano, María y Jorge.

A la UNAM:

Por lo grande que es y por lo grande que será.
Por cada una de las oportunidades que esta Institución me ha brindado.
Gracias.

CONTENIDO.

RESUMEN.	1
ABSTRACT.	2
INTRODUCCION.	3
OBJETIVO GENERAL.	6
OBJETIVOS ESPECIFICOS.	6
HIPOTESIS DE TRABAJO	7
CAPITULO 1. GENERALIDADES Y ANTECEDENTES.	8
1.1. Adsorción: Fuerzas de interacción.	8
1.2. Modelos de equilibrio.	11
1.3. Cinética de adsorción.	19
1.4 Adsorción en columna.	25
1.5 Análisis de ZTM.	30
1.6 Parámetros cinéticos y de equilibrio en adsorción.	31
1.7 Regeneración.	34
1.8 Resinas XAD.	35
1.9 Características físicas de las resinas empleadas en este trabajo.	37
1.10 EFS en las resinas Amberlite® XAD-2 y XAD-4.	41

CAPITULO 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL.	43
2.1 Reactivos.	44
2.2 Condiciones cromatográficas para el análisis de las muestras obtenidas en los estudios de adsorción y desorción.	45
2.3 Preparación y acondicionamiento de la resina.	47
2.4 Arreglo instrumental para los estudios de adsorción y desorción.	49
2.5 Estudio del proceso de adsorción en las diferentes resinas.	52
2.6 Estudio del proceso de desorción en las diferentes resinas.	56
CAPITULO 3. PRESENTACION Y ANALISIS DE RESULTADOS.	60
3.1 Resultados en la resina Amborsorb 563.	60
3.2 Resultados en la resina XAD-7.	64
3.3 Resultados en la resina XAD-2.	68
3.3.1 Análisis de las curvas de ruptura obtenidas en la resina XAD-2.	68
3.3.2 Análisis de los datos de desorción.	73
3.3.3 Reproducibilidad de los frentes de ruptura.	73
3.3.4 Efecto de la velocidad de flujo de la disolución sobre la adsorción.	75
3.3.5 Efecto de la concentración de la disolución sobre la adsorción.	84
3.3.6 Efecto de la altura de lecho sobre la adsorción.	98
3.3.7 Efecto de la presencia de otros solutos sobre la adsorción.	107
3.3.8 Desorción con metanol.	115

INDICE DE FIGURAS.

Figura 1. Isoterma de adsorción del componente I.....	11
Figura 2. Tres tipos de relaciones entre la concentración de un soluto en el estado adsorbido, q_e , y en disolución C_e	15
Figura 3. Representación gráfica de modelos de isoterma.....	17
Figura 4. Evaluación gráfica de las constantes de una isoterma.	18
Figura 5. Lecho de adsorción.....	25
Figura 6. Frente de migración o Curva de ruptura.....	28
Figura 7. La geometría de un frente estequiométrico se emplea para analizar los frentes reales.....	31
Figura 8. Curva de desorción.....	35
Figura 9. Estructura entrecruzada de polimetacrilato.....	39
Figura 10. Estructura entrecruzada de poliestireno.....	40
Figura 11. Arreglo instrumental para el estudio adsorción-desorción.....	49
Figura 12. Frente de migración.....	51
Figura 13. Curva de desorción de fenol de la resina XAD-2.....	52
Figura 14. Curva de ruptura para fenol 10 mg/L, pH =2.0 (Flujo 2.15 mL/min = 14.32 VL/h), UN VL = 9.0 mL.....	65
Figura 15. Curva de ruptura para fenol 5 mg/L, pH=2 (Flujo 0.57 mL/min = 3.8 VL/h), UN VL = 9.0 mL.....	66
Figura 16. Curva de ruptura para 4-cloro fenol 10 mg/L, pH=2 (Flujo 9.85 mL/min = 65.66 VL/h), UN VL = 9.0 mL.....	67
Figura 17. Volumen y tiempo de fuga.....	69
Figura 18. Análisis de un frente real.....	71
Figura 19. Reproducibilidad. Fenol 10 mg/L, UN VL 7.95 mL y 3.01 VL/h. El orden en el que se desarrollaron los experimentos es el siguiente: \blacklozenge , \blacksquare , \blacktriangle	74
Figura 20. Frentes de migración del fenol en la columna de resina XAD-2. (Concentración 5 mg/L).....	75
Figura 21. Frentes de migración del fenol en la columna de resina XAD-2. (Concentración 10 mg/L).....	76

Figura 22. Frentes de migración del fenol en la columna de resina XAD-2. (Concentración 20 mg/L).....	76
Figura 23. Frentes de migración del fenol en la columna de resina XAD-2. (Concentración 60 mg/L).....	77
Figura 24. q' en función del flujo promedio de la disolución.....	78
Figura 25. LUB/L vs flujo para una concentración de 10 ppm.....	80
Figura 26. q_e en función del flujo promedio de la disolución.....	84
Figura 27. Análisis frontal de fenol en la columna de resina XAD-2, (3.01 VL/h).....	85
Figura 28. Análisis frontal de fenol en la columna de resina XAD-2, (6.03 VL/h).....	85
Figura 29. Análisis frontal de fenol en la columna de resina XAD-2, (18.86 VL/h).....	86
Figura 30. Isoterma de adsorción.....	89
Figura 31. Ajuste al modelo de Freundlich.....	89
Figura 32. Ajuste al modelo Langmuir.....	90
Figura 33. Isoterma Freundlich. (3.01 VL/h).....	92
Figura 34. Isoterma Langmuir. (3.01 VL/h).....	92
Figura 35. Isoterma Freundlich. (6.03 y 18.86 VL/h).....	93
Figura 36. Isoterma Langmuir. (6.03 y 18.86 VL/h).....	93
Figura 37. Variación de q' en función de C_e	94
Figura 38. Variación de LUB/L en función de la concentración del influente.....	95
Figura 39. LUB/L en función de C_o/q_e	97
Figura 40. Frentes de migración de fenol a diferentes tamaños de lecho. (3.01 VL/h).....	98
Figura 41. q' en función de C_o , para diferentes tamaños de lecho. (3.01 VL/h).....	102
Figura 42. q_e en función de C_o , para diferentes tamaños de lecho. (3.01 VL/h).....	102
Figura 43. LUB/L en función de C_o , para diferentes tamaños de lecho. (3.01 VL/h).....	103
Figura 44.a Frente de migración de fenol 5 ppm en la columna de resina XAD-2. (6.03 VL/h).....	107
Figura 45. Variación de q' para fenol solo y en presencia de otros solutos.....	110
Figura 46. Variación de q_e para fenol solo y en presencia de otros solutos.....	110
Figura 47. Variación de LUB/L para fenol solo y en presencia de otros solutos.....	113

INDICE DE TABLAS.

Tabla 1. Efecto del sistema adsorbente-adsorbato sobre la curva de ruptura.	32
Tabla 2. Efecto de parámetros de operación sobre la curva de ruptura en lechos fijos.	33
Tabla 3. Copolímeros XAD.	36
Tabla 4. Propiedades físicas de la resina Ambersorb 563.	38
Tabla 5. Propiedades físicas de la resina XAD-7	39
Tabla 6. Propiedades físicas de la resina XAD-2	40
Tabla 7. Composición de fases móviles utilizadas.	45
Tabla 8. Condiciones cromatográficas para el análisis de las muestras en la resina Ambersorb 563.	46
Tabla 9. Condiciones cromatográficas para el análisis de las muestras en las resinas XAD-7 y XAD-2.	46
Tabla 10. Estudio de adsorción a diferentes condiciones en la resina Ambersorb 563.	53
Tabla 11. Estudio de adsorción a diferentes condiciones en la resina XAD-7.	53
Tabla 12. Velocidad de flujo en la resina XAD-2.	54
Tabla 13. Estudio de adsorción a diferentes condiciones en la resina XAD-2.	55
Tabla 14. Experimentos en la resina XAD-2 a una altura de lecho de 10.3 cm.	55
Tabla 15. Estudio de desorción a diferentes condiciones en la resina Ambersorb 563.	57
Tabla 16. Estudio de desorción a diferentes condiciones en la resina XAD-7	57
Tabla 17. Estudio de desorción a diferentes condiciones en la resina XAD-2.	58
Tabla 18. Estudio de desorción a una altura de lecho de 10.3 cm.	59
Tabla 19. Estudio de desorción de fenol en presencia de 4-Clorofenol.	59
Tabla 20. Estudio de desorción de fenol en presencia de Resorcinol.	59
Tabla 21. Estudio de desorción en la resina Ambersorb 563.	63
Tabla 22. Estudio de desorción en la resina XAD-7. Regenerante: metanol.	67
Tabla 23. Concentración de fenol en la resina al equilibrio en función de la concentración del influente, determinada por dos métodos distintos.	72
Tabla 24. Valores de q' y q_e en el estudio de reproducibilidad.	74
Tabla 25. Valores de V_L y q' para cada concentración a diferentes flujos.	79
Tabla 26. Valores de q_e para cada concentración a diferentes flujos.	88
Tabla 27. Valores de q_e para cada concentración a diferentes flujos.	90

Tabla 28. Parámetros del lecho de 3.5 cm de altura. _____	101
Tabla 29. Parámetros de adsorción del fenol. _____	109
Tabla 30. Parámetros de adsorción de los solutos competidores. _____	109
Tabla 31. Desorción de fenol en un lecho de 4.5 cm de altura. _____	115
Tabla 32. Desorción de fenol en un lecho de 10.3 cm de altura. _____	116
Tabla 33. Desorción de fenol en presencia de 4-Clorofenol. _____	117
Tabla 34. Desorción de fenol en presencia de resorcinol. _____	117

RESUMEN.

En este trabajo se plantea un estudio sistemático de la adsorción-desorción de fenol sobre una resina polimérica a partir de una disolución acuosa. El adsorbente empleado fue la resina macrorreticular, no polar, Amberlite XAD-2 de Rohm and Haas.

Las curvas de ruptura del fenol obtenidos a diferentes condiciones experimentales permitieron analizar el efecto de los principales parámetros operacionales sobre el proceso de adsorción, tanto en sus aspectos termodinámicos como cinéticos. Los parámetros estudiados fueron: concentración de fenol en el influente, velocidad de flujo de la disolución, el tamaño del lecho de la resina y la presencia de un soluto más hidrofóbico y otro menos hidrofóbico que el fenol, a concentraciones relativamente elevadas.

Las correlaciones establecidas entre los resultados experimentales obtenidos en una columna de pequeñas dimensiones y los fundamentos teóricos de la cromatografía por análisis frontal contribuyen a una mejor comprensión del proceso de adsorción. Por otra parte, las conclusiones derivadas de este estudio pueden servir de base para la aplicación analítica de adsorción en la extracción en fase sólida. Asimismo, queda abierta la posibilidad de utilizar algunos de estos resultados y conclusiones en el diseño de procesos a mayor escala.

ABSTRACT.

This work deals with a systematic study of the phenol adsorption on a polymeric resin from an aqueous solution. The adsorbent was the non-polar macroreticular adsorbing resin, Amberlite XAD-2 from Rohm and Haas.

The thermodynamical and kinetical effects of the main operational parameter on the adsorption process were analyzed by means of the phenol breakthrough curves obtained at different experimental conditions. The studied parameters include, the phenol concentration in the influent, the fluid flow-rate, the resin bed size and the presence of other compounds, one more hydrophobic and the other less hydrophobic than phenol, at relatively high concentration in the loading solution.

The correlations established between the experimental results obtained from a small column and the theoretical foundations of frontal analysis chromatography contribute to a better understanding of the adsorption process. On the other hand, the conclusions derived from this study can be used as a basis for the analytical application of adsorption in solid phase extraction. Additionally, some results and conclusions from this work might be of interest in adsorption process design at higher scale.

INTRODUCCION.

Durante las dos últimas décadas la preocupación sobre temas y problemas asociados con el medio ambiente, calidad de vida y ecología se ha incrementado. En particular para controlar la contaminación del agua, se han generado normas que regulan las concentraciones máximas de productos tóxicos en las aguas de desecho. En nuestro país, el cumplimiento cabal de estas normas y criterios se ha visto limitado por falta de tecnología moderna para la remoción de microcontaminantes (metales, pesticidas, fenoles, aminas aromáticas, etc.) presentes en el agua. Consecuentemente la situación actual no es óptima: se requiere generalizar el tratamiento de efluentes y residuos a todas las industrias, mejorar y optimar el funcionamiento de las instalaciones de tratamiento de efluentes y residuos ya existentes.

Los fenoles son contaminantes prioritarios en los cauces acuáticos. Los principales focos de efluentes fenólicos son generados por las industrias de papel, petróleo, plásticos y colorantes. Estos compuestos son productos de biodegradación y tóxicos, por lo que se encuentran considerados por la Comunidad Europea (EC) como sustancias peligrosas en el ambiente acuático y la Agencia de Protección Ambiental (EPA) incluye 11 compuestos fenólicos como contaminantes prioritarios.¹ A este respecto, es imprescindible seleccionar un proceso de depuración que garantice la calidad del vertido a un costo mínimo.

La eliminación de materia orgánica disuelta de efluentes acuosos requiere la participación de una o varias técnicas básicas para la depuración de aguas residuales oxidación química, desorción con aire, extracción líquido-líquido, adsorción, ósmosis inversa, ultrafiltración y tratamiento biológico.² Dentro de estos métodos se presenta por un lado la disyuntiva entre métodos destructivos, y los

métodos con recuperación del contaminante y por otro lado la disyuntiva entre técnicas útiles para altas concentraciones y técnicas adecuadas para bajas concentraciones de fenoles. Es, por tanto, preciso seleccionar una técnica adecuada para el nivel de concentraciones características de cada efluente, encontrándose la adsorción, adecuada para bajas concentraciones de contaminantes.

La adsorción de compuestos orgánicos sobre carbón activado ha sido ampliamente estudiada y aplicada en la eliminación de este tipo de compuestos de disoluciones acuosas. Otros tipos de adsorbente alternativos o complementarios al carbón activado son los adsorbentes sintéticos tales como las resinas poliméricas. Dentro de las resinas poliméricas no iónicas se encuentran las denominadas XAD (Rohm and Haas), las cuales se han empleado en el ámbito analítico en la preparación de muestras por extracción en fase sólida, como empaques de columnas para separaciones HPLC y en la recuperación o remoción de compuestos orgánicos de diferentes matrices.³

En el Laboratorio de Cromatografía de Líquidos de la División de Estudios de Posgrado de esta Facultad se ha trabajado en los últimos años en el desarrollo de métodos para el análisis de contaminantes orgánicos prioritarios, mediante sistemas de extracción en fase sólida-HPLC, obteniéndose métodos rápidos, confiables y sensibles que facilitan el estudio de dichos compuestos. Recientemente se realizó el estudio sistemático de los factores que influyen en la adsorción de contaminantes orgánicos prioritarios en la resina XAD-4, mostrando ser una buena opción para remover cuantitativamente trazas de contaminantes orgánicos relativamente hidrofílicos como el fenol, de aguas naturales o de aguas residuales después de un tratamiento primario.⁴

En el inicio de éste proyecto nos pareció interesante estudiar una resina macroreticular (estireno-divinilbenceno), soportada en carbón, Amborsorb 563 estudiando la adsorción de fenol, anilina y ácido maleico; y en ninguno de los casos se observó la fuga del soluto. Además de que el proceso de regeneración fue difícil, empleando metanol y acetonitrilo. Luego se trabajó con una resina acrílica (XAD7), la que se recomienda para adsorber compuestos polares de solventes no polares (fase normal) y compuestos no polares de sistemas acuosos (fase reversa) siendo no muy efectiva en esta última modalidad ya que la fuga del soluto es rápida y la cinética de adsorción es lenta. Considerando lo anterior, finalmente decidimos realizar el estudio sistemático de la adsorción-desorción de fenol en una columna empacada con la resina XAD-2, a partir de una matriz acuosa. Nuestro objetivo es que los resultados que se vierten en este documento permitan la comprensión del proceso de adsorción de compuestos orgánicos en la resina XAD-2, para posteriormente establecer las condiciones óptimas de remoción del contaminante.

OBJETIVO GENERAL.

- Contribuir al conocimiento del proceso de adsorción de compuestos orgánicos en un lecho fijo. En particular se estudiará el proceso de migración de un compuesto polar, el fenol, en una columna pequeña empacada con un adsorbente polimérico apolar del tipo Amberlite XAD.

OBJETIVOS ESPECIFICOS.

- Estudiar cuantitativamente la variación de fenol adsorbido en la resina en función de los principales parámetros operacionales como son: la velocidad de flujo de la disolución de la alimentación, la concentración del compuesto en el influente, el efecto de otros solutos presente en éste y el tamaño de lecho de resina.
- Estudiar cualitativamente e interpretar las modificaciones en la cinética del proceso inducidos por los cambios en las condiciones de operación en relación con los parámetros mencionados.
- Determinar la eficiencia del proceso medida como fracción del lecho no utilizado al punto de ruptura del fenol. Estudiar el efecto de las condiciones de operación sobre la eficiencia.
- Determinar la regeneración de la resina empleando un disolvente poco costoso para la desorción.

HIPOTESIS DE TRABAJO

- Es posible realizar un estudio del proceso de adsorción tanto en sus aspectos termodinámicos como cinéticos, mediante el análisis frontal de un soluto modelo en una columna de pequeñas dimensiones empacada con el adsorbente a evaluar.

CAPITULO 1. GENERALIDADES Y ANTECEDENTES.

1.1. Adsorción: Fuerzas de interacción.

La adsorción es un proceso por el cual se acumula o incrementa la concentración de un componente particular en la superficie de un sólido. La fase que adsorbe es el adsorbente, y la sustancia que está siendo adsorbida es el adsorbato. Dada la naturaleza del presente trabajo se tratarán únicamente las generalidades para la adsorción en un sistema líquido-sólido.

Desde tiempos antiguos la adsorción sobre adsorbentes sólidos tiene un gran significado ambiental, ya que puede remover eficazmente contaminantes de sistemas acuosos y gaseosos.⁵ Los principales usos económicos de la adsorción revelan la gran aplicabilidad del método. Para el tratamiento en fase líquida el proceso de adsorción predomina en: decoloración de aceites vegetales y animales, decoloración de jarabes, decoloración y desgomado de fracciones de petróleo, eliminación de olor, sabor y color de los abastecimientos de agua y purificación de efluentes de procesos para controlar la contaminación de agua entre otros.⁶

Fuerzas de adsorción.

La adsorción sobre sólidos se clasifica en **adsorción física** (o fisorción) y adsorción química (o **quimisorción**); la línea de división entre ambas no está muy clara. En la quimisorción, se produce una reacción química en la superficie del sólido, y el adsorbato se mantiene unido a la misma a través de enlaces químicos relativamente fuertes.

En la adsorción física las moléculas de adsorbato se mantienen unidas a la superficie del sólido por medio de fuerzas intermoleculares de van der Waals (atracción-repulsión) relativamente débiles.^{7,8}

Las fuerzas atractivas o de dispersión son de origen electrostático y siempre actúan entre átomos y moléculas adyacentes. Su energía se determina por:

$$E_D = -\frac{C}{d^6} \quad (1)$$

Donde E_D es la energía de dispersión, C es una constante y d es la distancia entre las moléculas interactuando.

En el fenómeno de adsorción se encuentra una fuerza repulsiva que actúa cuando el adsorbato llega a la superficie del sólido. Esta es representada por:

$$E_R = \frac{B}{d^{12}} \quad (2)$$

Donde E_R es la energía de repulsión y B es una constante.

Siendo así, la energía total de las interacciones van der Waals es la contribución de la energía de dispersión y la energía de repulsión.

$$E = -\frac{C}{d^6} + \frac{B}{d^{12}} \quad (3)$$

Tensión superficial.

La superficie de un líquido en contacto con su vapor tiene propiedades diferentes al total del seno de la disolución. La adición de un soluto a un líquido puede alterar su tensión superficial considerablemente. En el caso de disoluciones acuosas, los grupos hidrofílicos hacen a la molécula de soluto razonablemente soluble mientras que los grupos hidrofóbicos tienen baja afinidad por el agua y provocan una disminución en el trabajo requerido para llevar el soluto del seno de la disolución a la superficie. Así los solutos predominantemente hidrofóbicos bajan la tensión superficial porque tienden a acumularse preferencialmente en la superficie y de aquí que habrá una mayor proporción de éstos en la interfase que en el seno de la disolución. Esto representa un caso de adsorción del soluto en la superficie de la disolución, y el soluto se dice que se adsorbe positivamente en la interfase.

Los solutos predominantemente hidrofílicos como las sales de ácidos orgánicos pequeños, las bases de bajo peso molecular y ciertos electrolitos no volátiles usualmente incrementan la tensión superficial de disoluciones acuosas por arriba del nivel del valor de agua pura. El incremento observado se atribuye a interacciones ion-dipolo de los iones disueltos que tienden a extraer las moléculas de agua al interior de la disolución. Las capas en la superficie en tales disoluciones tienen más bajas concentraciones de soluto que en el seno de la disolución. En este caso se dice que el soluto es adsorbido negativamente.

Solubilidad.

El grado de adsorción de un adsorbato está relacionado con la solubilidad que éste presente en un disolvente dado. A mayor solvofobicidad o insolubilidad en el disolvente, mayor es la tendencia del adsorbato a pasar del seno del disolvente a la superficie del adsorbente. Por el contrario si la solubilidad del

adsorbato en el disolvente aumenta, la tendencia de éste a pasar a la superficie disminuye.

1.2. Modelos de equilibrio.

El equilibrio de adsorción describe la relación entre la concentración de un componente i en la fase líquida y su carga sobre el adsorbente. Los datos de equilibrio son reportados en la forma de una isoterma de adsorción, Fig. 1; un diagrama que muestra la cantidad de sustancia adsorbida por unidad de peso del adsorbente, q_e , como una función de la concentración residual en condiciones de equilibrio, C_e , de la sustancia que permanece en la disolución. La forma de una isoterma refleja la intensidad de la interacción entre adsorbente y adsorbato.

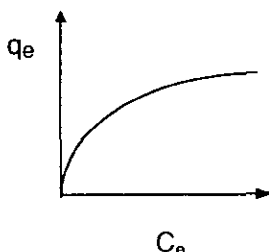


Figura 1. Isotherma de adsorción del componente i .

Para representar exitosamente el comportamiento dinámico de adsorción de alguna sustancia del fluido en la fase sólida es importante tener una descripción satisfactoria del estado de equilibrio entre las dos fases que componen el sistema de adsorción. Por lo que a continuación se describen algunos modelos que describen dicho equilibrio.

Ley de Henry.

Es el modelo de adsorción más simple, en el que la cantidad adsorbida varía directamente con la concentración de equilibrio del adsorbato en la disolución. La ecuación que describe la isoterma de adsorción es:

$$q_e = K C_e \quad (4)$$

Donde K es la constante de la isoterma, C_e es la concentración residual de soluto en fase líquida y q_e es la cantidad de soluto por unidad de peso del adsorbente.

La Ley de Henry corresponde físicamente a la situación en la que la fase adsorbida es tan diluida que no hay competencia entre las moléculas de soluto, ni interacción entre las moléculas adsorbidas.

Isoterma Langmuir.

El modelo Langmuir fue originalmente desarrollado para representar quimisorción sobre distintos sitios de adsorción. La derivación de la isoterma de adsorción Langmuir involucra: que el adsorbato adsorbido se comporta idealmente; la adsorción del adsorbato está confinada a una capa monomolecular; la superficie de adsorción es homogénea; no hay interacciones laterales entre las moléculas de adsorbato; las moléculas de adsorbato están localizadas, ellas no se mueven alrededor de la superficie y en el equilibrio las velocidades de adsorción y desorción de moléculas en la superficie son iguales.

Siendo así, la ecuación para la isoterma Langmuir en un sistema sólido-líquido se expresa como:

$$q_e = \frac{Q_o b C_e}{1 + b C_e} \quad (5)$$

Donde Q_o es la concentración máxima en fase sólida y b es el coeficiente de adsorción que depende de la temperatura. Una derivación cinética simple muestra la dependencia de b con la temperatura, empleando la ecuación de Van't Hoff

$$b = b_o \exp(-\Delta H / RT) \quad (6)$$

Donde ΔH es el calor de adsorción y b_o es un factor de frecuencia.

Con el fin de facilitar el ajuste de los datos experimentales la ecuación (5) se linealiza y se expresa como sigue:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q_o b C_e} + \frac{1}{Q_o} \quad (7)$$

Isoterma BET

Brunauer, Emmett y Teller mostraron como extender la aproximación de Langmuir a una adsorción multicapa y la ecuación de adsorción se ha convertido en la ecuación BET. Los aspectos básicos son que cada molécula en la primer capa adsorbida provee un sitio para la segunda y subsecuentes capas; las moléculas adsorbidas quedan localizadas para cualquier capa después de la primera, la entalpía de adsorción es la misma y una nueva capa puede ser comenzada antes de ser terminada otra.⁹

La ecuación para la adsorción multicapas de BET en un sistema sólido - líquido se expresa de la forma siguiente:

$$q_e = \frac{BC_e Q_0}{(C_e - C_s) (1 + (B - 1)(C_e / C_s))} \quad (8)$$

Donde C_s es la concentración que corresponde a la saturación de todas las capas y B es una constante que expresa la energía de adsorción.

La ecuación (8) en forma lineal se escribe como:

$$\frac{C_e}{(C_e - C_s)q_e} = \frac{1}{BQ_0} + \frac{(B - 1)(C_s)}{(BQ_0)(C_e)} \quad (9)$$

Isoterma Freundlich

La isoterma tipo Freundlich es la forma más común de representar la cantidad adsorbida por unidad de peso de adsorbente como una función de la concentración de soluto en el fluido al equilibrio. En este tipo de relación se cumple: que no hay asociación o disociación de moléculas después de haber adsorción en la superficie y la adsorción es un proceso puramente físico sin cambio en la configuración de moléculas en el estado adsorbido. La isoterma se expresa como sigue:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (10)$$

La ecuación (10) se linealiza en forma logarítmica:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (11)$$

Donde K_F y n son constantes empíricas que dependen de la naturaleza del adsorbente y adsorbato; n es una medida que involucra la no-linealidad de la isoterma. En la Fig. 2 el Caso 2 ($n=1$) representa una isoterma lineal mientras que el Caso 1 ($n>1$) y Caso 3 ($n<1$) muestran relaciones no lineales.

El Caso 1 refleja la situación en la que a concentraciones altas de adsorbato, llega a ser más difícil la adsorción de moléculas adicionales. Esto puede ocurrir en casos donde los sitios de enlace están completos y llegan a ser menos atractivos a las moléculas de adsorbato. El Caso 3, describe una situación contraria en la que las moléculas adsorbidas conducen a una modificación de la superficie favoreciendo la adsorción. Finalmente el Caso 2, refleja la situación en la que la atracción del sólido por el adsorbato se mantiene al mismo nivel para todas las concentraciones.¹⁰

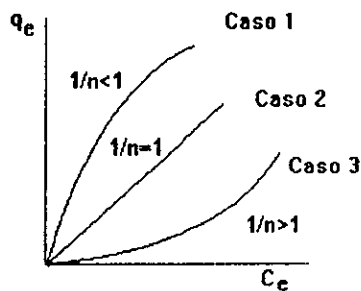


Figura 2. Tres tipos de relaciones entre la concentración de un soluto en el estado adsorbido, q_e , y en disolución C_e

La distribución de un adsorbato entre el fluido y la fase adsorbente está gobernada por principios termodinámicos. Dicha distribución está representada por el cociente de concentraciones al equilibrio en el adsorbente denotándose como:

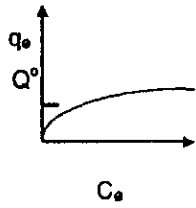
$$D = \frac{q_e}{C_e} \quad (12)$$

D es constante en todo el intervalo de concentraciones en el caso de isotermas lineales. Para el caso de isotermas convexas y cóncavas (caso 1 y 3 respectivamente) D varía con la concentración.

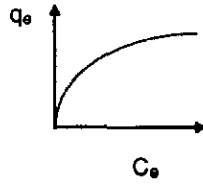
Aplicaciones del modelo de equilibrio.

El tratamiento de los datos de equilibrio de adsorción comienza con la elección del modelo de isoterma apropiado y la evaluación de los parámetros o constantes para dicho modelo. Las formas generales de isotermas de adsorción correspondientes a varios modelos de equilibrio se describen en la Fig. 3.

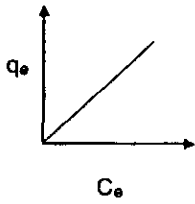
Una comparación de éstas con un gráfico de q_e en función de C_e para un sistema particular adsorbato-adsorbente-disolvente indicará cual de los modelos es el más apropiado para ese sistema. La Fig. 4 ilustra los métodos gráficos para evaluar los parámetros característicos para cada modelo de isoterma.¹¹



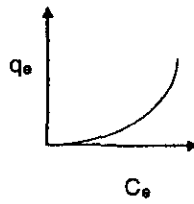
a) Langmuir



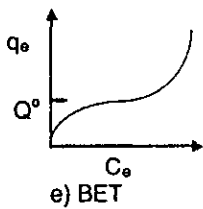
b) Freundlich $1/n < 1$



c) Lineal $n=1$



d) Freundlich $1/n > 1$



e) BET

Figura 3. Representación gráfica de modelos de isoterma

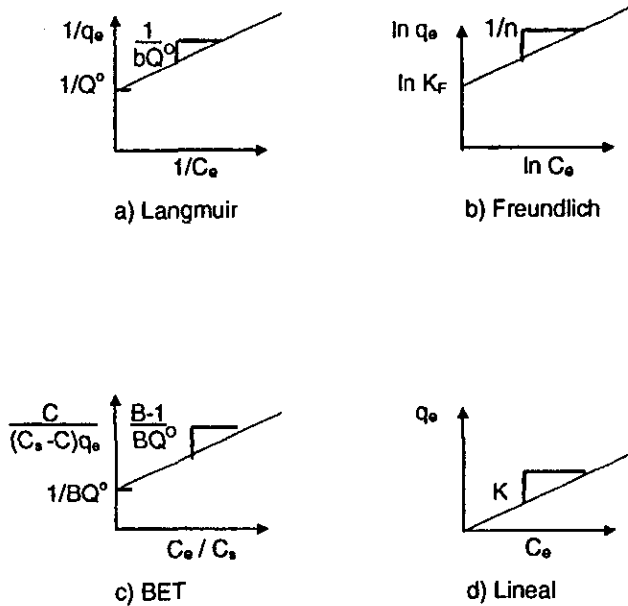


Figura 4. Evaluación gráfica de las constantes de una isoterma.

1.3. Cinética de adsorción.

El término cinética generalmente se refiere a la velocidad a la cual el equilibrio termodinámico se establece en un sistema. En el caso de adsorción, al inicio del proceso la concentración en el fluido C_0 , es más grande que el valor que corresponde al estado de equilibrio con el adsorbente presente. La adsorción continúa hasta que la concentración en el sólido y la concentración residual en el fluido alcanzan el equilibrio.¹²

La adsorción física es un proceso rápido, así que la velocidad global del proceso es controlada por la resistencia a la transferencia de masa. En un sistema constituido por un adsorbente poroso en contacto con una fase fluida se presentan tres diferentes tipos de transferencia de masa: difusión externa, difusión interna y el proceso de adsorción. En el proceso de adsorción actual, las moléculas en los poros son adsorbidas de la disolución a la fase sólida. Esta etapa es relativamente rápida comparada a las dos etapas anteriores, de aquí que éstas controlen la velocidad de adsorción en los adsorbentes porosos. Dado que estas dos etapas actúan en serie, la más lenta de las dos será la que limite la velocidad de adsorción.

Difusión externa.

Una partícula inmersa en un fluido está rodeada por una capa de fluido laminar o una capa hipotética límite. La difusión externa controla la transferencia de masa por difusión de las moléculas de adsorbato desde el seno del líquido a través de dicha capa hacia la superficie externa del sólido. El espesor de la capa y por tanto la resistencia a la transferencia de masa depende de condiciones hidrodinámicas.

La velocidad de transferencia N puede expresarse:

$$N = \frac{k_f a_p \epsilon}{\rho_b} (C - C_s) \quad (13)$$

Donde k_f es el coeficiente de transferencia de masa en la capa externa, a_p es el área de la superficie externa de la partícula, ϵ es la fracción vacía entre partículas del lecho (volumen interparticular/volumen total), ρ_b es la densidad en masa del adsorbente (peso de material seco por unidad de volumen), C es la concentración en el seno de la disolución y C_s es la concentración de adsorbato en la superficie.

El coeficiente de transferencia de masa k_f relaciona la difusividad del soluto en el líquido D_L y el espesor de la capa límite, de la siguiente manera.

$$k_f = \frac{D_L}{\rho} \quad (14)$$

Estudios cinéticos sobre la capa límite han conducido a relaciones funcionales para los coeficientes de transferencia de masa en términos de parámetros del sistema. Dos de éstas, aplicables en el estudio de lechos empacados, han sido sugeridas por Williamson et.al.¹³

$$K_f = 2.4 \text{Re}_p^{-0.66} Sc^{-0.58} V_s \quad \text{para } \text{Re} = 0.08 - 125$$

$$K_f = 0.44 \text{Re}_p^{-0.31} Sc^{-0.58} V_s \quad \text{para } \text{Re} = 125 - 5000$$

(15-18)

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D_L}$$

$$\text{Re}_p = \frac{2\rho R_p V_s}{\epsilon \mu}$$

Donde μ , ρ , V_s , R_p , Sc y Re representan la viscosidad, densidad y velocidad superficial del fluido, el radio de la partícula, el número de Schmidt y el número de Reynolds respectivamente.

Las relaciones anteriores muestran que la difusividad externa depende de la velocidad de flujo del fluido. A muy altas velocidades de flujo la resistencia a la transferencia de masa externa se vuelve despreciable.

Difusión interna.

Esta etapa controla la transferencia de adsorbato hacia el interior de la partícula por la migración de las moléculas de adsorbato desde la superficie externa del adsorbente, relativamente pequeña, a la superficie de los poros y/o por difusión de las moléculas de adsorbato a través de los poros del adsorbente.

La velocidad de adsorción en adsorbentes porosos es generalmente controlada por el transporte dentro de la red del poro. Es conveniente considerar el transporte intrapartícula como un proceso difusivo y los datos correlacionados con la cinética en términos de una difusividad definida de acuerdo con la primer Ley de Fick.

$$N_A = D \frac{\partial C_p}{\partial r} \quad (19)$$

Donde D es el coeficiente de difusión intrapartícula, C_p es la concentración en el poro y r es una coordenada de distancia.

La difusión intrapartícula puede ocurrir por varios mecanismos: difusión ordinaria o difusión molecular, difusión Knudsen y difusión superficial,

dependiendo del tamaño del poro, la concentración del adsorbato y otras condiciones.

Si los poros son grandes y la disolución relativamente densa, el proceso es por difusión molecular. Si la disolución es una fase gaseosa, donde la densidad es baja, o si los poros son muy pequeños, las moléculas colisionan frecuentemente con la pared del poro. Este proceso es conocido por difusión Knudsen. Las moléculas adsorbidas sobre una superficie sólida evidencian movilidad. El transporte por movimiento de moléculas sobre una superficie es conocido como difusión superficial.

Para adsorbentes microporosos la difusión superficial es el mecanismo posible de difusión intrapartícula, debido a que el espacio de poro no es lo suficientemente grande para constituir una verdadera fase líquida interna. Sin embargo la contribución de difusión en poro a la difusión intrapartícula en sólidos macroporosos es apreciable cuando el proceso de adsorción es débil y los poros contienen una pequeña cantidad de moléculas de adsorbato.¹⁴

Para un sistema líquido - sólido, la difusividad molecular es usualmente estimada por la ecuación de Wilke-Chang:

$$D_L = 7.4 \times 10^{-8} \frac{(\phi M_b)^{0.5} T}{\mu V_a^{0.6}} \quad (20)$$

Donde ϕ es un factor de asociación del disolvente, T es la temperatura absoluta, M_b es el peso molecular del disolvente y V_a es el volumen molar del soluto a su temperatura normal de ebullición.

Para juzgar el efecto relativo entre las resistencias de difusión interna y externa en el caso de un lecho fijo se define el número de Biot, Bi :

$$Bi = \frac{C_0 k_f R_p}{D_p C_0 + D_s \rho_p q_e} \quad (21)$$

Donde q_e es la concentración de soluto adsorbido en equilibrio con su concentración inicial C_0 en la disolución, ρ_p es la densidad de la partícula de adsorbente y D_s y D_p son los coeficientes de difusión superficial y en el poro del soluto, respectivamente.

La contribución de la resistencia a la transferencia de masa externa es mayor a medida que el número de Biot es más pequeño. De acuerdo a la ecuación 21, cuando el coeficiente de distribución del soluto (q_e/C_0) es elevado, el número de Biot es pequeño y la resistencia externa se vuelve más importante.

Modelos de difusión.

A continuación se describen cualitativamente los principales modelos propuestos para estudiar y explicar el comportamiento dinámico del sistema adsorbato-adsorbente.

Modelo de difusión superficial.

Este modelo considera la difusión del adsorbato a través de una capa externa hacia la superficie externa de una partícula; en esta superficie, la adsorción ocurre instantáneamente y el equilibrio se establece entre el adsorbato en el fluido y sobre la superficie. El material adsorbido entonces difunde dentro de los poros en el estado adsorbido. En efecto, una molécula sobre la superficie

interna de un poro puede avanzar a lo largo de la superficie cuando alcanza suficiente energía de activación y cuando un sitio de adsorción adyacente esta disponible. Aunque la movilidad de un compuesto en la fase adsorbida es generalmente menor que su movilidad en la disolución, las concentraciones en la superficie suelen ser mucho más elevadas; por lo tanto la difusión superficial puede contribuir significativamente en el proceso de transferencia de masa. Se ha demostrado⁵ que la difusión superficial es muy importante cuando ocurre adsorción considerable.

Modelo de difusión en el poro.

En el modelo de difusión en el poro se asume que el adsorbato se difunde dentro de los poros intrapartícula adsorbiéndose en los sitios vacantes en las paredes laterales del poro. La molécula no se puede difundir a lo largo de las paredes de los poros en el estado adsorbido sin embargo puede migrar por desorción. Masamune y Smith¹⁵ encontraron en su estudio cinético que los procesos en el poro controlan la velocidad de transferencia y el único caso donde el proceso mismo de adsorción afecta la velocidad de adsorción es para sitios de baja energía.

Modelo combinado.

Las partículas adsorbentes son sistemas heterogéneos formados por una fase sólida porosa y una fase fluida que llena la fracción vacía del sólido. La difusión interna puede ser expresada por dos mecanismos simultáneos de difusión posibles, incluyendo difusión molecular o difusión Knudsen y difusión superficial. Si se consideran estas resistencias combinadas dentro del adsorbente, se genera un modelo combinado.

1.4 Adsorción en columna.

En los procesos en columna, el arreglo operacional más común es el llamado lecho fijo donde el reactor consiste de una cama o lecho de adsorbente empacado en una columna, Fig. 5. A través de este lecho toma lugar la adsorción del soluto y un efluente libre de éste sale de la columna.

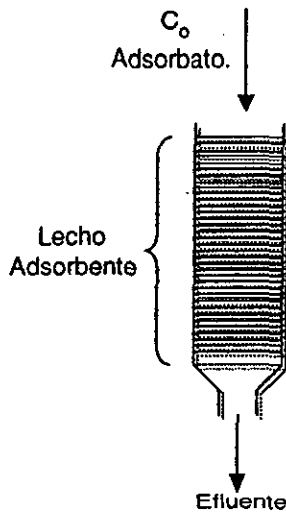


Figura 5. Lecho de adsorción.

Para el diseño de un sistema de adsorción se deben tomar en cuenta tanto las velocidades de adsorción como el equilibrio para el sistema adsorbato-adsorbente. Dos vías diferentes han sido exploradas para el diseño, éstas se conocen como aproximaciones "micro" y "macro".¹⁶ En la primera, el diseñador utiliza como aproximaciones coeficientes de transferencia de masa y las ecuaciones de difusión disponibles para cada una de las resistencias encontradas, las cuales deben considerarse como componentes de transferencia desde la

disolución hasta y a través de la "capa límite" sobre las partículas del adsorbente y, eventualmente, al sitio de adsorción. Los valores de los coeficientes de transferencia de masa son una guía para determinar el mecanismo por el cual la adsorción ocurre, pero no son sencillos de determinar. Adicionalmente la resolución de las complicadas expresiones matemáticas de los modelos de difusión requieren de tiempo para su determinación. Con el concepto de zona de transferencia de masa se hace una aproximación "macro" a la transferencia de masa como resistencia total del sistema. Este modelo, aplicable a sistemas con isoterma de adsorción favorable (convexa), es particularmente adecuado para la rápida determinación y correlación de datos a fin de simplificar los procesos de diseño. Por su utilidad práctica, es esta vía la que se describe a continuación en forma detallada.

La disolución que contiene una elevada concentración de adsorbato pasa continuamente a través del lecho adsorbente y el adsorbato es atraído y adsorbido en la parte superior del lecho. Así, el adsorbato llega a su límite de carga en el sólido al principio de la columna primeramente y después empieza a adsorberse en las regiones siguientes del lecho. El efluente del lecho está prácticamente libre de soluto. En la parte superior de la Fig. 6, se ilustra la distribución de adsorbato en el lecho de adsorbente representada por líneas horizontales.

En un tiempo θ , la parte superior del lecho de adsorbente está prácticamente saturada y la adsorción se lleva a cabo en una zona relativamente estrecha. En ésta se genera un gradiente de concentración de adsorbato en la fase líquida en contacto con el adsorbente, desde cero hasta la concentración del adsorbato en el influente. Esta porción del lecho que describe el gradiente de concentración del adsorbato se definió como **zona de transferencia de masa (ZTM)** y se representa por la forma f en la Fig. 6. Cuando el flujo continúa, la onda de transferencia de masa se mueve a través del lecho adquiriendo después de una cierta distancia recorrida en la columna su forma definitiva. Se dice entonces

que la ZTM ha alcanzado el estado estacionario. Dicho estado es el resultado de la competencia entre el efecto de autoafilamiento del frente debido a la curvatura de la isoterma¹⁷ y los efectos de no-equilibrio que tienden a ensanchar la zona y son debidos a los procesos cinéticos.¹⁸

En la Fig. 6b, al tiempo $(\theta + \Delta\theta)$ aproximadamente la mitad de lecho está saturado con soluto, pero la concentración del efluente, C_b , es aún substancialmente cero. En la Fig. 6c, la porción más baja la ZTM ha alcanzado la parte inferior del lecho, y la concentración del adsorbato en el efluente surge a un valor apreciable C_c , por primera vez. El sistema se dice que ha alcanzado el punto de ruptura. La concentración de ruptura, C_c , se define arbitrariamente como el mínimo detectable o la máxima concentración de adsorbato permitible en el efluente. El tiempo al que ocurre la ruptura se llama tiempo de ruptura o de fuga θ_r .

Si el flujo continúa, la concentración en el efluente se incrementa hasta alcanzar la concentración inicial de adsorbato en el influente, Fig. 6d. El tiempo requerido para lograrlo es llamado tiempo de equilibrio y se designa como θ_e , en este tiempo todo el adsorbente está en equilibrio con la concentración de adsorbato en la disolución de alimentación y la capacidad del adsorbente está completamente agotada.

El analizar muestras del adsorbente en varias posiciones de lecho representa una dificultad. Un método sencillo para determinar la forma del frente de transferencia de masa es medir la concentración del adsorbato en el efluente y construir un gráfico conocido como frente de migración o curva de ruptura, como el que se muestra en la parte inferior de la Fig. 6.

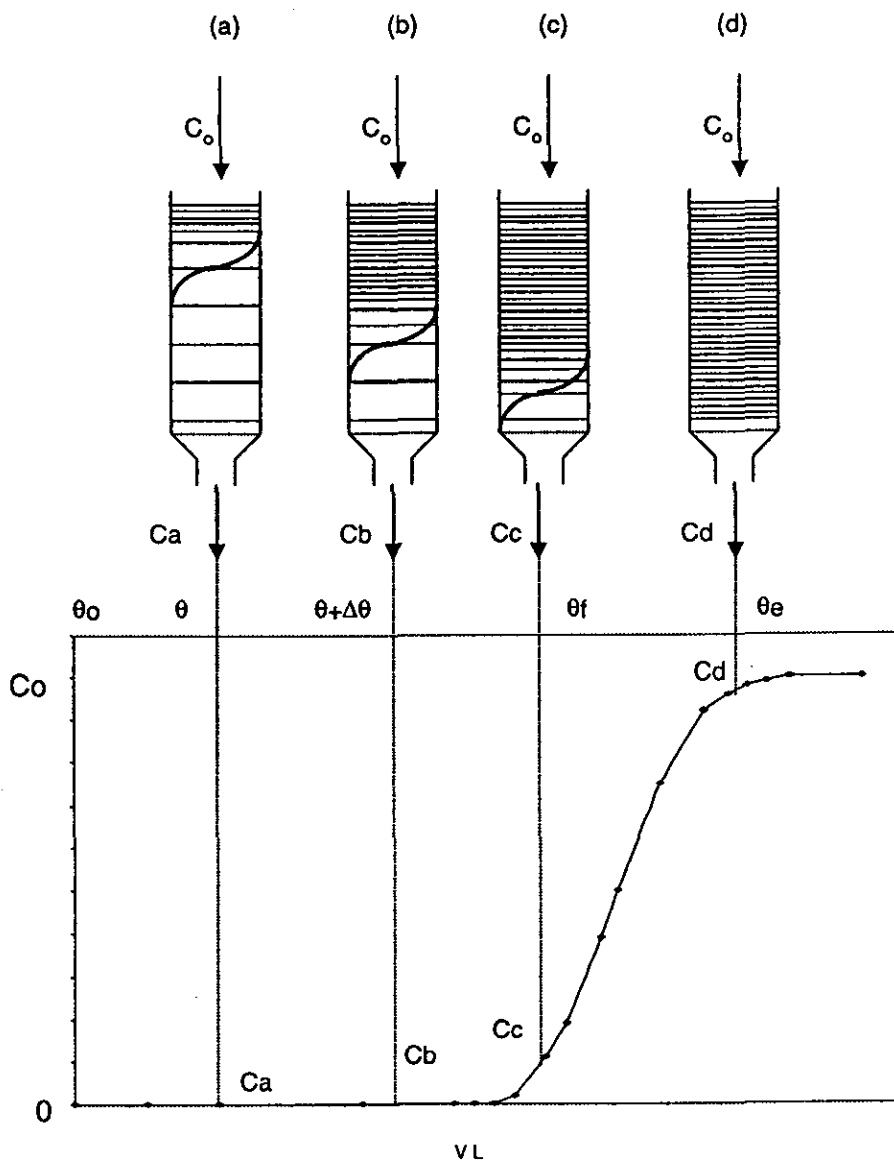


Figura 6. Frente de migración o Curva de ruptura.

En un frente de migración la concentración del adsorbato en el fluido "C", se grafica como ordenada, con el tiempo θ en las abscisas. Desde el tiempo inicial, θ_0 , hasta el tiempo de ruptura, θ_r , la concentración del adsorbato en el efluente es prácticamente igual a cero. A partir del tiempo, θ_r , cuando la onda de transferencia de masa alcanza el final del lecho, la concentración del adsorbato en el efluente se incrementa hasta la concentración inicial C_0 .

La escala del tiempo puede ser descrita en términos de cantidad de influente tratado expresado como volumen o masa. En la práctica, generalmente se prefiere referir estos parámetros al lecho de adsorbente en la columna. Así definiendo a Un Volumen de lecho (UN VL) como el volumen que ocupa el adsorbente en la columna, UN VL se determina como sigue:

$$\text{UN VL} = \pi r^2 \cdot L \quad (22)$$

Donde r es el radio de la columna y L es la altura que ocupa la resina en la columna.

Además, pueden trazarse gráficas donde las ordenadas sean la fracción de adsorbato, ϕ , (con respecto a la concentración en el influente, C_0) que va saliendo en el efluente.

El uso del sistema de coordenadas ϕ vs VL permite comparar curvas trazadas a diferentes condiciones experimentales ya que las escalas de los ejes son independientes de la concentración de soluto en el influente, la velocidad de flujo de la disolución y las dimensiones geométricas de la columna.

1.5 Análisis de ZTM.¹⁶

El hecho de que las ondas de transferencia de masa real tengan la forma f se atribuye a una resistencia a la transferencia. A mayor resistencia, la onda es más extendida debido al tiempo necesario para alcanzar el equilibrio. Conforme la resistencia a la transferencia de masa decrece, la onda comienza a ser más estrecha. En el caso ideal, la curva llega a ser vertical. La onda de transferencia de masa ideal es llamada frente estequiométrico.

Todas las ondas de transferencia de masa reales pueden analizarse en términos de un frente estequiométrico. Considerando la geometría de la onda de transferencia de la Fig. 7, el área encima de la onda ϕ -VL (a,g,d,b,a) representa la capacidad del adsorbente usado y el área bajo la onda (a,g,d,e,a) la capacidad de adsorbente no usado. Por tanto la razón del área encima de la onda al total del área del rectángulo (a,b,d,e,a) es la fracción de adsorbente usado en la zona de transferencia de masa. Si en la gráfica se traza una línea recta vertical a través de la onda de transferencia de masa - tal que el área (a,f,c,b,a) sea igual al área (a,g,d,b,a); y el área (f,e,d,c,f) sea igual al área (a,g,d,e,a) - se establece un frente equivalente estequiométrico para un sistema particular. El rectángulo (h,f,c,k,h) corresponde al adsorbente cargado a su concentración de equilibrio y es definido como la sección de equilibrio equivalente (LES). El área (f,e,d,c,f) corresponde al adsorbente en el inicio de la adsorción y por definición es el equivalente de lecho no utilizado (LUB).

De acuerdo con este modelo, un lecho de adsorbente en el punto de ruptura está constituido de una zona de equilibrio y una zona de transferencia de masa (ZTM), dicho de otra manera, esta constituido hipotéticamente de una sección equivalente de equilibrio, LES, más un equivalente de lecho no utilizado, LUB.

En el diseño de un proceso de adsorción el problema básico es estimar el tamaño de lecho adsorbente necesario para remover cierta cantidad de adsorbato de la disolución en cuestión. Si el estado estacionario de la ZTM se alcanza, la longitud de lecho no utilizada, LUB, es independiente de la longitud de la columna, por lo que éste valor puede estimarse en pequeña escala y luego extrapolarse a gran escala.

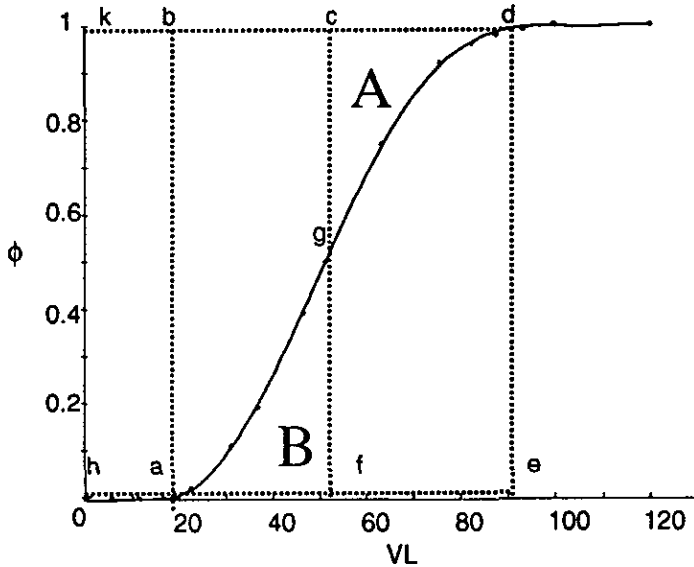


Figura 7. La geometría de un frente estequiométrico se emplea para analizar los frentes reales.

1.6 Parámetros cinéticos y de equilibrio en adsorción.⁵

La velocidad y mecanismo del proceso de adsorción, la naturaleza del equilibrio de adsorción, la velocidad del fluido, la concentración del soluto en el influente y la longitud del lecho adsorbente, son factores que determinan la forma

Tabla 2. Efecto de parámetros de operación sobre la curva de ruptura en lechos fijos.

Factor	Fenómeno cinético observado	Explicación
Longitud de la columna. (L)	La curva es incompleta y aparece en el efluente desde el inicio de la operación.	$L < L_{ZTM}$
	La curva es más afilada cuando L es más corta.	El estado estacionario no se ha alcanzado.
Concentración del influente (Co).	La curva aparece más pronto cuando Co es mayor.	El coeficiente de distribución del soluto disminuye con la concentración por lo que V_{ZTM} es mayor.
	La curva es más afilada cuando Co es mayor.	La difusividad superficial aumenta con la concentración por lo que L_{ZTM} es más corta.
Tamaño de la partícula (Rp)	La curva es más afilada cuando Rp es menor.	Las velocidades de transferencia de masa intrapartícula y externa aumentan cuando Rp es menor, por lo tanto L_{ZTM} se reduce.
Velocidad intersticial (V)	La curva aparece más pronto cuando V aumenta.	La velocidad de la ZTM es mayor porque $V_{ZTM} = f(V)$

1.7 Regeneración.¹⁹

Cuando la calidad del efluente llega a no ser aceptable, o después de que la concentración del soluto en éste alcanza o sobrepasa el valor del punto establecido para el punto de ruptura, la operación de la columna se para y el adsorbente agotado es regenerado (o eluído). Cuando se utiliza un lecho fijo, la manera más simple, eficiente y económica de aplicar el regenerante es pasándolo a través de la columna.

Para regenerar un adsorbente, casi siempre se busca un cambio en el equilibrio con el fin de hacer que la separación del soluto sea rápida y completa. Hay varios métodos de regeneración aplicables a varios sistemas de adsorción. En la regeneración química el adsorbato se eluye utilizando un agente químico por el que el adsorbato tiene una mayor afinidad que por el adsorbente. Los agentes típicos usados para adsorbatos orgánicos son los disolventes orgánicos y las disoluciones básicas o ácidas cuando el adsorbato es un ácido o base débil respectivamente.

La regeneración de adsorbentes poliméricos con disolventes es particularmente efectiva debido a dos mecanismos que ocurren simultáneamente: a) los adsorbatos orgánicos son usualmente muy solubles en el disolvente y las fuerzas de solvatación son más grandes que las fuerzas de adsorción que sostienen al adsorbato sobre la resina; b) muchos disolventes penetran en la matriz polimérica originándose el desplazamiento del adsorbato por el disolvente.

En la Fig. 8, se muestra la curva de desorción que es una gráfica de la concentración de soluto en el efluente como una función del volumen de disolvente de regeneración pasado a través de la columna. El área bajo la curva OABC representa la cantidad de soluto desorbido.

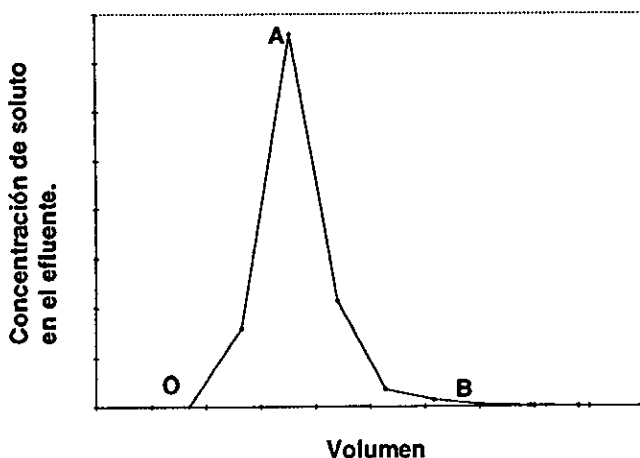


Figura 8. Curva de desorción.

1.8 Resinas XAD.^{20,21}

La tecnología de los adsorbentes poliméricos no iónicos es una rama de la tecnología sintética de las resinas de intercambio iónico. El desarrollo de las resinas de intercambio macrorreticulares ocurrió a finales de la década de los 50's. Estas en su estructura tridimensional poseen una matriz porosa, la que facilita el desplazamiento de las moléculas grandes dentro de la resina, incrementando así la velocidad de difusión de especies iónicas. Por otro lado también se incrementó el entrecruzamiento de la matriz polimérica de la resina haciéndola menos susceptible a la oxidación y más durable.

En la década de los años 60's se desarrollaron adsorbentes poliméricos que no contenían funcionalidad de intercambio iónico y podían ser preparados controlando el área superficial y la estructura del poro. Dentro de las resinas no iónicas de este tipo se encuentran las denominadas XAD.

Los copolímeros XAD están constituidos por microesferas de gel muy pequeñas fundidas dentro de una gran partícula macroesférica. El espacio de red restante entre los aglomerados de microesferas en la partícula es poroso. Por lo tanto, los copolímeros XAD tienen regiones de matriz de gel microporosa entremezcladas con macroporos. A diferencia de los polímeros gel, la propiedad porosa de los copolímeros XAD se mantiene aún si el lecho no está hinchado por el disolvente. Debido a su propiedad macroporosa, los copolímeros XAD tienen una gran superficie interna y gran tamaño de poro.

El uso de diferentes monómeros ha permitido desarrollar una serie de adsorbentes XAD basados en la estructura poliestireno y polimetacrilato. La Tabla 3 muestra las propiedades promedio de dichos adsorbentes. Estudios recientes de isothermas de adsorción, correlaciones entre área superficial y porosidad y propiedades termodinámicas de la interacción en los polímeros XAD sugieren que el enlace entre las moléculas orgánicas y los copolímeros XAD es por adsorción.

Tabla 3. Copolímeros XAD.

Polímero	Area superficial m ² /g	Diámetro de poro A ^o
XAD-1	100	205
XAD-2	300	90
XAD-4	780	50
XAD-7	450	90
XAD-8	140	240
XAD-9	70	370
XAD-11	70	350

A pesar de la diferencia en las propiedades superficiales, los adsorbentes poliméricos despliegan un rango muy amplio de adsorción (vía van der Waals) y pueden ser empleadas en sistemas acuosos y no acuosos. Los copolímeros del tipo no polar son XAD-1, -2 y -4, los más polares XAD-9 y -11 y los intermedios XAD-7 y -8

En general los adsorbentes no polares son particularmente efectivos para adsorber solutos no polares de disolventes polares. Los adsorbentes de polaridad intermedia pueden frecuentemente exhibir ambos tipos de comportamiento, adsorber solutos no polares de disolventes polares, así como adsorber solutos polares de disolventes no polares.³

Las resinas XAD han sido empleadas en diferentes tipos de aplicaciones. En el ámbito analítico se han usado en la preparación de muestras por extracción en fase sólida y también como empaques de columnas para separaciones HPLC después de moler y cribar las partículas. A escala preparativa se han utilizado para remover contaminantes de efluentes y para recuperar compuestos orgánicos de diferentes matrices.

1.9 Características físicas de las resinas empleadas en este trabajo.

a) Resina Ambersorb 563.²²

Ambersorb 563 es una resina adsorbente comercial (Rom & Haas), macrorreticular (estireno-divinilbenceno), soportada en carbón, no polar, cuyas características se muestran en la Tabla 4. Esta resina se ha empleado como adsorbente en la remoción de hidrocarburos clorados (tóxicos) de aguas subterráneas, mostrando una eficiencia de 5 a 10 veces superior a la del carbón activado para este tipo de compuestos.

Ambersorb como adsorbente presenta una alta capacidad de adsorción, una cinética de adsorción rápida y una gran hidrofobicidad comparada con el carbón activado

Tabla 4. Propiedades físicas de la resina Ambersorb 563.

Matriz	Polímero de poliestireno entrecruzado.
Apariencia	Esferas negras
Tamaño de partícula	0.2-0.5 mm
Densidad (resina seca)	0.53 g /mL
Area superficial	5560 m ² /g
Microporosidad	0.23 mL/g
Mesoporosidad	0.14 mL/g
Macroporosidad	0.23 mL/g

b) Resina Amberlite® XAD-7.²³

La resina XAD-7 es un adsorbente acrílico polimérico (Fig. 9), no iónico, que se encuentra en forma de esferas blancas. Este producto se caracteriza por su estructura macroreticular, gran área superficial y la naturaleza alifática de su superficie (Tabla 5). El adsorbente XAD-7 tiene una excelente durabilidad física y estabilidad térmica. Dada su naturaleza alifática, XAD-7 puede adsorber compuestos no polares de sistemas acuosos y compuestos polares de disolventes no polares.

Dentro de sus aplicaciones está la remoción de compuestos relativamente polares de disolventes no acuosos, así como compuestos no aromáticos de disolventes polares, recuperación de antibióticos, enzimas y proteínas. Además se emplea en la limpieza de efluentes acuosos para remover contaminantes orgánicos.

Tabla 5. Propiedades físicas de la resina XAD-7

Matriz	Polímero de polimetacrilato entrecruzado.
Apariencia	Esferas blancas translúcidas
Tamaño de partícula	0.3-1.2 mm
Densidad (resina seca)	1.06 g /mL
Area superficial	400 m ² /g
Porosidad	50% (v/v)
Rango del tamaño de poro	1-650 Å ²

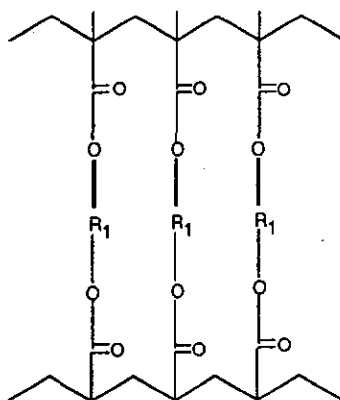


Figura 9. Estructura entrecruzada de polimetacrilato.

c) Resina Amberlite® XAD-2.²⁴

La resina XAD-2 es un adsorbente polimérico entrecruzado de poliestireno (Fig. 10), no iónico, que se encuentra en forma de esferas blancas. Este producto se caracteriza por su estructura macroreticular, gran tamaño de poro y una gran área superficial. El adsorbente XAD-2 tiene una excelente durabilidad física y estabilidad térmica, lo que permite emplearlo en operaciones en columna para los procesos de adsorción-desorción.

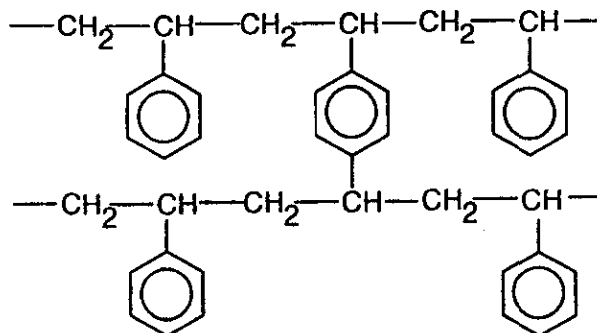


Figura 10. Estructura entrecruzada de poliestireno.

La Tabla 6 describe las características más relevantes de la resina XAD-2.

Tabla 6. Propiedades físicas de la resina XAD-2

Matriz	Polímero de poliestireno entrecruzado.
Apariencia	Esferas blancas
Tamaño de partícula	0.3-1.2 mm
Densidad (resina seca)	1.02 g /mL
Area superficial	290 m ² /g
Porosidad	41% (v/v)
Rango del tamaño de poro	1-350 Å ²

Dentro de sus aplicaciones están la recuperación y remoción de esteroides, enzimas, proteínas, compuestos aromáticos, surfactantes y pesticidas de sistemas acuosos. Además se ha empleado para detectar la presencia de narcóticos en sangre y orina.

1.10 EFS en las resinas Amberlite® XAD-2 y XAD-4.

Muchas técnicas están disponibles para la separación y preconcentración de compuestos orgánicos presentes en efluentes acuosos. Sin embargo en los últimos años la extracción en fase sólida (EFS) ha llegado a ser una técnica muy importante para preparar muestras en diferentes campos y particularmente, en el campo ambiental. En la literatura se encuentran muchos ejemplos del uso de adsorbentes sólidos para la EFS de orgánicos en disoluciones acuosas. Los soportes sólidos más comúnmente usados son las sílicas C₁₈ y C₈, el carbón y varias resinas poliméricas.²⁵

Mientras los compuestos apolares pueden ser fácilmente extraídos y preconcentrados con adsorbentes del tipo sílica C₁₈, los compuestos más polares, para los cuales los adsorbente poliméricos o el carbón son recomendados, pueden presentar cierta dificultad. Por ello se han desarrollado nuevos materiales para compuestos polares, principalmente copolímeros de gran superficie y con un alto grado de entrecruzamiento o bien resinas poliméricas químicamente modificadas.¹

Durante los últimos 15 años, las resinas porosas macrorreticulares han sido ampliamente usadas para la concentración de trazas de orgánicos en agua. Esto es particularmente cierto para las resinas poliestireno divinilbenceno Amberlite® XAD-2 y Amberlite® XAD-4.

El antecedente más importante de la aplicación de los copolímeros XAD en el enriquecimiento de trazas se encuentra en el trabajo publicado por Junk et.al²⁶ en 1974. Estos investigadores propusieron el uso de la resina Amberlite® XAD-2 para la EFS de un gran número de compuestos orgánicos a niveles de concentración entre 0.02-50000 µg/L en el agua. Asimismo, utilizando diferentes compuestos modelo compararon la eficiencia de recuperación de la llamada "Técnica XAD-2" con otras técnicas de adsorción. En 1977 Pietrzyk et. al^{20,21}

estudiaron la influencia de diversos parámetros en la adsorción de compuestos orgánicos por resinas XAD. Estos parámetros fueron: estructura del copolímero XAD y del compuesto orgánico a separar, pH, tipo y concentración de sales presentes. Wigilius et.al²⁷ compararon la adsorción en resinas XAD-2, la extracción líquido-líquido y el enriquecimiento en filtros de carbón como medios para recuperar compuestos polares y no polares a concentraciones inferiores a la ppb en agua. Ellos demostraron que con una optimización cuidadosa de los pasos de adsorción, desorción y concentración del eluato por evaporación, la técnica XAD-2 puede dar recuperaciones y niveles de blancos que resultan superiores en algunos aspectos. Sin embargo, la recuperación obtenida para compuestos muy polares, como algunos fenoles, fue muy baja con los tres métodos. Musty et.al²⁸ reportaron el uso de columnas XAD-4 para la concentración de PCB's e insecticidas clorados a niveles de ppb's en agua. Para estos experimentos los granos de resina fueron molidos y cribados a 60-85 mallas y 85-120 mallas. El resultado de su estudio fue que, en general, las recuperaciones mejoraban al utilizar las partículas de adsorbente más pequeñas, velocidades de flujo más bajas y lechos más largos. En 1990 Gawdzik et. al²⁹ reportaron el uso de partículas pequeñas (40-50 μm) de resina XAD-4 empacada en columna para la EFS de fenoles prioritarios. Obtuvieron recuperaciones completas para todos los fenoles, excepto el 2,4-dinitrofenol, al concentrar 100 mL de agua dopada a 0.4 mg/L de cada analito.

Muchos ejemplos más reportados en la literatura³⁰⁻³⁴ comprueban la efectividad de la técnica XAD-2 (o XAD-4) para la extracción y concentración de trazas de compuestos poco polares en agua. Sin embargo, los resultados obtenidos para compuestos más hidrofílicos son a menudo contradictorios. Esto pone en relieve la importancia de un estudio sistemático de la influencia de diferentes parámetros experimentales en la adsorción de este tipo de compuestos.

CAPITULO 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

A continuación se describe el procedimiento seguido para el estudio sistemático de la adsorción y desorción de un adsorbato modelo en las resinas poliméricas Ambersorb 563, XAD-7 y XAD-2, purificadas previamente mediante extracción con disolventes empleando un sistema Soxhlet.

El trabajo se desarrolló haciendo pasar un influente, que contiene al adsorbato, a través de una columna de vidrio empacada con la resina; el efluente de la columna se monitoreó por cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC) para determinar cuantitativamente la fracción del analito que se fuga de la columna. En cada toma de muestra se midió el volumen del efluente así como el tiempo total transcurrido, por lo que pudo calcularse el flujo promedio del proceso.

En la segunda parte, una vez cargada la resina con el soluto, se procedió a realizar la desorción utilizando el eluyente seleccionado. La desorción se monitoreó por HPLC y se midió el volumen de disolvente pasado por la columna a intervalos de tiempo periódicos.

2.1 Reactivos.

Todos los reactivos utilizados fueron grado R.A: (reactivo analítico, excepto donde se indique lo contrario), la pureza expresada se indica como porcentaje en peso.

Acetato de Amonio de Reactivos Químicos Monterrey R.A

Acetona de Baker (mínimo R.A)

Acetonitrilo grado HPLC de Prolabo (99.8% mínimo)

Acido maleico

Acido perclórico de Baker (69-72%)

Etér etílico de Baker

Fenol de Mallinkrodt (>99%)

Metanol de PQM, Baker o EMScience (mínimo R.A.)

Metanol técnico

4-Clorofenol de Merck (98%)

Agua HPLC

2.2 Condiciones cromatográficas para el análisis de las muestras obtenidas en los estudios de adsorción y desorción.

La determinación de los diferentes efluentes de fenol, se realizó por cromatografía de líquidos resolución (Cromatógrafo Gilson constituido por 2 bombas modelo 305 y 306, medidor de presión Gilson 805, mezclador Gilson 811B; Columna de acero inoxidable (150mm x 4.6 mm d.i.) empacada con fase reversa Spherisorb ODS-2 de 5 μm de diámetro de partícula; Detector espectrofotométrico UV-Vis de arreglo de diodos SpectroMonitor 5000 de Thermo Separation Products; Inyector de rizo Rheodyne 7125 con capacidad nominal de 20 μL ; Integrador Hewlett-Packard modelo 3396A; Baño de ultrasonido para degasificar disoluciones y fases móviles Sonicator modelo SC-100, Purificador y desionizador de agua Barnstead modelo NANOpure 04741 y Sistema de filtración de vidrio de Millipore modelo OMO279). Se utilizaron como fases móviles mezclas de Acetonitrilo y disolución de ácido perclórico (pH=2), como se muestra en la Tabla siguiente:

Tabla 7. Composición de fases móviles utilizadas.

Soluto	Fase móvil (ACN/SA) (Acetonitrilo/Disolución ácida)
Fenol	ACN-SA (pH=2) 25:75 v/v
4-Clorofenol	ACN-SA (pH=2) 30:75 v/v
Fenol con 4-Clorofenol	ACN-SA (pH=2) 35:75 v/v
Fenol con Resorcinol.	ACN-SA (pH=2) 25:75 v/v

Las condiciones cromatográficas que se utilizaron para el análisis de las muestras obtenidas en los procesos de adsorción y desorción de los diferentes adsorbatos en las resinas Ambersorb 563, XAD-7 y XAD-2 se describen en las Tablas 8 y 9.

Cabe mencionar que para monitorear las muestras de desorción se disminuía la sensibilidad conforme la concentración de éstas se incrementaba.

Tabla 8. Condiciones cromatográficas para el análisis de las muestras en la resina Ambersorb 563.

Soluto	Fase móvil	Detector		Flujo (mL/min)
		λ (nm)	Sensibilidad (UA)	
Acido maleico	Metanol-Agua 2:98 v/v (pH=1.7)	254	0.05	1
Anilina	Acetonitrilo-Agua 15:85 v/v (pH=7)	254	0.05	1
Fenol	Acetonitrilo-Agua 25:75 v/v (pH=2.0)	270	0.05	1

Tabla 9. Condiciones cromatográficas para el análisis de las muestras en las resinas XAD-7 y XAD-2.

Soluto	Fase móvil (ACN/SA)	Detector		Flujo (mL/min)
		λ (nm)	Sensibilidad (UA)	
Fenol	25:75 v/v (pH=2)	270	0.05	1
4-Clorofenol	30:75 v/v (pH=2)	270	0.05	1
Fenol con 4-Clorofenol.	35:75 v/v (pH=2)	270	0.05	1
Fenol con Resorcinol.	25:75 v/v (pH=2)	270	0.05	1

2.3 Preparación y acondicionamiento de la resina.

Purificación mediante extracción Soxhlet.

De acuerdo a las recomendaciones del fabricante³ y a varios artículos publicados^{26,31,34}, se debe preparar la resina antes de utilizarla. Inicialmente se lava con agua pura con el fin de eliminar algunos compuestos tales como cloruro y carbonato de sodio que utiliza el fabricante al empacar el producto con el fin de evitar el crecimiento de hongos y bacterias durante su periodo de almacenaje. Posteriormente, se efectúa un proceso de lavado con una serie de disolventes. En este caso y de acuerdo a la literatura se utilizó un aparato Soxhlet en donde se colocó la resina haciendo pasar una serie de disolventes por un periodo de 8 horas cada uno. La secuencia utilizada fue la siguiente: metanol, acetonitrilo y éter etílico; finalmente se paso la resina a metanol y ahí se almacenó. Con una porción de resina limpia se empacó la columna tomando la precaución de dejar al menos 1 cm de líquido sobre el nivel de la resina

Retrolavado

Antes de comenzar un experimento nuevo, la columna se reacondiciona con agua haciendo un retrolavado, el cual consiste en hacer pasar agua desionizada en dirección contraria a la que va a pasar la disolución que contiene el analito de interés.

Primero se hace pasar el agua lentamente y se incrementa el flujo hasta que el lecho de la resina se expanda ocupando el 100% de la columna, este flujo se mantiene hasta que el aire atrapado entre las partículas de la resina se ha removido. Se para el flujo de agua y se permite que la resina se asiente por gravedad. Después del retrolavado el lecho queda arreglado con las partículas más grandes en la parte inferior y las más pequeñas en la superior.

Cálculo del volumen de lecho de la resina y del flujo de la disolución de fenol.

Después de que la resina se ha asentado correctamente, se mide la altura que ocupa en la columna para con este dato obtener el volumen del lecho (ecuación 22, sección 1.4).

Por otra parte en los sistemas a gran escala empleados para procesar grandes volúmenes de disolución (sistemas de desionización de agua en la industria), se acostumbra expresar el flujo en número de volúmenes de lecho por hora (VL/h) en vez de las unidades usuales a pequeña escala que son los mL/min. Considerando que este trabajo tiene como objetivo estudiar los procesos adsorción/desorción en adsorbentes comerciales, cuya producción va encaminada al uso a gran escala, se decidió utilizar como unidades los VL/h. La relación entre los dos tipos de unidades es la siguiente:

$$\frac{F \times 60}{\pi r^2 \cdot L} = \frac{VL}{h} \quad (23)$$

Determinación del peso de la resina en un Volumen de Lecho.

Se determinaron los volúmenes de lecho para las alturas correspondientes a 4.5 y 10.3 cm, una vez obtenidos éstos se recuperó la resina y se puso a secar en una estufa a 60°C hasta peso constante. Para cada altura de lecho se realizó un promedio de las diferentes pesadas a fin de obtener el peso promedio de la resina.

2.4 Arreglo instrumental para los estudios de adsorción y desorción.

Los adsorbentes utilizados en el ámbito industrial con diversos fines son generalmente empacados en columnas de grandes dimensiones. El presente estudio se llevó a cabo a nivel laboratorio por lo que la resina se empaco en una columna de vidrio de dimensiones pequeñas.

La Fig. 11, muestra el montaje experimental utilizado en el estudio de la adsorción del compuesto modelo sobre la resina polimérica. Para ello se hace pasar un influente que contiene el adsorbato a través de una columna de vidrio (OMNI-FIT con pistón para adaptar la longitud, 1.54 cm d.i. x 15 cm de longitud máxima), empacada con el adsorbente mediante la válvula manual selectora

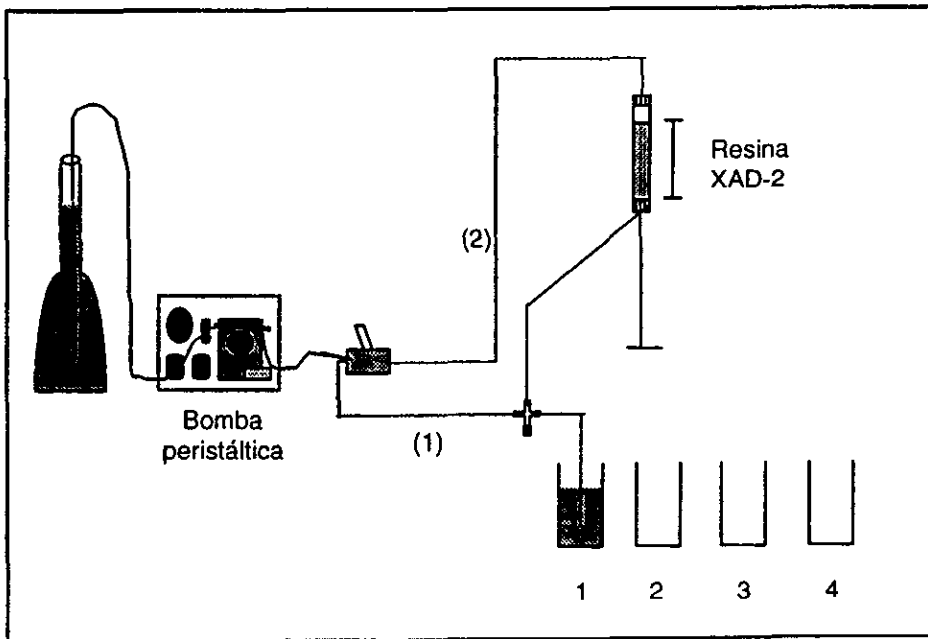


Figura 11. Arreglo instrumental para el estudio adsorción-desorción.

de flujo, canales (dirección de flujo (2)).

El llenado de las tuberías se realiza colocando la válvula selectora de flujo en la dirección de flujo (1).

El flujo se regula mediante una bomba peristáltica (Watson-Marlow de 55 r.p.m. provista del cabezal 303 de la misma marca) a la que puede adaptarse tubería de diferentes calibres (tubería de Silicon (d. i. = 0.8, 1.6, 3.2, 4.8 cm); tubería de teflón (0.062" d.i. x 1/8" d.e. x 20" de largo) y tubería capilar de PEEK), de acuerdo con el flujo deseado.

El estudio de la desorción se efectúa por un procedimiento similar; a través de la columna cargada con el soluto se hace pasar el disolvente orgánico adecuado. Tanto en la adsorción como en la desorción el efluente se monitorea tomando muestras a la salida de la columna a diferentes intervalos de tiempo. Estas muestras se cuantifican por cromatografía de líquidos de alta y con los datos de estas mediciones se traza la curva de ruptura o frente de migración del adsorbato en la columna (Fig. 12) o la curva de desorción (Fig. 13) a las condiciones experimentales empleadas.

Para los estudios de adsorción, en el eje de abscisas utilizamos como unidades los volúmenes de lecho y en ordenadas se gráfica la fracción de fenol en el efluente. De esta manera podemos comparar curvas obtenidas para cualquier concentración de fenol en la solución de carga. Cabe mencionar que la obtención de cada frente incluyendo el análisis de las alícuotas tomadas durante el experimento se lleva entre 15 y 40 horas dependiendo de las condiciones experimentales.

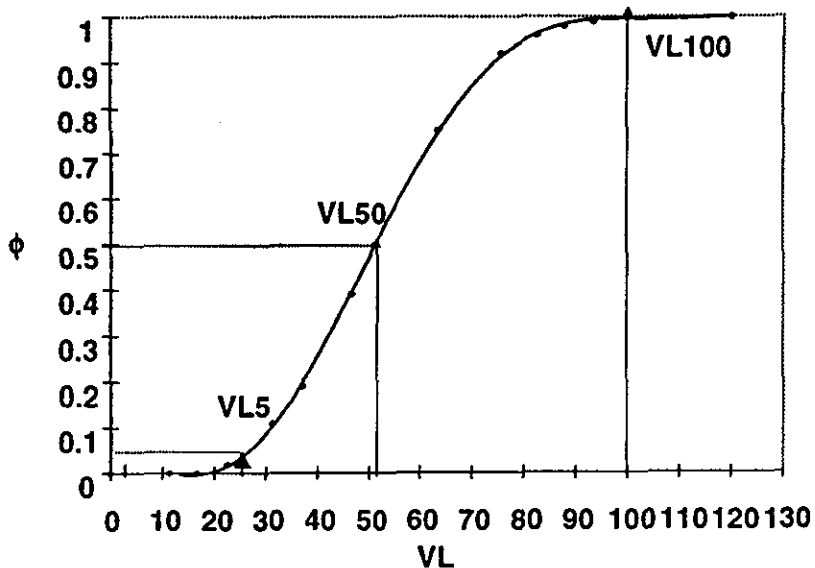


Figura 12. Frente de migración.

En la curva de ruptura destacan los valores de VL5, VL50 y VL100, que corresponden a las fracciones 0.05, 0.5 y 1 respectivamente. VL5 es el volumen de inicio de fuga del adsorbato, el cual se estableció en este trabajo a 5 % de la altura total del frente; VL50 es el estimador del volumen del frente estequiométrico y VL100 es el estimador del volumen de equilibrio.

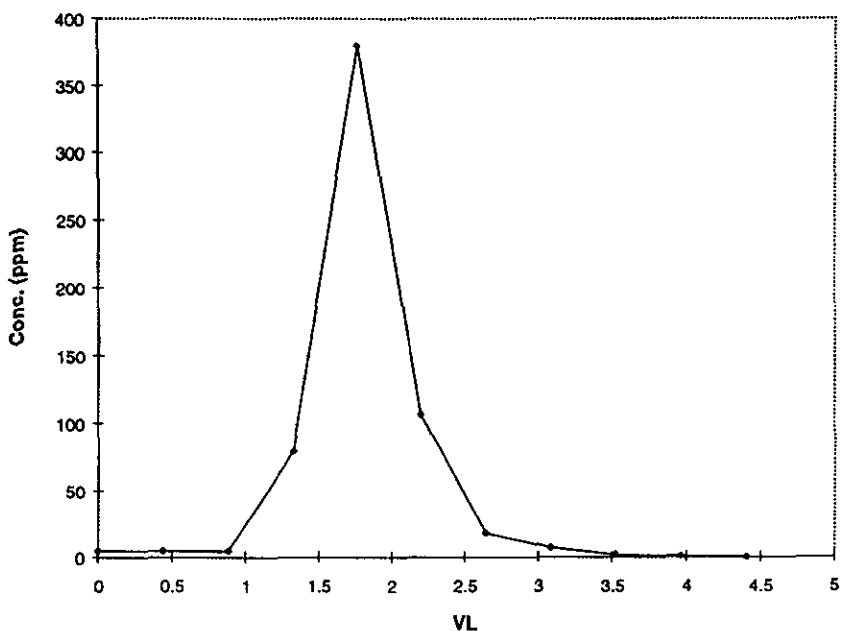


Figura 13. Curva de desorción de fenol de la resina XAD-2.

2.5 Estudio del proceso de adsorción en las diferentes resinas.

A continuación se describe el procedimiento utilizado para el estudio de la adsorción de fenol, anilina y ácido maleico en la resina Ambersorb 563 y fenol y 4-clorofenol en las resinas XAD-7 y XAD-2.

Al inicio de cada experimento en la columna se tenía a la resina en metanol, por lo que se procedía a pasar agua y a efectuar un retrolavado. Posteriormente se pasaba una disolución acuosa de composición y pH idénticos a los de la disolución que se estudiaría posteriormente pero sin el compuesto de interés. Una vez acondicionada la resina se ajustaba el flujo en VL/h con que se trabajaría durante todo el proceso de adsorción.

Estudio del proceso de adsorción en la resina Ambersorb 563.

Se trabajaron disoluciones acuosas dopadas con fenol, anilina y ácido maleico a las concentraciones y flujos mostrados en la Tabla 10.

Tabla 10. Estudio de adsorción a diferentes condiciones en la resina Ambersorb 563.

Adsorbato	pH	Concentración mg/L	Flujo mL/min	VL/h*
Fenol	2.0	10	1	9.18
Fenol	2.0	10	10	91.88
Anilina	7.0	10	1.13	10.38
Anilina	7.0	10	9.33	85.73
Acido Maleico	1.0	10	1.15	10.57
Acido Maleico	7.0	10	1.13	10.38

pH = 1,2 impuesto con ácido perclórico, pH = 7 impuesto con acetato de amonio 10^{-2} M
*UN VL = 6.53 cm^3 ; altura de lecho = 3.7 cm.

Estudio del proceso de adsorción con diferentes adsorbatos en la resina XAD-7.

Se trabajaron disoluciones acuosas dopadas con fenol y 4-clorofenol a las concentraciones y flujos mostrados en la Tabla 11.

Tabla 11. Estudio de adsorción a diferentes condiciones en la resina XAD-7.

Adsorbato	pH	Concentración mg/L	Flujo mL/min	VL/h*
Fenol	2.0	10	2.15	14.33
Fenol	2.0	5	0.57	3.8
4-Clorofenol	2.0	10	9.85	65.66

pH = 2 impuesto con ácido perclórico . * UN VL = 9.0 cm^3 ; altura de lecho = 5.1 cm.

Estudio del proceso de adsorción en la resina XAD-2.

a) Estudio a diferentes flujos.

En la Tabla 12 se muestra la velocidad de flujo empleada en los diferentes experimentos realizados en la resina XAD-2.

Tabla 12. Velocidad de flujo en la resina XAD-2.

Flujo mL/min	VL/h*
0.4	3.01
0.8	6.03
2.5	18.86
8.5	64.15

* UN VL = 7.95 cm^3 ; altura de lecho = 4.5 cm.

b) Estudio a diferentes concentraciones.

Se utilizaron disoluciones acuosas dopadas con fenol a pH=2.0, a concentraciones de 5, 10, 20, 60, 100 y 200 mg/L, a los flujos promedio mostrados en la Tabla 13 y 14.

Tabla 13. Estudio de adsorción a diferentes condiciones en la resina XAD-2.

Flujo Conc. VL/h* (ppm)	3.01	6.03	18.86	64.15
5	✓	✓	✓	
10	✓	✓	✓	✓
20	✓	✓	✓	
60	✓	✓	✓	
100	✓			
200	✓			

* UN VL = 7.95 cm³; altura de lecho = 4.5 cm.

c) Estudio a diferentes tamaños de lecho de la resina XAD-2.

Con el fin de verificar hasta que punto eran escalables los resultados obtenidos con una altura de lecho de 4.5 cm, se realizó un segundo estudio a una altura de lecho de 10.3 cm con los experimentos descritos en la Tabla 14.

Tabla 14. Experimentos en la resina XAD-2 a una altura de lecho de 10.3 cm.

Adsorbato	Concentración mg/L	VL/h*
Fenol	5	2.96
Fenol	10	2.96
Fenol	60	2.96
Fenol	200	2.96

* UN VL = 18.20 cm³; altura de lecho = 10.3 cm.

d) Estudio en presencia de 4-Clorofenol.

La disolución de trabajo fue de concentración 5 mg/L en fenol y 50 mg/L en 4-clorofenol preparadas a partir de disoluciones patrón, el pH se ajustó a un valor de 2.0. El flujo promedio durante el estudio fue 6.03 VL/h.

e) Estudio en presencia de Resorcinol.

La disolución de trabajo fue de concentración 5 mg/L en fenol y 50 mg/L en resorcinol preparada a partir de disoluciones patrón, el pH se ajustó a un valor de 2.0. El flujo promedio durante el estudio fue 5.73 VL/h.

f) Estudio de reproducibilidad.

Las disoluciones utilizadas fueron de 10 mg/L de fenol a pH = 2.0. Los experimentos se realizaron aleatoriamente durante el desarrollo de este trabajo para observar si el volumen de fuga no cambiaba por envejecimiento de la resina debido a su uso continuo en los ciclos de adsorción-desorción.

2.6 Estudio del proceso de desorción en las diferentes resinas.

Después de cada experimento de adsorción, la resina cargada se regeneró mediante un lavado con un disolvente orgánico (eluyente). Se tomaron alícuotas y se analizaron por HPLC hasta considerar que la desorción se había completado.

Los diferentes estudios del proceso de desorción en las diferentes resinas se describen a continuación:

a) Ambersorb 563.

En la Tabla 15 se describen los diferentes experimentos de desorción realizados en la resina Ambersorb 563.

Tabla 15. Estudio de desorción a diferentes condiciones en la resina Ambersorb 563.

Eluato	Carga aprox. (mg)	Eluyente	VL/h*
Fenol	29	Metanol	10
Fenol	26.04	Acetonitrilo	10
Anilina	27.05	Metanol-Acetonitrilo	8.82
Anilina	28.17	Acetona	9
Acido maleico	20.86	Metanol	9.65

* UN VL = 6.53 cm³; altura de lecho = 3.7 cm.

b) Resina XAD-7.

La Tabla 16 describe los experimentos de desorción realizados en la resina XAD-7.

Tabla 16. Estudio de desorción a diferentes condiciones en la resina XAD-7

Eluato	Carga aprox. (mg)	Eluyente	VL/h*
Fenol	8.31	Metanol	15.05
Fenol	9.33	Metanol	13.2
4-Clorofenol	33.57	Metanol	9.13

* UN VL = 9.0 cm³; altura de lecho = 5.1 cm.

c) Resina XAD-2.

En todos los experimentos efectuados con esta resina se utilizó como regenerante el metanol grado técnico por su bajo costo. La Tabla 17 muestra los experimentos de desorción desarrollados en la resina XAD-2 a una altura de lecho de 4.5 cm.

Tabla 17. Estudio de desorción a diferentes condiciones en la resina XAD-2.

Eluato	Carga (mg)	Eluyente	VL/h*
Fenol	2.95	Metanol	9.13
Fenol	2.56	Metanol	12.98
4-Clorofenol	14.65	Metanol	14.57
Fenol	4.54	Metanol	13.21
Fenol	4.78	Metanol	12.83
Fenol	3.68	Metanol	15.55
Fenol	2.66	Metanol	15.77
Fenol	8.46	Metanol	10.79
Fenol	8.12	Metanol	10.72
Fenol	6.71	Metanol	15.70
Fenol	17.22	Metanol	13.36
Fenol	20.71	Metanol	13.21
Fenol	18.84	Metanol	15.32
Fenol	24.51	Metanol	13.51
Fenol	45.70	Metanol	15.62

* UN VL = 7.95 cm³; altura de lecho = 4.5 cm.

La Tabla 18 muestra los experimentos de desorción desarrollados en la resina XAD-2 a una altura de lecho de 10.3 cm.

Tabla 18. Estudio de desorción a una altura de lecho de 10.3 cm.

Eluato	Carga (mg)	Eluyente	VL/h*
Fenol	6.71	Metanol	8.90
Fenol	10.31	Metanol	14.70
Fenol	40.83	Metanol	14.18
Fenol	98.41	Metanol	13.68

* UN VL = 18.20 cm³; altura de lecho = 10.3 cm.

En la Tabla 19 se muestran las condiciones para la desorción de fenol en presencia de 4-clorofenol.

Tabla 19. Estudio de desorción de fenol en presencia de 4-Clorofenol.

Carga Fenol (mg)	Carga 4-Clorofenol (mg)	Eluyente	VL/h*
2.70	49.29	Metanol	11.25

* UN VL = 7.95 cm³; altura de lecho = 4.5 cm.

En la Tabla 20 se muestran las condiciones para la desorción de fenol en presencia de resorcinol.

Tabla 20. Estudio de desorción de fenol en presencia de Resorcinol.

Carga Fenol (mg)	Carga Resorcinol (mg)	Eluyente	VL/h*
1.53	0.79	Metanol	12.08

* UN VL = 7.95 cm³; altura de lecho = 4.5 cm.

CAPITULO 3. PRESENTACION Y ANALISIS DE RESULTADOS.

3.1 Resultados en la resina Ambersorb 563.

Fenol.

a) Primer estudio del proceso adsorción-desorción.

El proceso de adsorción se realizó como se describió en el capítulo anterior. Se hicieron pasar 2900 mL de una disolución de fenol de 10 mg/L (pH=2) a un flujo promedio de 9.18 VL/h. El volumen de lecho en la columna en éste y todos los experimentos realizados en la resina Ambersorb 563 fue de 6.53 cm³. El experimento se realizó en aprox. 40 h. Con el propósito de determinar el frente de fuga del fenol de la columna, algunas alícuotas del experimento se analizaron por HPLC. Los resultados indican que, hasta el volumen examinado de 2900 mL, el fenol no ha comenzado a fugarse de la columna. Por tanto, después de este experimento la columna queda cargada con 29 mg de fenol aproximadamente. Considerando que la masa de resina empacada en la columna fue de 3.46 g, se deduce que la concentración de saturación de fenol en la columna es superior a los 8.38 mg de fenol/g de resina.

La desorción de fenol se realizó con metanol, sin embargo el análisis por cromatografía de líquidos de la última muestra de desorción, indica que ésta no fue completa, por lo que se realizó una segunda desorción empleando acetonitrilo como eluyente. El análisis de las muestras de desorción reveló que efectivamente no todo el fenol había sido desorbido con los 200 mL de metanol pasados. El acetonitrilo que es un eluyente más fuerte que el metanol continuó desorbiendo. Por lo tanto, se utilizó acetonitrilo como eluyente en el siguiente proceso de desorción.

b) Segundo estudio del proceso de adsorción-desorción.

Luego de acondicionar la resina, se llevó a cabo por segunda ocasión la adsorción de fenol, a un flujo promedio 10 veces mayor al experimento anterior (91.88 VL/h), haciendo pasar 2604 mL de una disolución de fenol de 10 mg/L (pH=2). El experimento se realizó en aprox. 4h. El análisis HPLC de las alícuotas del experimento de adsorción muestra que, hasta el volumen de 2604 mL, el fenol no se fuga de la columna. Por tanto, después de este experimento la columna queda cargada con 26.04 mg de fenol aproximadamente y la concentración de saturación de fenol en la columna es superior a los 7.52 mg de fenol/g de resina.

La desorción de fenol se realizó con acetonitrilo. Se analizaron por cromatografía de líquidos las últimas alícuotas del efluente y los resultados indican que la desorción de fenol con 250 mL de acetonitrilo es completa.

Anilina.

La resina Ambersorb 563 tiene una gran capacidad de adsorción para compuestos tipo fenólicos, ya que ni a flujos elevados aparece el frente de ruptura. Dado que el fenol no es un soluto adecuado para la comprensión del proceso de adsorción-desorción en la resina Ambersorb 563, se utilizó anilina en dicho estudio.

a) Primer estudio del proceso adsorción-desorción.

En la adsorción se hicieron pasar 2705 ml de una disolución de anilina de 10 mg/L (pH= 7) a un flujo promedio de 10.38 VL/h. El experimento se realizó en aprox. 40 h. El análisis de las alícuotas del experimento por HPLC indica que, hasta el volumen examinado de 2705 mL, la anilina no ha comenzado a fugarse

de la columna. Por lo tanto, después de este experimento la columna queda cargada con 27.05 mg de anilina aproximadamente y la concentración de saturación de anilina en la columna es superior a los 7.81 mg de anilina/g de resina.

La desorción de anilina se realizó con metanol pH=1 y el análisis de las muestras de desorción por HPLC, muestran que la desorción no es completa (Tabla 21), por lo que se prosiguió a completar la desorción con acetonitrilo. El análisis de las muestras de desorción revela que efectivamente no toda la anilina había sido desorbida con la cantidad de metanol adicionada. El acetonitrilo que es un eluyente más fuerte que el metanol, continuó desorbiendo.

b) Segundo estudio del proceso de adsorción-desorción.

Luego de acondicionar la resina, se realizó la adsorción de anilina por segunda ocasión a un flujo mayor (85.73 VL/h) al del experimento anterior, haciendo pasar 2817.5 mL de una disolución de anilina de 10 mg/L (pH=7). El experimento se realizó en aprox. 5h. Con el fin de verificar el frente de fuga de anilina a flujos altos se cuantificaron las últimas muestras de adsorción por cromatografía de líquidos. Los resultados indican que la anilina no se fuga a flujos altos después de pasar 2817.5 mL de muestra por la columna. Siendo así, la columna queda cargada con 28.17 mg de anilina aprox. y la concentración de saturación de anilina en la columna es superior a los 8.1 mg de anilina/g de resina.

Se utilizó acetona para llevar a cabo el estudio de la desorción. La desorción de anilina se realizó a un flujo promedio de 9 VL/h, haciendo pasar 60 mL de acetona. Se inyectaron muestras correspondientes a dicha desorción, éstas revelaron que al pasar más de 100 mL de acetona no se logra una desorción completa (ver Tabla 21). Esto representa una limitación para el uso del

Ambersorb 563 en la remoción de trazas de aminas aromáticas en efluentes, ya que el adsorbente no se puede regenerar

Tabla 21. Estudio de desorción en la resina Ambersorb 563.

Eluato	Eluyente	VL/h	Carga total. (mg)	Cantidad desorbida. (mg)	% Recuperación
Anilina	Metanol-Acetonitrilo	8.82	27.05	19.60	72.46
Anilina	Acetona	9	28.17	22.32	79.22
Acido maleico	Metanol	9.65	20.86	16.53	79.24

Acido maleico.

Hasta el momento se ha comprobado que la resina Ambersorb tiene propiedades muy fuertes, respecto a solutos aromáticos simples como el fenol y la anilina. Se comenzó por tanto el estudio de adsorción-desorción con: el ácido maleico

a) Primer estudio del proceso adsorción-desorción.

En la adsorción se hicieron pasar 2086 mL de una disolución de ácido maleico de 10 mg/L a pH = 1.0. El volumen de lecho en la columna fue de 6.53 cm³ y el flujo promedio corresponde a 10.56 VL/h. El experimento se realizó en aprox. 30h. Los resultados del análisis de las muestras de adsorción indican que, hasta el volumen examinado de 2086 ml, el ácido maleico no ha comenzado a fugarse de la columna. Por tanto, después de este experimento la columna queda cargada con 20.86 mg de ácido maleico aprox. y la concentración de saturación de ácido maleico en la columna es superior a los 6.02 mg de ácido maleico/g de resina.

La desorción de ácido maleico se realizó a un flujo promedio de 9.65 VL/h, haciendo pasar 120 mL de metanol. Se tomaron alícuotas de dicha desorción y se analizaron por cromatografía de líquidos. Los resultados muestran que no todo el ácido maleico es desorbido con los mL de metanol pasados (ver Tabla 21).

b) Segundo estudio del proceso adsorción-desorción.

El ácido maleico en su forma ácida como bionador H_2Ma no se fuga durante el proceso de adsorción, aún después de pasar 300 VL de muestra, no es posible obtener la curva de ruptura que permita explicar este proceso. Por tanto se recurrió al estudio del mismo soluto en su forma dibásica como Maleato imponiendo el pH a 7.0 (con acetato de amonio 10^{-2} M) durante el proceso de adsorción.

Mientras se realizaba el proceso de adsorción, se cuantificaban las muestras por cromatografía de líquidos. De acuerdo con los resultados cromatográficos este proceso no se concluyó, ya que no hubo evidencia de fuga del soluto aun después de haber pasado más de 500 mL, lo que nuevamente indicaba que el soluto se retenía muy fuertemente aún en su forma básica, impidiendo por ello realizar el estudio deseado.

3.2 Resultados en la resina XAD-7.

El análisis del proceso de adsorción de solutos orgánicos en la resina XAD-7, requirió de estudiar las características de retención de dichos solutos, ya que trabajar con un compuesto demasiado retenido conduce a experimentos de varios días, lo que limita el número de experimentos a realizar. Por otro lado con un compuesto de baja retención se pierde gran información, debido a que la fuga de tal compuesto sería rápida.

Para el estudio inicial de adsorción en la resina XAD-7 se eligió el fenol. Se empleó una disolución acuosa 10 mg/L (pH=2). La curva de fuga obtenida con una velocidad de flujo de 14.33 VL/h y un volumen de lecho de 9.0 cm³ se muestra en la Fig. 14. Como puede observarse el frente de fuga aparece a los 23 VL de la disolución del influente por la columna, y termina después de pasar 215 VL del influente por la columna, lo que indica que el fenol presenta una cinética de adsorción muy lenta.

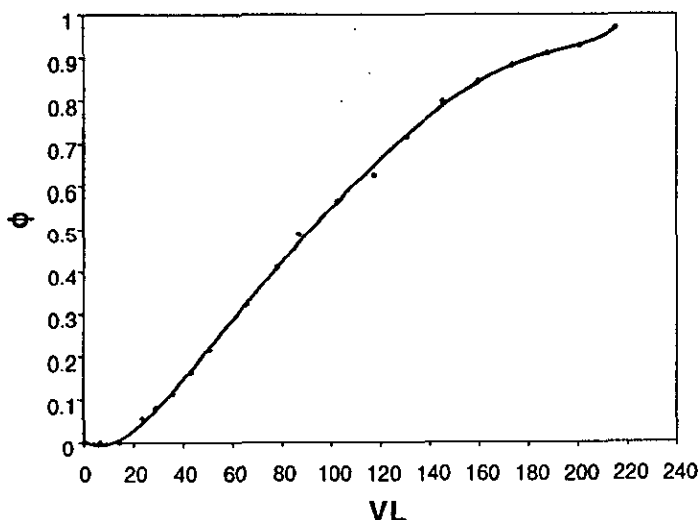


Figura 14. Curva de ruptura para fenol 10 mg/L, pH =2.0 (Flujo 2.15 mL/min = 14.32 VL/h), UN VL = 9.0 mL.

Con el fin de mejorar la retención del fenol se disminuyó la concentración a 5 mg/L y el flujo a 3.8 VL/h. La curva de ruptura en la Fig. 15 muestra que la fuga de soluto se alcanza a los 50 VL, sin embargo la cinética de adsorción sigue siendo lenta denotándose en el frente de fuga tan extendido.

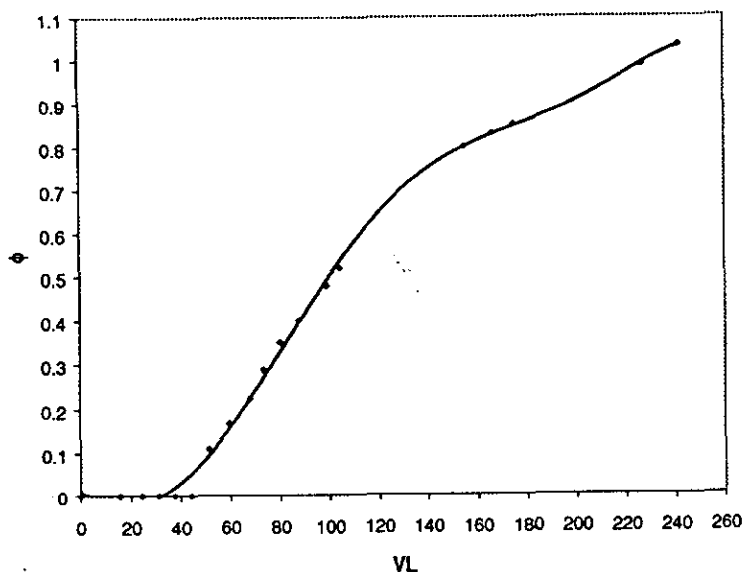


Figura 15. Curva de ruptura para fenol 5 mg/L, pH=2 (Flujo 0.57 mL/min = 3.8 VL/h), UN VL = 9.0 mL

Se decidió cambiar de soluto de prueba y se eligió al 4-clorofenol. Se estudió la adsorción de éste a una concentración de 10 mg/L a una velocidad de flujo elevada (65.66 VL/h) y un volumen de lecho de 9.0 cm³. La curva de ruptura de dicho soluto se muestra en la Fig. 16. Esta muestra que el 4-clorofenol es un soluto muy retenido (volumen estequiométrico a = 400 VL), aún a pesar de que la velocidad de flujo impide el establecimiento del equilibrio entre la resina y la disolución. No obstante el frente de fuga es muy extendido y concluirlo incluye varios días, lo cual representa una limitante para el estudio deseado. Además, el inicio del frente no está muy definido, tal vez debido a problemas en el reacomodo del lecho.

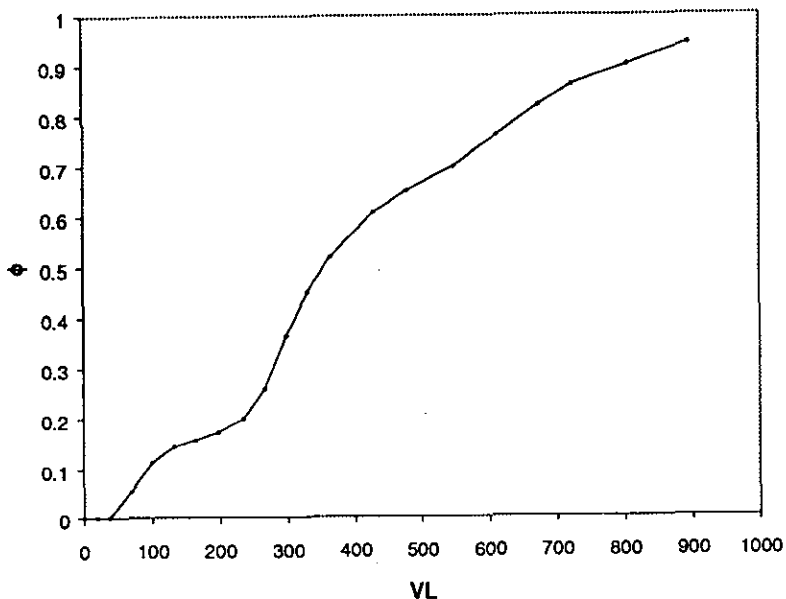


Figura 16. Curva de ruptura para 4-cloro fenol 10 mg/L, pH=2 (Flujo 9.85 mL/min = 65.66 VL/h), UN VL = 9.0 mL

La desorción de los solutos en la resina XAD-7 no presenta dificultad, ya que al emplear metanol como desorbente se obtienen porcentajes de recuperación del soluto con respecto a la cantidad retenida en la resina del orden del 99 %, como se muestra en la Tabla siguiente:

Tabla 22. Estudio de desorción en la resina XAD-7. Regenerante: metanol.

Eluato	VL/h	Carga Adsorción (mg)	Cantidad desorbida. (mg)	% R
Fenol	15.05	0.88	0.87	99.09
Fenol	13.2	0.97	0.98	100.45
4-Clorofenol	9.13	3.59	3.52	98.16

3.3 Resultados en la resina XAD-2.

Como se mencionó anteriormente en Ambersorb 563 se estudió la adsorción de fenol, anilina y ácido maleico y en ninguno de los casos se observó la fuga del soluto. Además el proceso de regeneración fue difícil empleando metanol y acetonitrilo. Luego se trabajó con la resina XAD7, la cual no es muy efectiva para adsorber compuestos medianamente polares de sistemas acuosos (fase reversa) ya que la fuga del soluto es rápida y la cinética de adsorción es lenta. Finalmente se decidió estudiar el proceso adsorción-desorción de compuestos orgánicos en la resina XAD-2.

3.3.1 Análisis de las curvas de ruptura obtenidas en la resina XAD-2.

Ecuación de ajuste.

En este trabajo se trazaron gráficas de fracción de soluto en efluente (ϕ) en función del volumen de soluto pasado a través de la columna, expresado como número de volúmenes de lecho (VL). Para interpretar los datos experimentales obtenidos y calcular la cantidad de soluto adsorbido en cada experimento, se recurrió a buscar una ecuación que, ajustada a los datos representa los frentes obtenidos lo mejor posible. Se empleó el programa Origin[®] y el mejor ajuste se obtuvo con una ecuación Boltzman cuya expresión es la siguiente:

$$Y = \frac{A_1 - A_2}{1 + e^{\left(\frac{X - X_0}{dx}\right)}} + A_2 \quad (24)$$

Donde A_1 es el valor inicial del ajuste, A_2 el valor final, X_0 el punto de inflexión de la curva y dx una constante de tiempo.

La ecuación de ajuste permitió determinar los valores de VL5, VL50 y VL100 que corresponden a las fracciones 0.05, 0.5 y 1 respectivamente. Con ayuda del programa Mathcad[®] se procedió a integrar el área bajo la curva correspondiente a cada una de las fracciones mencionadas, utilizando la ecuación de ajuste. Esta área es proporcional a la cantidad de soluto no retenido en la columna hasta el valor de VL donde se integra.

Cálculo de q' .

En una curva de ruptura (ver Fig. 17) el punto de ruptura es aquél en donde la concentración en el efluente alcanza un valor límite máximo permitido. La concentración de soluto en el adsorbente cuando se alcanza este punto se denomina concentración de ruptura, q' (mg/g.r.s); el tiempo transcurrido desde el inicio del proceso hasta dicho punto se llama tiempo de ruptura o de fuga (t_f) y el volumen del efluente se denomina volumen de fuga (V_f), y puede ser expresado en mL o en número de volúmenes de lecho.

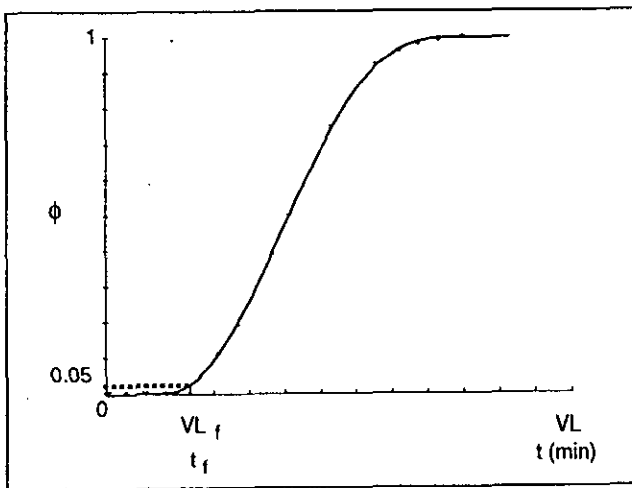


Figura 17. Volumen y tiempo de fuga.

A partir de la gráfica se determinó el volumen de inicio de fuga del fenol como el correspondiente al 5 % de la altura total de frente. Se optó por trabajar con este valor debido a que con valores más pequeños se incurre en un mayor error al hacer la determinación en la curva de ajuste con el programa Origin[®].

Utilizando el número de volúmenes de lecho, VL5, la concentración del influente, Co (mg/L), el volumen de lecho, UN VL (L), el peso de la resina en la columna, se calcularon los miligramos adsorbidos de fenol por gramo de resina seca en el punto de fuga, (q'), de la siguiente manera:

$$q' = \frac{\text{mg fenol adsorbidos}}{\text{g.r.s}} = \frac{\text{Número VL(VL5)} \times \text{UN VL (L)} \times \text{Co (mg/L)}}{\text{g.r.s}}$$

Cálculo de qe.

El rectángulo (k,d,e,h,k), en la Fig. 18, corresponde a la cantidad total de soluto. El área bajo la curva representa la cantidad de soluto no retenido en la resina mientras que el área encima de la onda la cantidad de soluto retenido en la resina, es decir la concentración de soluto en el adsorbente en equilibrio con la concentración de soluto en el influente Co y se denomina, qe. Utilizando la concentración del influente, Co (mg/L), el número de volúmenes de lecho, VL, el volumen de lecho, UN VL (L), el peso de resina en la columna y las áreas obtenidas, se calculó la cantidad total de soluto y las cantidades retenida y no retenida en la resina. A partir de estos valores, se realizó el cálculo de la concentración de soluto en el adsorbente, (qe), expresada como miligramos de soluto por gramo de resina seca; o bien en unidades de milimol por gramo de resina seca al emplear el peso molecular del soluto.

Una segunda aproximación que permite calcular la cantidad de fenol que adsorbe la columna hasta su saturación, (qe), se basa en la suposición de un

frente estequiométrico. En este cálculo se traza una perpendicular al eje de las abscisas en VL50 (estimador del volumen estequiométrico), de tal manera que el área bajo la curva y el área sobre la curva son idénticas (Fig. 18). De esta manera los mg adsorbidos de fenol se calculan como sigue:

$$q_e = \frac{\text{mg fenol adsorbidos}}{\text{g.r.s}} = \frac{\text{Número VL(VL50)} \times \text{UN VL (L)} \times C_o \text{ (mg/L)}}{\text{g.r.s}}$$

Cabe señalar que la comparación de ambos métodos conduce a resultados muy parecidos, como lo muestra la Tabla 23.

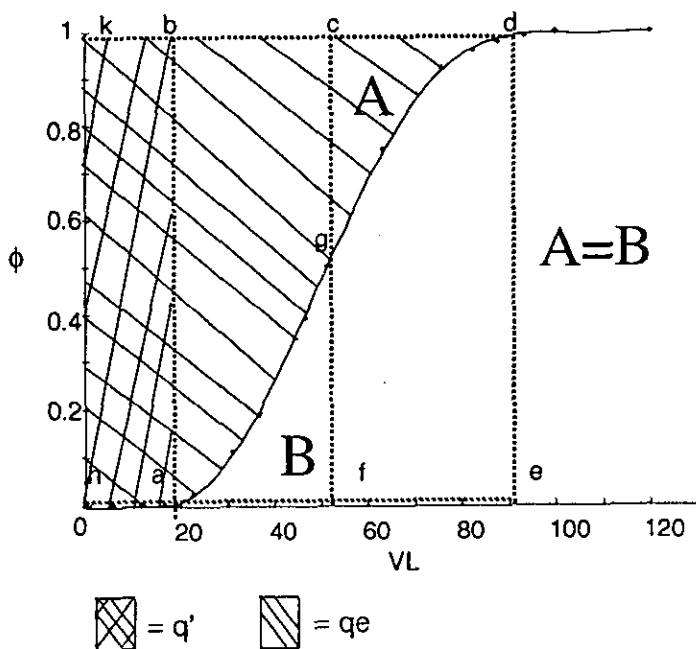


Figura 18. Análisis de un frente real.

Tabla 23. Concentración de fenol en la resina al equilibrio en función de la concentración del influente, determinada por dos métodos distintos.

Co (mg/L)	VL50 (VL)	qe* (mg/g.r.s)	qe** (mg/g.r.s)
5	75.70	0.97	0.99
10	61.12	1.57	1.59
20	52.12	2.78	2.72
60	40.78	6.81	6.39
100	35.07	8.06	9.17
200	28.94	15.03	15.13

* Cálculo a partir de las áreas obtenidas, ** cálculo a partir del frente estequiométrico.

Cálculo de LUB y LES.

En la Fig. 18 el rectángulo (h,f,c,k,h) corresponde al adsorbente cargado a sus concentración de equilibrio, q_e (mg/g.r.s) y constituye la sección equivalente de equilibrio, LES. Mientras que el área (f,e,d,c,f) corresponde al adsorbente no utilizado, definida como la sección equivalente de lecho no utilizado, LUB. El LUB (en cm) se obtiene a partir de la expresión siguiente:

$$LUB = \left(1 - \frac{q'}{q_e}\right) \times L \quad (25)$$

Donde q' (mg/g.r.s) es la concentración en la resina a VL5, q_e (mg/g.r.s) es la concentración de equilibrio y L es la longitud de lecho (en cm). Siendo así, el LES (en cm) se calcula por diferencia:

$$LES = L - LUB \quad (26)$$

3.3.2 Análisis de los los datos de desorción.

Para analizar los resultados de desorción se trazaron gráficas de concentración de soluto en el efluente (mg/mL) en función del volumen de eluyente pasado por la columna, expresado en mL. Al integrar el área bajo la curva de dicho gráfico con ayuda del programa Origin[®], se determinó la cantidad de soluto desorbido en mg o bien, utilizando el peso del lecho de la resina las unidades quedan en mg desorbidos de soluto/g.r.s.

La cantidad de soluto desorbido (q_d) dividida por la cantidad retenida de soluto en la columna en el proceso de adsorción (q_e), representa la fracción de soluto recuperado y al multiplicar esta cantidad por 100 se obtiene el porcentaje de recuperación del soluto (%R).

3.3.3 Reproducibilidad de los frentes de ruptura.

Teniendo como antecedente estudios previos de reproducibilidad en la resina XAD-4⁴, se decidió verificar dicho estudio en la resina XAD-2 realizando tres experimentos independientes de adsorción del fenol (a concentración de 10 mg/L), utilizando la misma columna. Estos experimentos se realizaron aleatoriamente durante el tiempo que se desarrolló este trabajo (12 meses aprox.). Las curvas de ruptura obtenidas se muestran en la Fig. 19.

Se puede observar que la curva de ruptura de los tres experimentos es muy parecida. Los pequeños desplazamientos entre los frentes pueden deberse a diferencias en la forma del reacomodo del lecho de resina después del retrolavado.

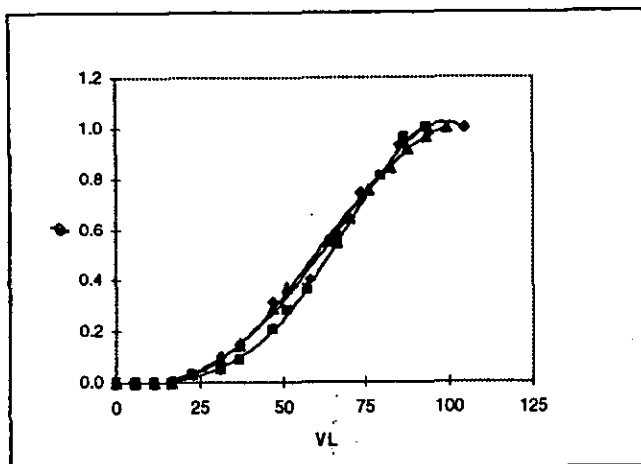


Figura 19. Reproducibilidad. Fenol 10 mg/L, UN VL 7.95 mL y 3.01 VL/h. El orden en el que se desarrollaron los experimentos es el siguiente: \blacklozenge , \blacksquare , \blacktriangle .

Para cada uno de los frentes se determinó VL5 y VL50 y se calculó la concentración del soluto adsorbido q' y q_e . Los resultados se presentan en la Tabla 24.

Tabla 24. Valores de q' y q_e en el estudio de reproducibilidad.

Experimento.	C_e (mg/L)	q' (mg/g.r.s)	q_e (mg/g.r.s)
\blacklozenge	10	0.595	1.592
\blacksquare	10	0.593	1.611
\blacktriangle	10	0.590	1.587
	x	0.592	1.596
	s	0.002	0.012

Se deduce de lo anterior que los resultados obtenidos en los experimentos de adsorción son repetibles. Además de que estos no muestran ninguna tendencia en los valores de q' y q_e con el tiempo. Se infiere por tanto que, la columna no se degradó con los numerosos experimentos adsorción-desorción a que fue sometida durante meses.

3.3.4 Efecto de la velocidad de flujo de la disolución sobre la adsorción.

A continuación se muestran los frentes a diferentes velocidades de flujo obtenidos para diferentes concentraciones de fenol en el influente (Figs. 20, 21, 22 y 23).

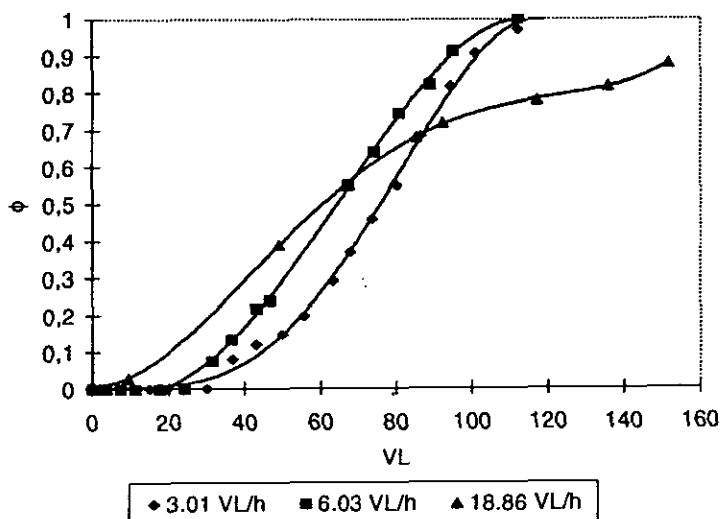


Figura 20. Frentes de migración del fenol en la columna de resina XAD-2. (Concentración 5 mg/L)

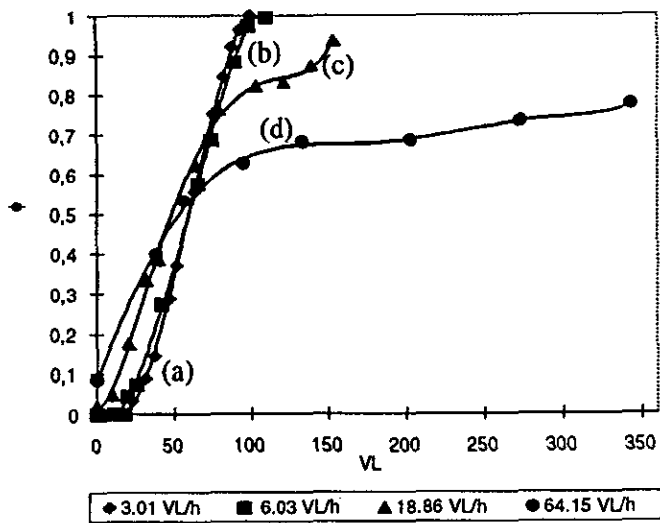


Figura 21. Frentes de migración del fenol en la columna de resina XAD-2. (Concentración 10 mg/L)

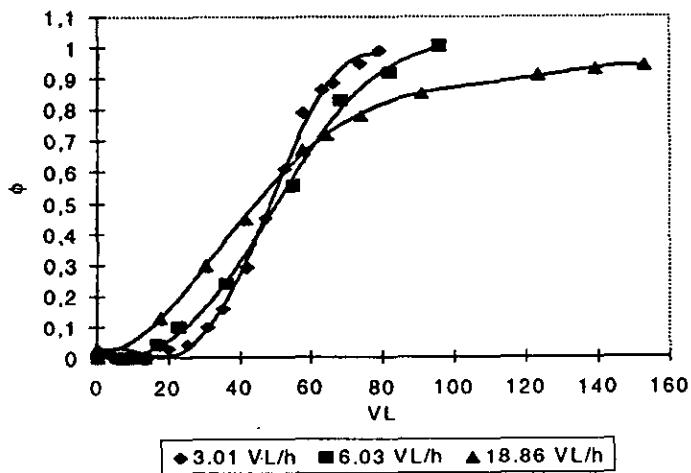


Figura 22. Frentes de migración del fenol en la columna de resina XAD-2. (Concentración 20 mg/L)

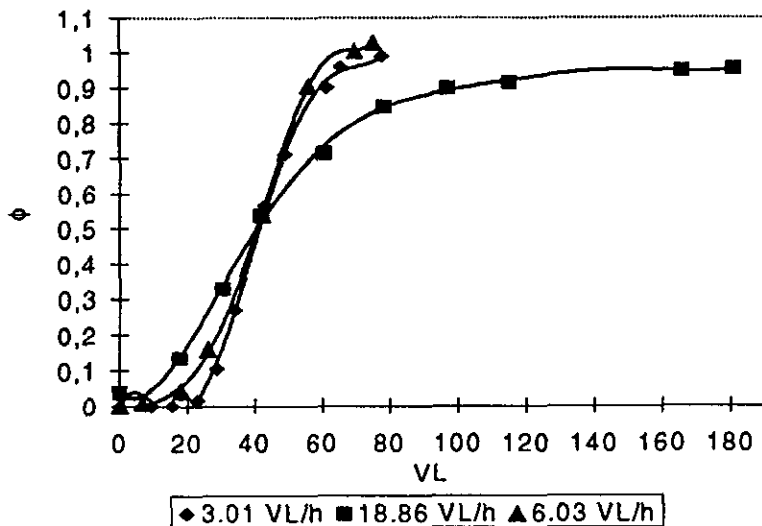


Figura 23. Frentes de migración del fenol en la columna de resina XAD-2. (Concentración 60 mg/L)

Las observaciones para los frentes obtenidos son:

1. El comportamiento a las cuatro concentraciones estudiadas sigue la misma tendencia, a flujos elevados el punto de ruptura aparece en el efluente a volúmenes menores. De hecho en los cuatro casos se observa que a un volumen de flujo mayor o igual a 18.86 VL/h, el soluto aparece en el efluente desde el inicio del experimento y la curva de ruptura es incompleta.
2. Las curvas son más afiladas para los flujos más pequeños. A muy altas velocidades de flujo la curva es extremadamente dispersa y no llega a alcanzar su valor límite de $\phi = 1.0$.
3. El volumen del efluente (expresado como número de volúmenes de lecho) que corresponde al punto $\phi = 0.5$ es muy cercano para todas las curvas obtenidas a una misma concentración.

Con respecto a cada una de las observaciones mencionadas anteriormente se presenta a continuación una discusión más amplia, a través de la cual se intentan interpretar y relacionar los fenómenos con los conceptos teóricos de la adsorción y derivar si es posible, conclusiones de orden práctico.

1. Los resultados muestran que la "eficiencia del proceso definida como "el grado de saturación del adsorbente cuando éste se retira del proceso (generalmente al punto de ruptura) para enviarlo a regeneración o desecho", disminuye a medida que la velocidad del flujo de la disolución de alimentación aumenta. Esto se observa claramente en la Fig. 24 y la Tabla 25, que muestran la concentración de soluto en el adsorbente al punto de ruptura en función de la velocidad de flujo de la disolución. Para las cuatro concentraciones analizadas se observa una drástica disminución en la cantidad de soluto adsorbido al aumentar la velocidad de flujo.

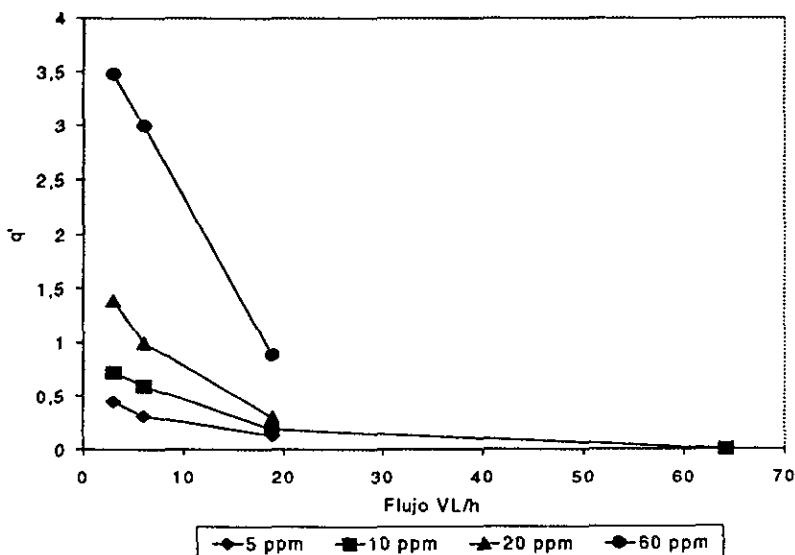


Figura 24. q' en función del flujo promedio de la disolución.

Tabla 25. Valores de VL y q' para cada concentración a diferentes flujos.

Flujo 3.01 VL/h.			
Concentración. (mg/L)	Volumen de ruptura.		q' * (mg/g.r.s)
	VL	(mL)	
5	33.95	269.90	0.444
10	27.58	219.30	0.721
20	26.57	211.27	1.389
60	22.15	176.10	3.471
100	18.92	150.41	4.947
200	16.99	135.08	8.886
Flujo 6.03 VL/h.			
5	23.96	190.48	0.313
10	22.86	181.80	0.597
20	19.11	151.96	0.999
60	19.04	151.42	2.987
Flujo 18.86 VL/h.			
5	9.875	78.50	0.129
10	7.10	56.44	0.185
20	5.74	45.69	0.300
60	5	39.75	0.883
Flujo 64.15 VL/h.			
10	0	0	0

*Concentración de soluto en el adsorbente al punto de ruptura, en mg/ gramo de resina seca.

Lo anterior significa que en una aplicación macro (recuperación de compuestos de aguas de proceso o pulido final de aguas de desecho) para procesar grandes volúmenes de disolución es más efectivo utilizar lechos grandes trabajados a flujos inferiores a 10 VL/h que utilizar columnas de dimensiones relativamente pequeñas a altas velocidades de flujo. En este último caso el desperdicio de la columna es excesivo.

En efecto la gráfica 25, muestra que para una concentración dada de soluto la fracción de columna no utilizada (LUB/L) al punto de ruptura aumenta en forma aproximadamente proporcional al flujo si el frente es completo. En el caso de frentes incompletos, la longitud de la zona de transferencia de masa es mayor que

la longitud de la columna, la fracción de columna no utilizada es 1 y se desperdicia totalmente la capacidad de adsorción de la resina. En nuestros experimentos esto se observa para flujos superiores a ≈ 19 VL/h.

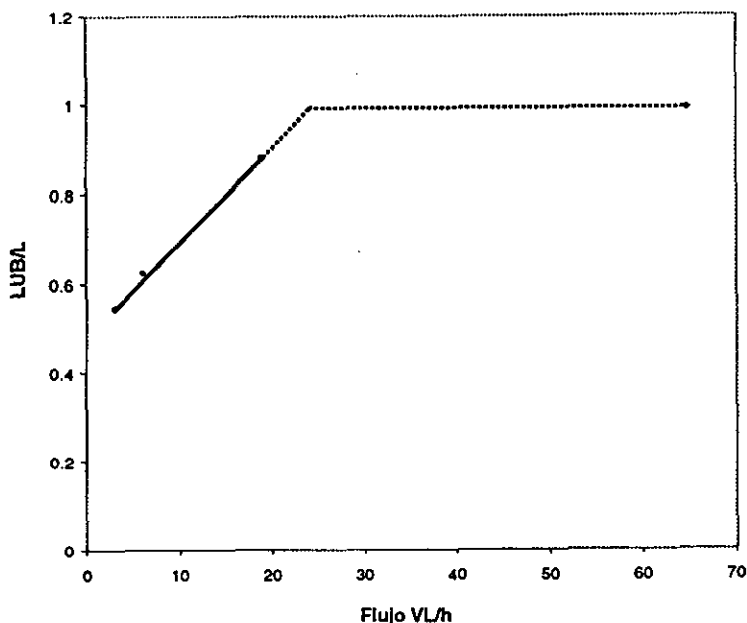


Figura 25. LUB/L vs flujo para una concentración de 10 ppm.

Por otra parte, en lo que se refiere a la aplicación analítica de las resinas XAD (principalmente XAD-2 y XAD-4) para la extracción en fase sólida de orgánicos en agua, los resultados obtenidos pueden servir de guía para un uso correcto de estos adsorbentes.

Según lo mencionado en la sección 1.10, los resultados de EFS reportados por diferentes investigadores son contradictorios predominando muy bajos porcentajes de recuperación de compuestos tales como el fenol. Una explicación probable es que en muchos de los experimentos se utilizan lechos muy pequeños

operados a velocidades de flujo altas para procesar volúmenes de muestra relativamente grandes. De acuerdo a nuestros resultados, es evidente que en estos casos los compuestos polares como el fenol se fugan desde el inicio del proceso. Por otra parte en algunos casos se reportan recuperaciones bajas pero no nulas (aprox. 40 %); esto se puede explicar con base en la forma del frente de ruptura obtenido a velocidades de flujo muy elevadas. En efecto, el frente es tan disperso (ver Fig. 21.d) que aunque una buena parte del fenol se fuga, la columna continúa adsorbiendo soluto durante un tiempo (o volumen de carga) indefinido ya que el estado de saturación no se alcanza.

2. Respecto a la segunda observación. Se mencionó en el capítulo 1 que la forma final del frente es el resultado del balance entre dos tipos de efectos, los efectos cinéticos debidos a la resistencia a la transferencia de masa (externa, en los poros y superficial) que tienden a ensanchar la zona de transferencia de masa y los efectos termodinámicos relacionados con la curvatura de la isoterma que, en el caso de isotermas convexas, tienden a formar un frente estequiométrico. Dado que los efectos termodinámicos son independientes del flujo, entonces es la cinética la única responsable del cambio en la forma del frente al variar el flujo.

El coeficiente de difusión externa (k_f , capítulo 1) depende de la velocidad de flujo, incrementando su valor al aumentar ésta. Lo anterior implica que la velocidad de transporte de masa en la capa externa es más rápida a flujos mayores por lo que en esas condiciones la longitud de la zona de transferencia de masa debería disminuir. Puesto que en los experimentos realizados se observa un comportamiento contrario, se deduce que la resistencia a la transferencia de masa externa no es el factor cinético predominante en las condiciones en que se trabajó.

Se ha reportado¹ que los coeficientes de difusión intrapartícula (D_p y D_s) son independientes de la velocidad de flujo. Sin embargo, Glueckauf¹⁸ ha demostrado que, en columnas empacadas con adsorbentes porosos, la lenta

velocidad de transporte de masa intrapartícula conduce a un estado de no equilibrio local responsable del ensanchamiento de los frentes. Al disminuir drásticamente el tamaño de partícula de los granos de adsorbente y/o la velocidad del flujo se alcanza un equilibrio más completo y los frentes de migración del soluto se afilan independientemente de la forma de la isoterma. Considerando el fenómeno de no equilibrio en el caso de un soluto con isoterma convexa del tipo Freundlich, Glueckauf dedujo la ecuación siguiente para la curva de elución de un frente en su estado final (estado estacionario).

$$V - V_f = \frac{-F(\gamma 2Rp)^2}{D_{intra} \left(1 - \frac{1}{n}\right)} \ln \left[1 - \phi^{(1-1/n)} \right] \quad (27)$$

Donde V es el volumen de disolución alimentando la columna que corresponde a la elución de un punto cualquiera del frente; ϕ es la fracción de la concentración inicial que corresponde a dicho punto ($\phi=C/C_0$), V_f es el volumen que corresponde al punto de ruptura del frente, D_{intra} es el coeficiente de difusión intrapartícula del soluto (cm^2/s), $1/n$ es el exponente de la isoterma de Freundlich, R_p es el radio de la partícula de adsorbente (cm), F es el flujo (mL/s) y γ es un factor correctivo que depende de la geometría de la partícula ($\gamma < 1/2$).

La ecuación 27 implica que la longitud de la zona de transferencia de masa es directamente proporcional a la velocidad de flujo. Esto corresponde bastante bien a los resultados obtenidos en nuestros experimentos (Fig. 25). Por tanto se puede concluir que, en columnas de resina XAD-2, la resistencia a la transferencia de masa está controlada por la difusión intrapartícula.

3. Respecto a la tercer observación. En toda curva de ruptura existe un punto que se encuentra entre el volumen de ruptura y el volumen de saturación total y que corresponde al volumen de carga que idealmente debería saturar la columna. Este

punto recibe el nombre de punto estequiométrico o volumen estequiométrico y se encuentra en el centro de masa de la zona de transferencia de masa.

El punto estequiométrico representa el estado de equilibrio del soluto entre el fluido y el sólido por lo que, siendo de naturaleza termodinámica, es en principio independiente de la velocidad de flujo de la disolución.

Los resultados obtenidos en este trabajo y presentados en las Figs. 20, 21, 22 y 23 muestran que, efectivamente, para una concentración dada de soluto en el influente, todos los frentes obtenidos a diferentes velocidades de flujo tienden a cruzarse cerca del mismo punto. El pequeño desplazamiento que existe para algunas de las curvas puede ser atribuido al error experimental debido a la imprecisión en la medida del volumen del fluido, la toma de alícuotas, los diferentes reacomodos del lecho después del retrolavado, etc...

En todos los casos el punto de cruce, que identificamos con el punto estequiométrico, se encuentra cercano al valor de ordenada $\phi = 0.5$, por lo que tomar este valor de ordenada para estimar el volumen estequiométrico parece razonable.

El volumen estequiométrico, al corresponder a un estado de equilibrio, permite calcular q_e , es decir la concentración de soluto en el adsorbente en equilibrio con la concentración inicial C_0 en el influente (ver sección de cálculos 3.3.1).

La Fig. 26 muestra que el valor de concentración de equilibrio del soluto en el adsorbente obtenido a partir del estimado del punto estequiométrico es independiente del flujo para las cuatro concentraciones de soluto en el influente estudiadas.

Es interesante notar que aun en el caso de un frente incompleto y difuso como el de la Fig. 21.(d) los parámetros de equilibrio pueden ser determinados razonablemente bien utilizando el volumen que corresponde a $\phi = 0.5$, aun cuando este experimento nunca llega a un estado global de equilibrio entre la columna y la disolución.

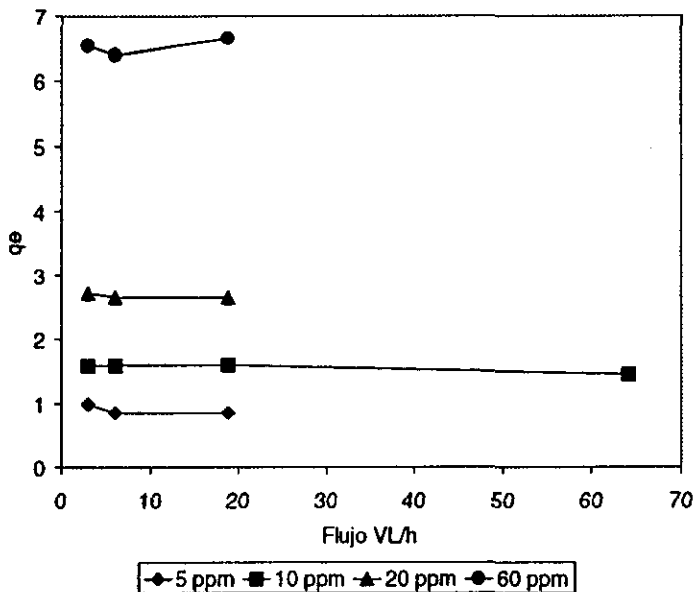


Figura 26. q_e en función del flujo promedio de la disolución.

3.3.5 Efecto de la concentración de la disolución sobre la adsorción.

Las Figs. 27, 28 y 29 muestran los frentes obtenidos para diferentes concentraciones de fenol en el influente a velocidades de flujo de 3.01, 6.03 y 18.86 VL/h.

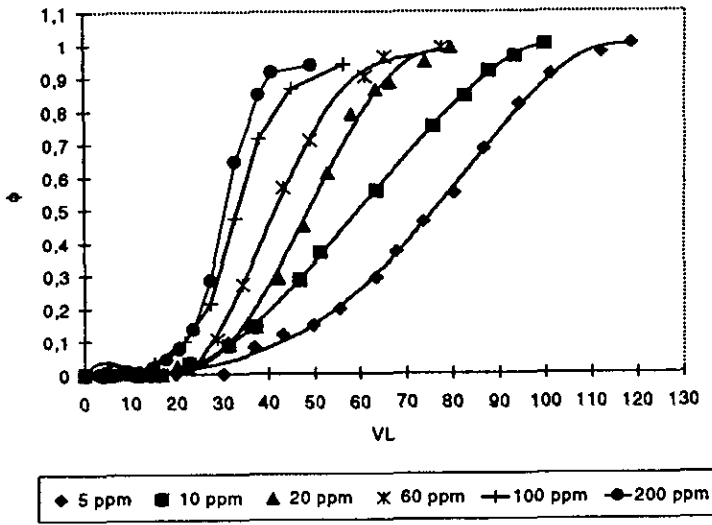


Figura 27. Análisis frontal de fenol en la columna de resina XAD-2, (3.01 VL/h).

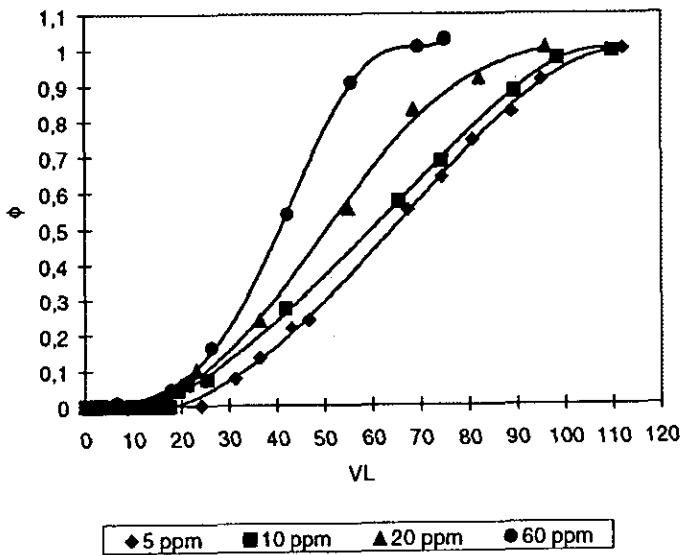


Figura 28. Análisis frontal de fenol en la columna de resina XAD-2, (6.03 VL/h)

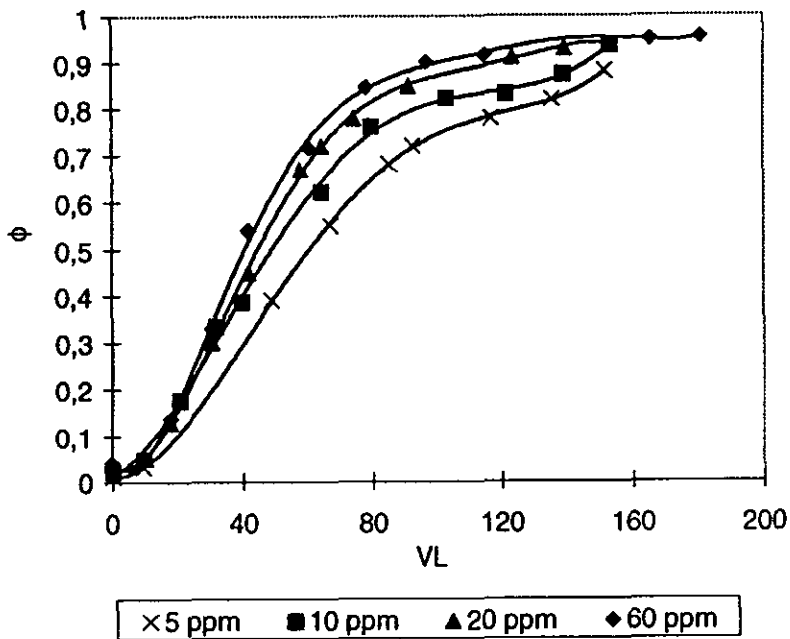


Figura 29. Análisis frontal de fenol en la columna de resina XAD-2, (18.86 VL/h).

En las tres figuras se pueden hacer las observaciones siguientes:

1. Para un flujo dado, a mayor concentración de soluto en el influente el frente emerge de la columna más rápido. Esto significa que tanto el punto de ruptura como el punto estequiométrico (evaluado para $\phi=0.5$) aparecen en el efluente a volúmenes menores cuando la concentración del soluto aumenta.
2. En los flujos de 3.01 y 6.03 VL/h se observa que a medida que aumenta la concentración de soluto en la disolución de carga, los frentes son más afilados y por tanto la ZTM es más estrecha.

3. En los frentes correspondientes a flujos de 18.86 VL/h, una pequeña fracción del soluto (<5%) se fuga de la columna desde el inicio del experimento para todas las concentraciones estudiadas. No se observa un afilamiento del frente al aumentar la concentración. El estado de saturación de la columna no se alcanza completamente ya que las curvas tienden asintóticamente a su valor límite de $\phi \approx 0.1$.

A continuación se presenta la discusión correspondiente a cada una de las observaciones mencionadas anteriormente.

1. El punto estequiométrico de las curvas representa el estado de equilibrio del soluto entre el fluido y el adsorbente. Las curvas muestran que el estado de equilibrio no es el mismo para diferentes concentraciones del soluto lo que implica que la isoterma de adsorción no es lineal. De hecho, una disminución en el volumen correspondiente al punto estequiométrico al aumentar la concentración de soluto en el influente, es el resultado de una isoterma de adsorción convexa.

En la Tabla 26 se reporta para cada flujo la concentración de soluto en el adsorbente en equilibrio con su concentración en la disolución de carga y en la Fig. 30 se grafican estos valores para obtener la isoterma de adsorción correspondiente.

La Fig. 30 corrobora que los valores de equilibrio son independientes de la velocidad de flujo como se había concluido en la sección precedente. En efecto, considerando las pequeñas desviaciones debidas al error experimental, se puede decir que la isoterma es la misma para los tres flujos estudiados.

Tabla 26. Valores de q_e para cada concentración a diferentes flujos.

Flujo 3.01 VL/h.			
Co*	Volumen estequiométrico.		qe**
	VL	mL	
5	75.70	601.81	0.99
10	60.72	482.72	1.58
20	52.12	414.35	2.72
60	41.71	331.59	6.54
100	35.07	278.80	9.17
200	28.94	230.07	15.13
Flujo 6.03 VL/h.			
5	65.082	517.40	0.85
10	61.12	485.90	1.59
20	50.93	404.89	2.66
60	40.78	324.20	6.39
Flujo 18.86 VL/h.			
5	65.48	520.56	0.85
10	60.79	483.28	1.59
20	50.89	404.57	2.66
60	42.39	337	6.65
Flujo 64.15 VL/h.			
10	55.51	441.30	1.45

*Concentración de fenol en el influente.

**Concentración de fenol en el adsorbente al equilibrio, en mg/ gramo de resina seca.

Con el fin de verificar si existía una correlación significativa con los modelos de las isotermas Langmuir y Freundlich, se analizaron los datos obtenidos experimentalmente.

Las Figs. 31 y 32 ilustran los métodos gráficos y los parámetros característicos de cada modelo de isoterma.

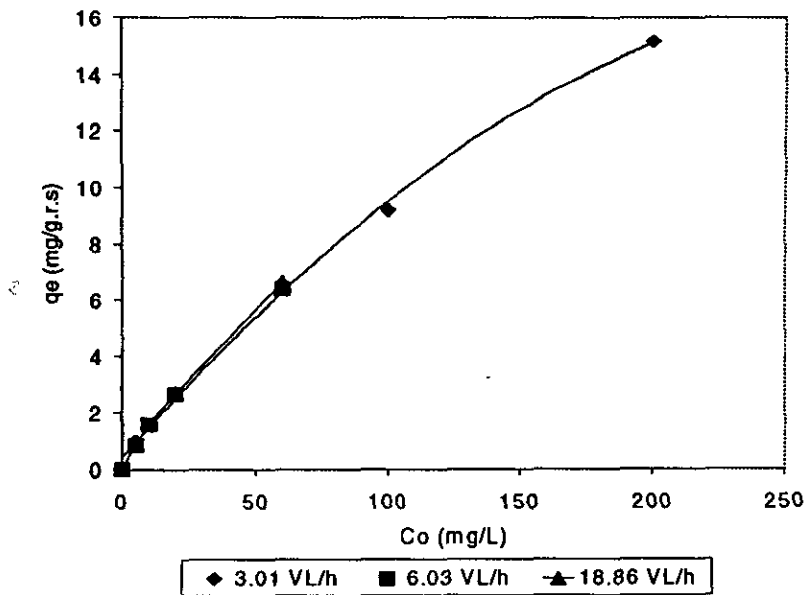


Figura 30. Isotherma de adsorción.

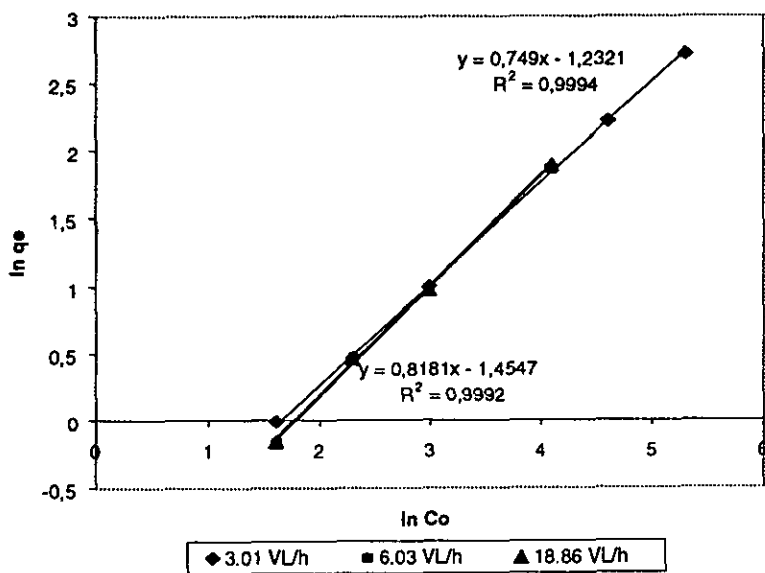


Figura 31. Ajuste al modelo de Freundlich.

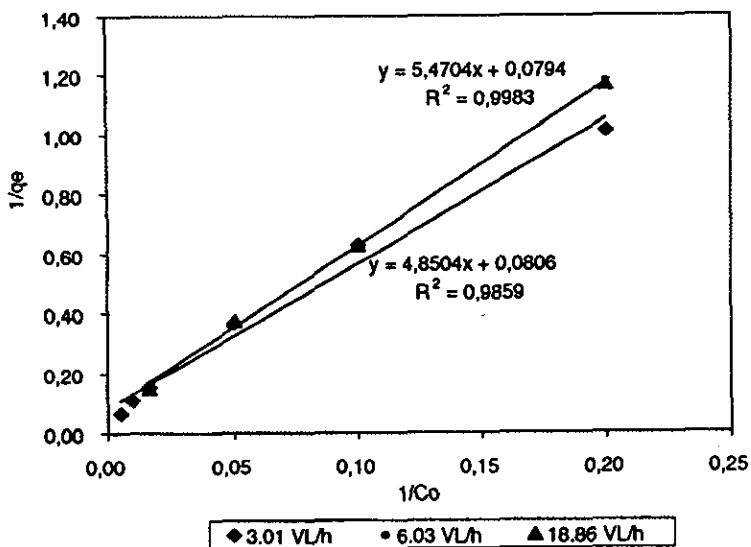


Figura 32. Ajuste al modelo Langmuir.

Una vez determinados los valores de las constantes en cada uno de los modelos se calculó el valor de q_e para cada flujo, la Tabla 27 muestra estos valores.

Tabla 27. Valores de q_e para cada concentración a diferentes flujos.

Flujo 3.01 VL/h.			
Co^*	q_e experimental.	q_e Freundlich.	q_e Langmuir.
5	0.99	0.97	0.95
10	1.58	1.63	1.76
20	2.72	2.75	3.09
60	6.54	6.26	6.19
100	9.17	9.18	7.74
200	15.13	15.43	9.53
Flujo 6.03 y 18.86 VL/h.			
5	0.85	0.87	0.85
10	1.59	1.53	1.59
20	2.66	2.7	2.83
60	6.39	6.45	5.86

En las Figuras 33-36 se presentan las gráficas para los dos modelos evaluados comparando los valores experimentales con los valores calculados.

A partir de estos resultados se deduce que, en el intervalo de concentraciones y flujos en el que se trabajó, el modelo de Freundlich es el más adecuado.

Por otra parte, la ecuación de la isoterma no sólo determina los parámetros de equilibrio (C_0/q_e) y el volumen del punto estequiométrico del frente sino que también juega un papel importante en la forma final de éste. En efecto, elafilamiento (o la dispersión) de la curva de ruptura está directamente ligado a la curvatura de la isoterma definida por el exponente $1/n$ de la ecuación de Freundlich. De acuerdo con la ecuación 27 del frente estacionario derivada por Glueckauf¹⁸ y presentada en la sección anterior, entre más pequeño es el exponente de la isoterma más estrecha es la ZTM. En el límite, cuando $1/n \rightarrow 0$, la longitud de la ZTM es cero y se obtiene un frente estequiométrico. Por el contrario, cuando el exponente tiende a su valor máximo de uno, lo que corresponde a una isoterma lineal, la ecuación 27 predice la formación de un frente muy disperso que tiende asintóticamente por ambos extremos a sus valores límites de $\phi=0$ y $\phi=1.0$. En este último caso no existe el fenómeno de autoafilamiento del frente y la única manera de obtener un frente correcto es reduciendo el no equilibrio mediante una disminución drástica del diámetro de partícula del adsorbente y/o de la velocidad de flujo del influente.

En el caso particular de la adsorción del fenol en la resina XAD-2 a partir de una disolución acuosa, el exponente de la isoterma obtenido de los datos experimentales tiene un valor de 0.818. Este valor es cercano a la unidad, por lo que el sistema no es muy favorable para la obtención de frentes estrechos, de ahí la importancia de trabajar a bajas velocidades de flujo.

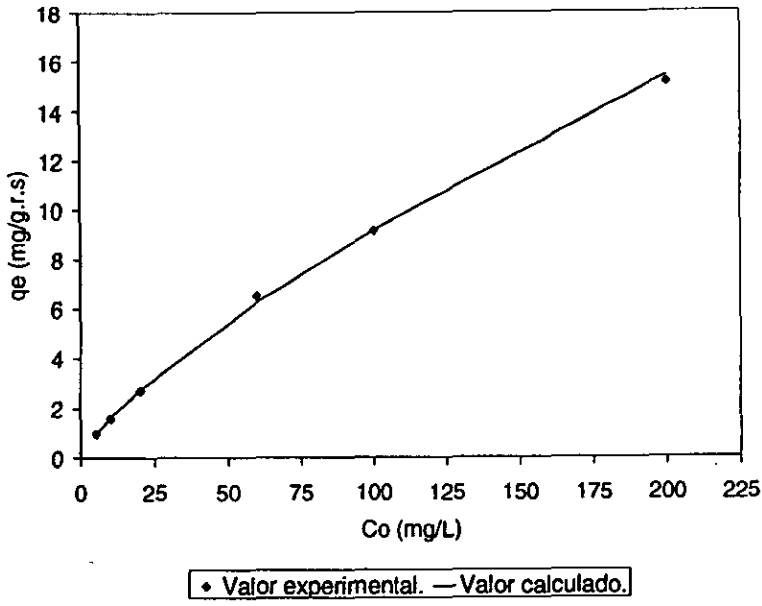


Figura 33. Isotherma Freundlich. (3.01 VL/h)

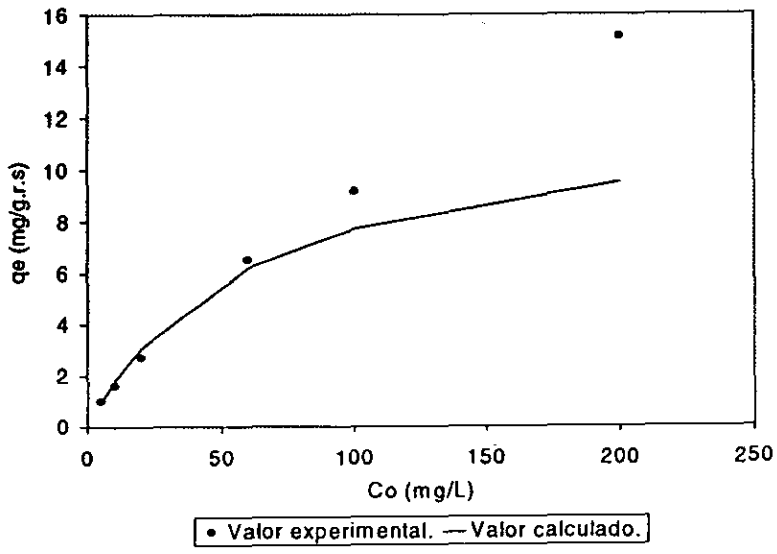


Figura 34. Isotherma Langmuir. (3.01 VL/h)

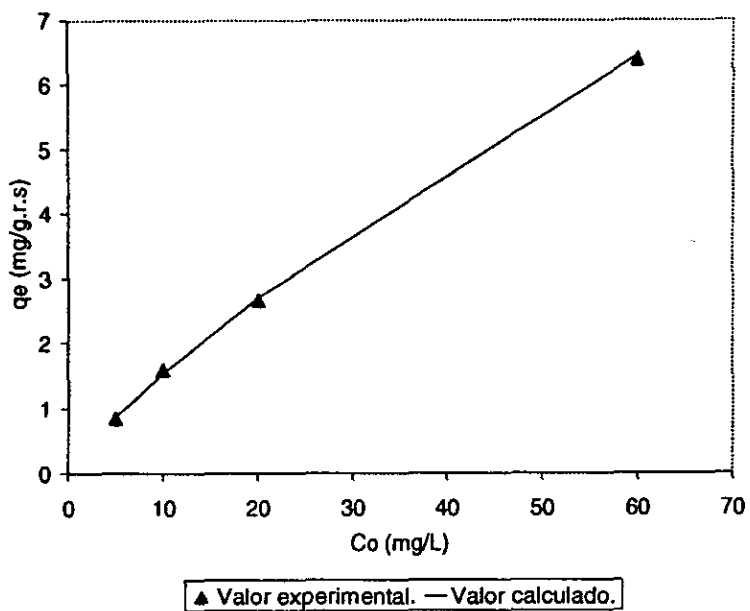


Figura 35. Isotherma Freundlich. (6.03 y 18.86 VL/h)

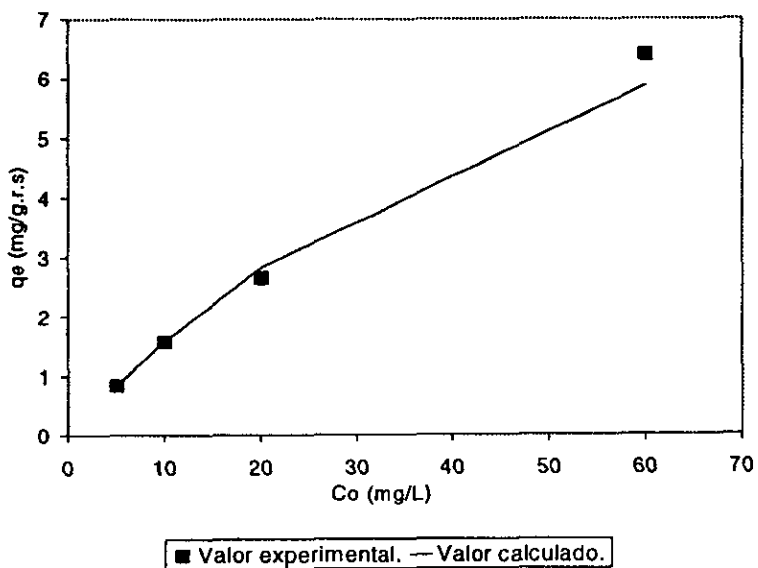


Figura 36. Isotherma Langmuir. (6.03 y 18.86 VL/h)

La Fig. 37 muestra la variación de la concentración de soluto en el adsorbente al punto de ruptura (q') en función de su concentración en el influente (C_o). La relación entre estos dos parámetros muestra cierto grado de convexidad (Fig. 37.a), lo que es un reflejo de la isoterma de adsorción. Por otra parte, si se comparan las relaciones q' vs C_o obtenidas a diferentes flujos se observa que la capacidad de adsorción de la resina XAD-2 al punto de ruptura no varía mucho entre los flujos 3.01 y 6.03 VL/h, sin embargo disminuye drásticamente al aumentar el flujo a 18.86 VL/h.

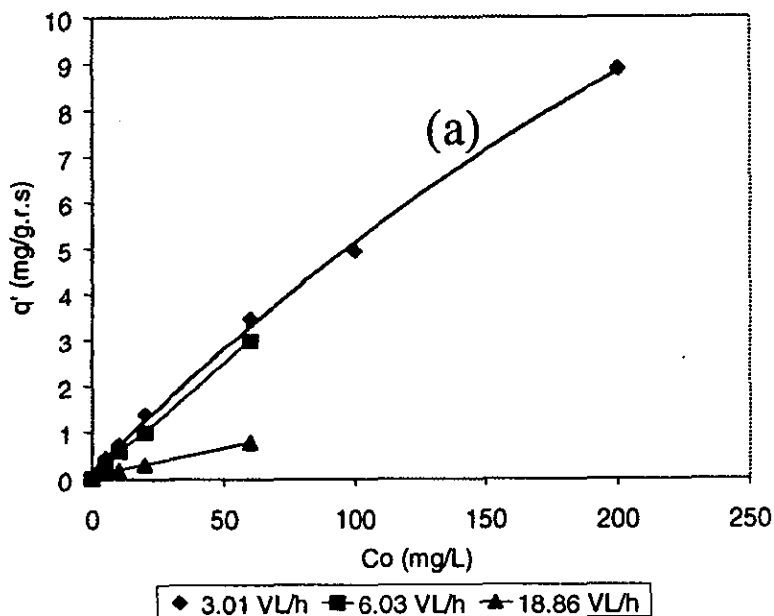


Figura 37. Variación de q' en función de C_e .

2. El afilamiento de los frentes al aumentar la concentración de soluto en el influente ha sido reportado por diversos investigadores.³⁵⁻³⁷ Asimismo, en un trabajo previo realizado en el laboratorio de Cromatografía de Líquidos de la DEPg con el sistema fenol-agua-resina XAD-4 se observó este fenómeno.⁴

La disminución de la longitud de la ZTM se traduce en un decremento de la longitud de lecho no utilizado (LUB) cuando el proceso se para en el punto de ruptura. Esto significa que la eficiencia del proceso es mayor a altas concentraciones de soluto, o sea que la capacidad de adsorción de la columna se aprovecha mejor cuando se tratan influentes fuertemente cargados. Lo anterior se ilustra en la Fig. 38 que muestra como varía la fracción de lecho no utilizado al aumentar la concentración de soluto.

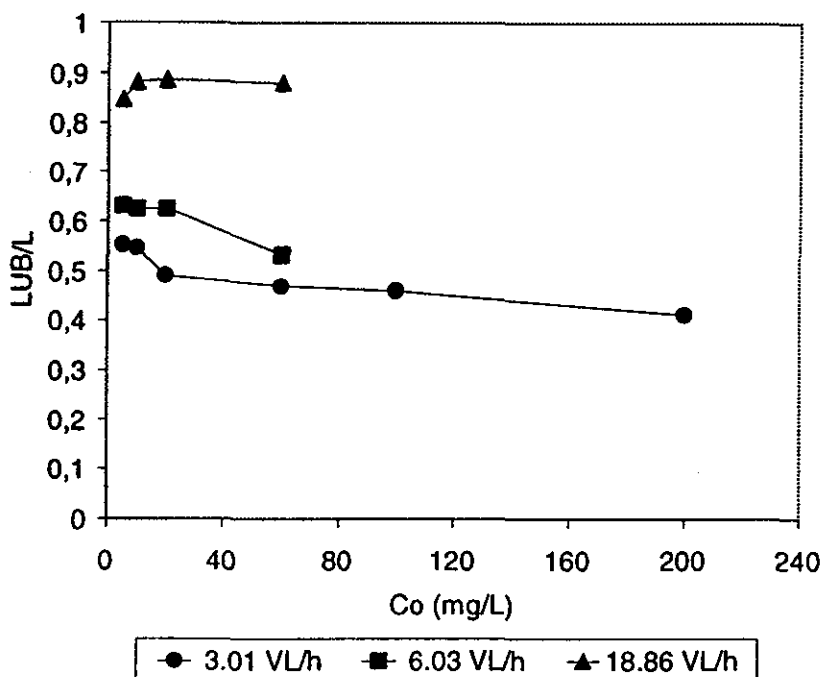


Figura 38. Variación de LUB/L en función de la concentración del influente.

Noll et al⁵ proponen que al afilamiento de las curvas de ruptura al aumentar la concentración del soluto es debido a que los coeficientes de difusión intrapartícula son fuertemente dependientes de la concentración. A partir de datos

experimentales obtenidos de curvas de ruptura en una columna larga y de datos de adsorción obtenidos por un método gravimétrico y considerando un modelo de difusión superficial, ellos encuentran que el coeficiente de difusión, D_s , es directamente proporcional a la concentración de equilibrio del soluto en la disolución.

Por su parte Aguwa ³⁸ toma en cuenta los señalamientos de muchos investigadores que implican a la isoterma en la variación del coeficiente de difusión efectivo con la concentración. El propone que este coeficiente es directamente proporcional al parámetro de equilibrio $\Delta C/\Delta q$ (C_o/q_e si la concentración en el fluido se mantiene constante), es decir al recíproco de la isoterma.

Para confrontar nuestros resultados con la propuesta de Aguwa, en la Fig. 39 se gráfica el parámetro LUB/L en función del recíproco de la isoterma, C_o/q_e , para los flujos de 3.01 y 6.03 VL/h. El parámetro de equilibrio fue calculado utilizando la ecuación de ajuste correspondiente a la isoterma de Freundlich obtenida experimentalmente.

Los resultados de este trabajo, presentados en las Figs. 38 y 39 muestran que, aunque la longitud de la ZTM disminuye con la concentración y también con el parámetro de equilibrio C_o/q_e , no hay una relación de proporcionalidad directa entre los parámetros involucrados. Sin embargo, es necesario considerar que en todos los experimentos realizados se trabajó a velocidades superficiales muy bajas, por lo que la resistencia a la transferencia de masa externa no es despreciable frente a la resistencia intrapartícula. Esto podría explicar el que nuestros resultados difieran de las propuestas de Noll et al y Aguwa ya que los trabajos de estos investigadores fueron realizados bajo condiciones en donde la contribución externa a la resistencia a la transferencia de masa es despreciable.

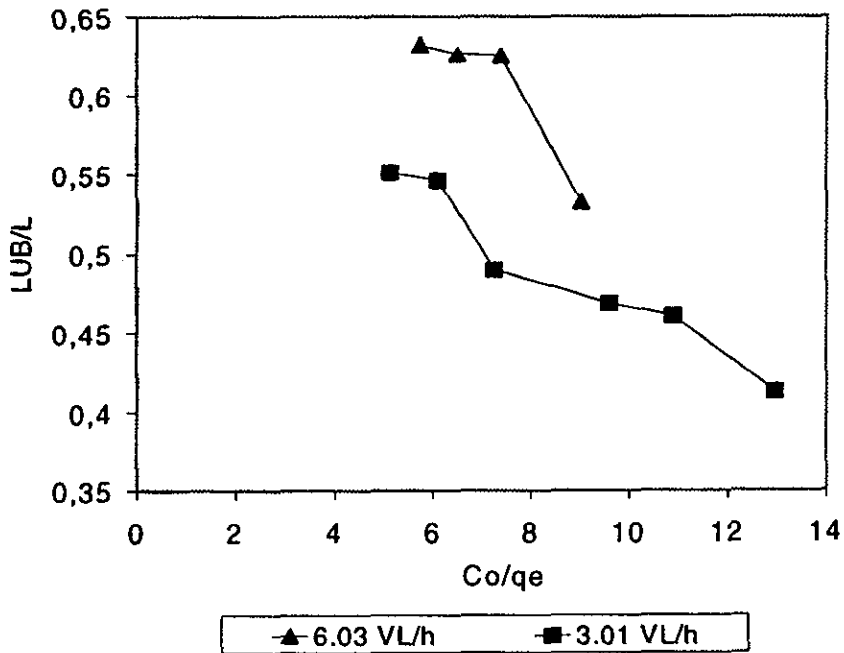


Figura 39. LUB/L en función de Co/qe.

3. El comportamiento observado en los frentes obtenidos a flujo de 18.86 VL/h se puede explicar considerando que en este caso se trabaja en una condición límite ya que la longitud de la zona de transferencia de masa es prácticamente igual a la longitud de la columna. Esto significa que el frente no alcanza a formarse completamente y las curvas obtenidas no corresponden a un frente estacionario. En estas condiciones no es posible sacar conclusiones relativas a la forma de los frentes pues éstos no han terminado de evolucionar.

3.3.6 Efecto de la altura de lecho sobre la adsorción.

En la Figura 40 a, b, c, y d se comparan los frentes obtenidos con un lecho de 4.5 cm ($VL= 7.95 \text{ cm}^3$) y uno de 10.3 cm ($VL= 18.2 \text{ cm}^3$) para concentraciones de soluto en el influente de 5, 10, 60 y 200 ppm respectivamente. Ambos lechos fueron operados al mismo flujo normalizado de 3.01 VL/h, lo que significa para el lecho más pequeño un flujo de 0.36 mL/min y una velocidad superficial, V_s , de 0.0032 cm/seg y para el lecho mayor un flujo de 0.82 mL/min y V_s de 0.0073 cm/seg. Por lo tanto el cociente de velocidad de flujo entre el lecho grande y el pequeño es de 2.3.

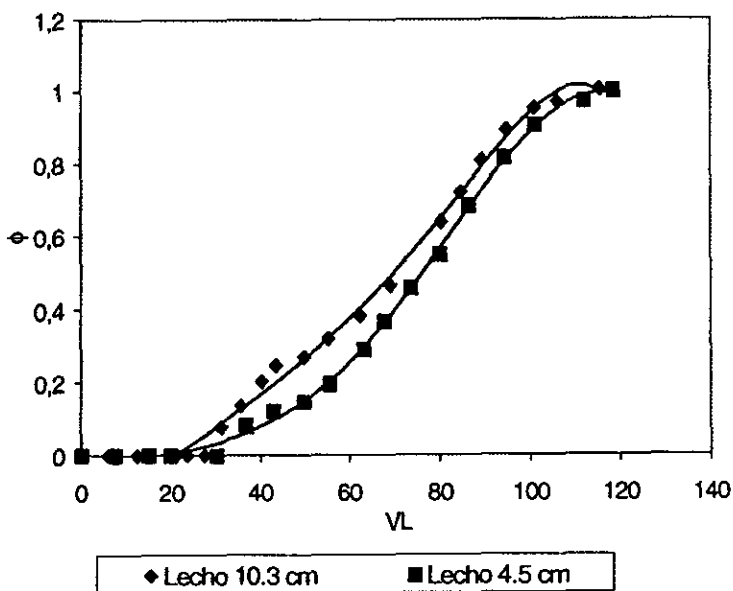
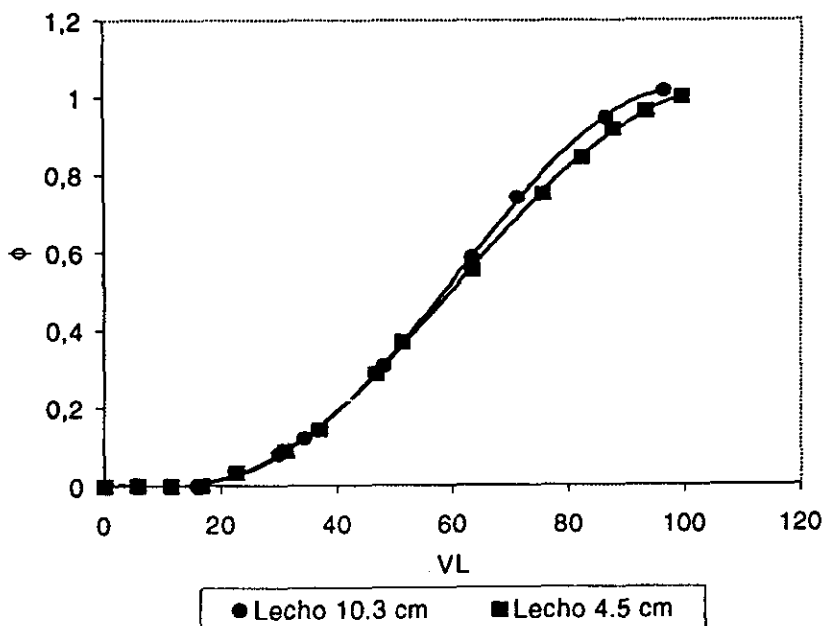
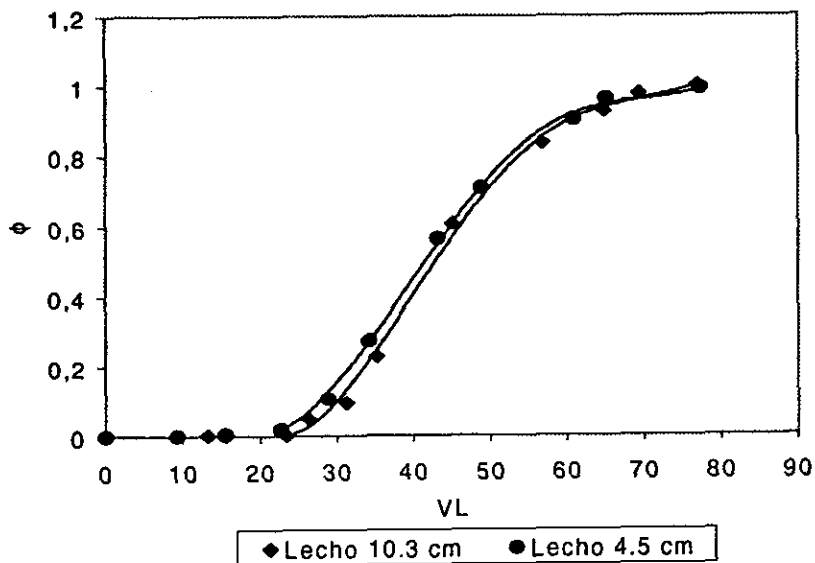


Figura 40.a Frentes de migración de fenol a diferentes tamaños de lecho. (3.01 VL/h)

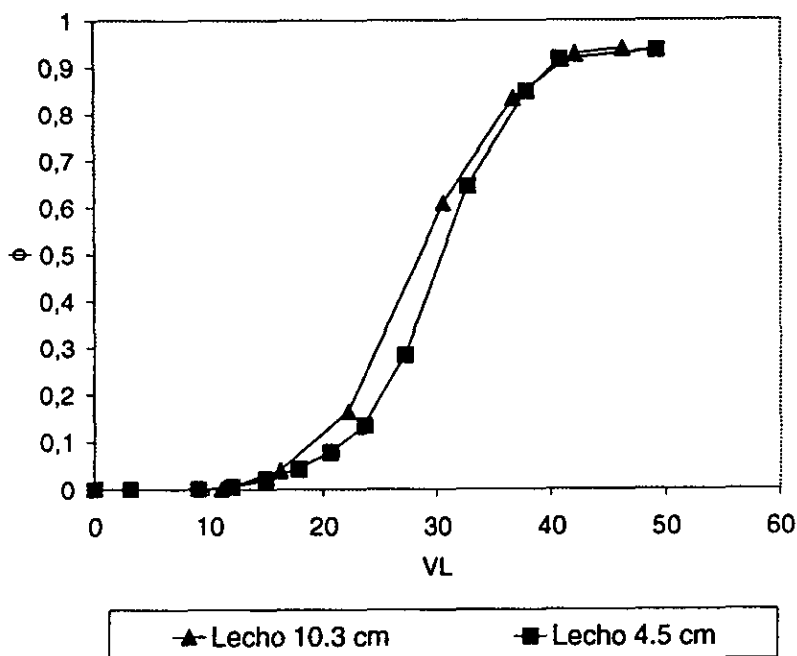
Fenol 5 ppm



b) Diferentes tamaños de lecho, fenol 10 ppm.



c) Diferentes tamaños de lecho, fenol 60 ppm.



d) Diferentes tamaños de lecho, fenol 200 ppm.

Asimismo en la Tabla 28 a y b se comparan para ambos lechos los parámetros siguientes: volumen de ruptura, VL_5 , volumen para el estimador del punto estequiométrico, VL_{50} , concentración en el adsorbente al punto de ruptura, q' , concentración en el adsorbente al equilibrio, q_e , longitud de lecho no usado al punto de ruptura, LUB y el inverso de la fracción de lecho no usado al punto de ruptura, $(LUB/L)^{-1}$.

A partir de los parámetros de la Tabla 28 se trazaron las curvas de concentración en el adsorbente al punto de ruptura en función de la concentración en el influente (q' vs Co) las isothermas de adsorción correspondientes al estado de

equilibrio (q_e vs C_o) y la variación de la fracción de columna no utilizada con la concentración (LUB/L vs C_o), estas se presentan en las Figs. 41, 42 y 43 respectivamente.

Tabla 28 a. Parámetros del lecho de 3.5 cm de altura.

Co (mg/L)	VL5		VL50		q' (mg/g.r.s)	q _e (mg/g.r.s)	LUB (cm)	L/LUB
	VL	mL	VL	mL				
5	33.95	269.90	75.70	601.81	0.44	0.99	2.48	1.81
10	27.58	219.30	60.72	482.72	0.72	1.58	2.45	1.83
20	26.57	211.27	52.12	414.35	1.38	2.72	2.20	2.04
60	22.15	176.10	41.71	331.59	3.47	6.54	2.11	2.13
100	18.92	150.41	35.07	278.80	4.94	9.17	2.07	2.16
200	16.99	135.08	28.94	230.07	8.88	15.13	1.85	2.42

Tabla 28.b. Parámetros del lecho de 10.3 cm de altura.

Co (mg/L)	VL5		VL50		q' (mg/g.r.s)	q _e (mg/g.r.s)	LUB (cm)	L/LUB
	VL	mL	VL	mL				
5	28.44	517.60	68.76	1251.43	0.37	0.91	6.03	1.70
10	25.14	454.54	60.19	1095.45	0.66	1.58	5.99	1.72
60	21.11	167.82	40.28	733.09	3.34	6.37	4.90	2.10
200	16.98	309.03	28.76	523.43	8.95	15.16	4.21	2.44

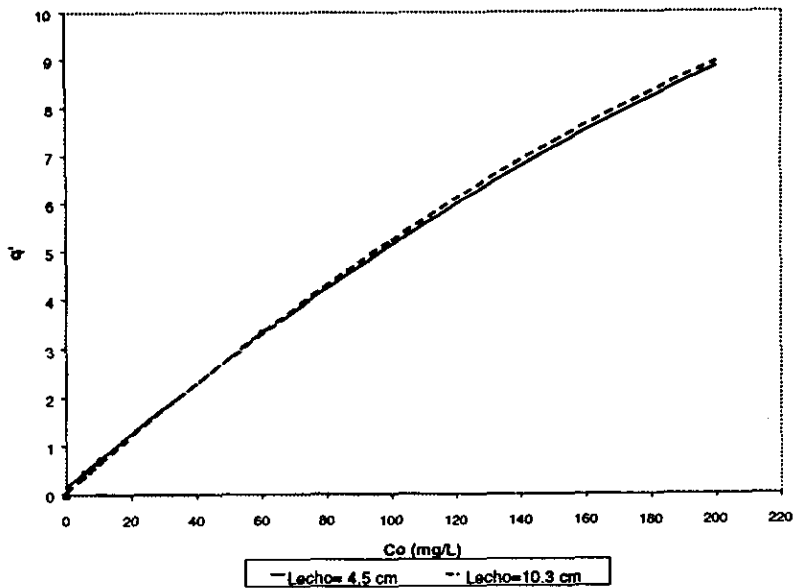


Figura 41. q' en función de Co , para diferentes tamaños de lecho. (3.01 VL/h)

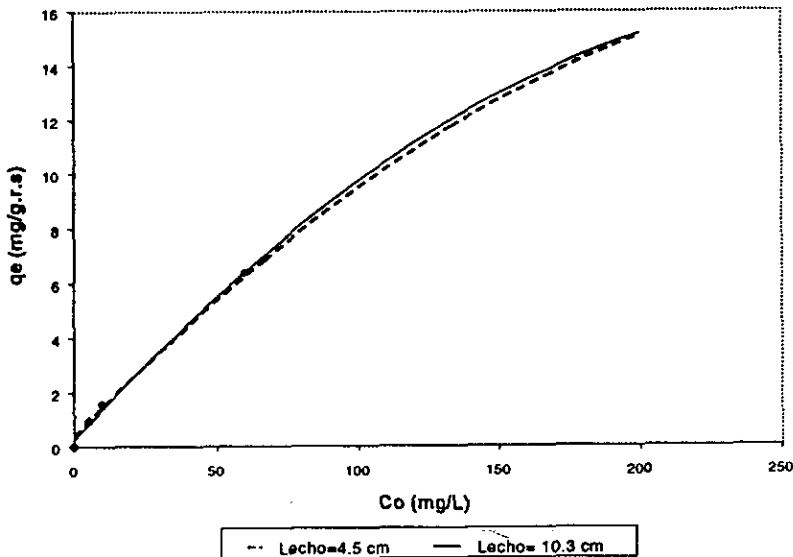


Figura 42. q_e en función de Co , para diferentes tamaños de lecho. (3.01 VL/h)

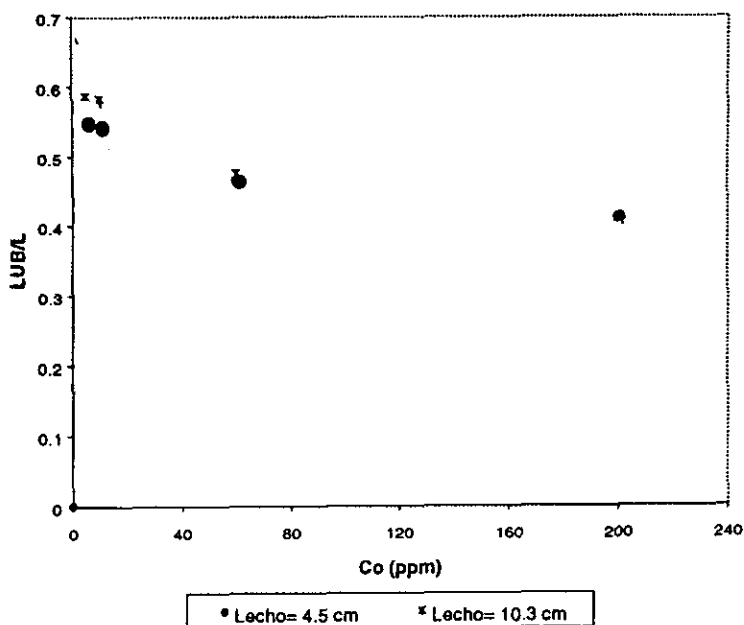


Figura 43. LUB/L en función de C_o , para diferentes tamaños de lecho. (3.01 VL/h)

Las Figuras 40 a, b, c y d y la Tabla 28 son una evidencia de que, en un sistema de coordenadas normalizado (ϕ vs VL), la forma y características de los frentes son muy similares para los dos lechos estudiados si se trabaja a la misma velocidad de flujo expresada en VL/h.

Por otra parte, como puede observarse en la Fig. 42, la concentración de soluto en el adsorbente al equilibrio no varía significativamente entre los dos tamaños de lecho, por lo que la ecuación obtenida con el lecho pequeño (ecuación Freundlich, sección anterior) puede extrapolarse para lechos más grandes independientemente de la velocidad de flujo utilizada. (esto último fue una conclusión precedente).

Lo anterior es de gran interés pues significa que el parámetro de equilibrio (coeficiente de distribución, q_e/C_o) puede ser obtenido para cualquier condición de concentración del soluto en el influente mediante un experimento realizado en una columna de pequeñas dimensiones. La limitante a este postulado sería que, en las condiciones del experimento en el lecho pequeño, la longitud de la ZTM fuera menor que la longitud de la columna, para obtener un frente completo.

En lo que se refiere al punto de ruptura, la Tabla 28 muestra que el volumen correspondiente expresado en número de volúmenes de lecho es similar para los dos lechos, si la concentración de soluto en la disolución de carga, el diámetro de partícula del adsorbente y el flujo normalizado son idénticos. La consecuencia de ello es que la variación de la concentración de soluto en el adsorbente al punto de ruptura en función de su concentración en el influente es similar para los dos tamaños de lecho (Fig. 41). De acuerdo con estos resultados se podría esperar que los datos obtenidos en columnas pequeñas sirvieran de base para prever algunos parámetros operativos de columnas a mayor escala como:

- El tiempo de vida de un lecho fijo, definido como el tiempo de operación del lecho hasta el objetivo de tratamiento (generalmente el tiempo de ruptura).
- El volumen de disolución que puede ser tratado en un lecho dado (tiempo de vida multiplicado por el flujo en mL/min).
- El rendimiento específico o volumen tratado por gramo de adsorbente etc...

Sin embargo, cabe mencionar que Crittenden et. Al³⁹ indican que para un escalamiento exitoso, el número de Reynolds en las columnas grande y pequeña debe ser igual si ambas están empacadas con el mismo adsorbente. De esta manera se asegura que el ensanchamiento de la ZTM debido a la resistencia a la transferencia de masa externa guarde la misma proporción con respecto a la longitud de la columna en ambos lechos. Asimismo, Anderson¹⁶ considera que

para obtener datos de ruptura confiables a partir de columnas a escala laboratorio se requieren las siguientes condiciones.

1. La longitud de la columna debe ser al menos dos veces mayor que la longitud de ZTM en su estado estacionario.
2. El diámetro de la columna debe ser al menos diez veces mayor que el diámetro de la partícula de adsorbente más grande.
3. Se debe operar bajo un régimen de flujo turbulento.

En los experimentos realizados en este trabajo se utilizó una columna de diámetro interno de 1.54 cm empacada con resina XAD-2 de diámetro de partícula en el intervalo de 20 a 60 mallas (250 a 850 μm), por lo que la relación diámetro de columna a diámetro de partícula es mayor a diez. En ambas columnas la relación entre el largo de la columna y la longitud de columna no utilizada, LUB (que se identifica con la longitud de la ZTM), es ligeramente menor a dos para las concentraciones de 5 y 10 ppm y mayor a dos para concentraciones desde 20 ppm en adelante. Por otra parte, el número de Reynolds es diferente en las dos columnas (0.045 y 0.104 lecho pequeño y lecho grande respectivamente), ya que la velocidad superficial (o carga hidráulica) es diferente y como en ambos casos la velocidad es relativamente pequeña no se puede suponer un régimen de flujo turbulento.

Tomando en cuenta estas consideraciones y el hecho de que los resultados normalizados obtenidos en las dos columnas son prácticamente idénticos, se concluye que los efectos cinéticos debidos a la difusión en la capa externa son despreciables frente a las resistencias intrapartícula, o bien que no varían significativamente al aumentar la carga hidráulica por un factor de 2.3. Sin embargo, con los experimentos realizados, no se puede saber si un aumento drástico en la velocidad superficial provoca una reducción importante de la longitud de la ZTM en relación con la longitud de la columna. Por lo tanto, los

datos de ruptura obtenidos en una columna pequeña podrían subestimar la eficiencia del proceso en una columna de grandes dimensiones.

Finalmente en la Fig. 43 se observa que para las dos longitudes de columna, la fracción de lecho no utilizado disminuye de manera similar al aumentar la concentración de soluto. Este efecto ya fue discutido en la sección anterior. Lo que resulta más importante hacer notar en esta figura es que, la fracción de lecho no utilizado es prácticamente la misma en las dos columnas para una concentración dada de soluto. Esto significa que en nuestros experimentos la longitud de la ZTM aumentó proporcionalmente con la longitud de la columna.

Esta observación es difícil de explicar ya que contradice aparentemente el concepto de frente estacionario. En efecto, la teoría de adsorción en un lecho fijo establece que después de un cierto trecho recorrido en la columna, el frente alcanza un perfil definitivo o estacionario y continúa migrando a través del lecho sin ninguna modificación ulterior. Debido a ello, para aumentar la eficiencia del proceso, se recomienda aumentar la longitud de la columna de modo que el espacio ocupado por la ZTM resulte despreciable frente al tamaño del lecho.

La explicación más razonable para los resultados obtenidos en este trabajo es que las columnas de diferente longitud se operaron al mismo flujo normalizado, lo que quiere decir que el flujo real (en mL/min o en cm/seg) aumentó proporcionalmente al tamaño del lecho. De acuerdo con la ecuación 27, la longitud de la ZTM es directamente proporcional a la velocidad de flujo, por lo que los resultados de nuestros experimentos se ajustan perfectamente a este postulado.

3.3.7 Efecto de la presencia de otros solutos sobre la adsorción.

En la Fig. 44a, b y c se presentan los frentes de adsorción obtenidos para una disolución de fenol sólo a concentración de 5 ppm, una disolución de fenol, 5 ppm, y 4-clorofenol, 50 ppm y una disolución de fenol, 5 ppm, y resorcinol, 50 ppm, respectivamente. En los tres casos se trabajó con un lecho de resina XAD-2 de 4.5 cm operado a una velocidad de flujo del influente de 6.03 VL/h lo que corresponde a 0.8 mL/min.

Los parámetros de los frentes para el fenol en los tres experimentos se reportan en la Tabla 29. Adicionalmente en la Tabla 30 se muestran los parámetros de los frentes de los solutos competidores, 4-clorofenol y resorcinol.

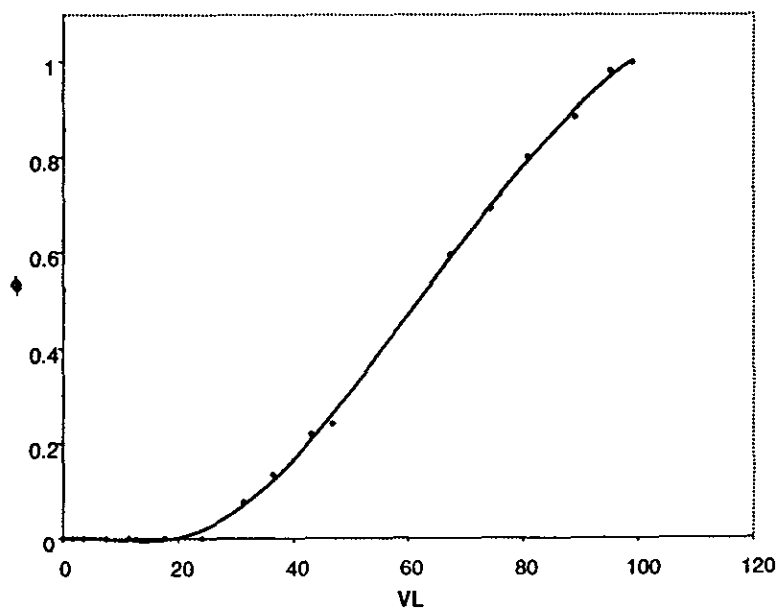


Figura 44.a Frente de migración de fenol 5 ppm en la columna de resina XAD-2. (6.03 VL/h)

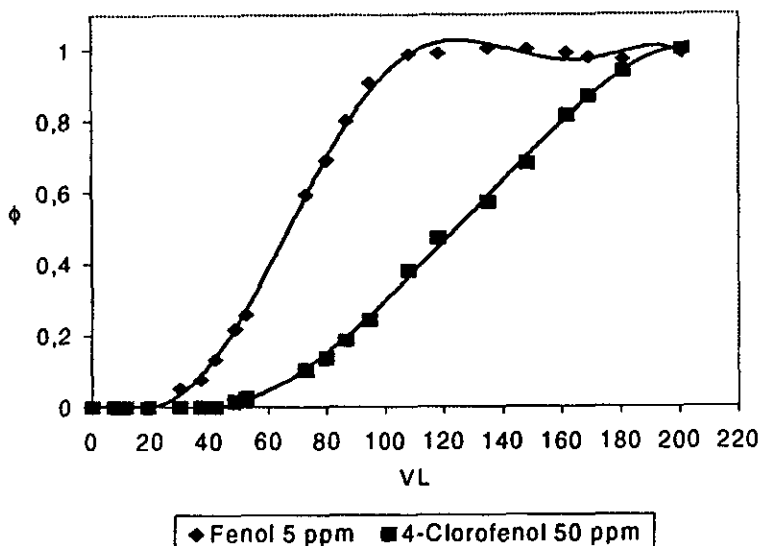


Fig.44.b Frente de migración de fenol 5 ppm en presencia de 4-clorofenol.

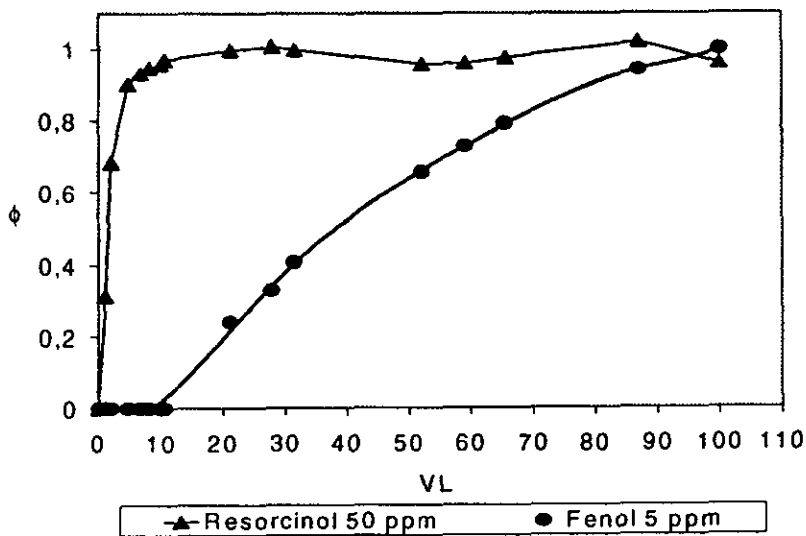


Fig. 44.c Frente de migración de fenol 5ppm en presencia de resorcinol.

Tabla 29. Parámetros de adsorción del fenol.

Solutos competidor.	VL5		VL50		q' (mg/g.r.s)	qe (mg/g.r.s)	LUB (cm)	LUB/L
	VL	mL	VL	mL				
ninguno	23.94	190.34	65.09	517.49	0.313	0.851	2.84	0.632
4-Clorofenol	24.78	197.02	68	540.60	0.324	0.889	2.58	0.574
Resorcinol	12.47	99.12	38.47	305.87	0.163	0.503	3.03	0.675

Tabla 30. Parámetros de adsorción de los solutos competidores.

Solutos competidor.	VL5		VL50		q' (mg/g.r.s)	qe (mg/g.r.s)	LUB (cm)	LUB/L
	VL	mL	VL	mL				
4-Clorofenol	60	477	124	985.8	7.844	16.211	2.32	0.516
Resorcinol	0	0	2	15.9	0	0.261	4.5	1

Como puede deducirse de las Figuras y Tablas anteriores, los experimentos se realizaron con un soluto más retenido que el fenol, el 4-clorofenol y un soluto de menor retención, el resorcinol. En las gráficas 45 y 46 se muestra el efecto que estos solutos tienen sobre la concentración del fenol en el adsorbente al punto de ruptura y en el equilibrio.

De acuerdo con los resultados obtenidos se observa que, al contrario de lo que podría esperarse, la presencia de resorcinol en el influente provoca una fuerte disminución en la adsorción del fenol, mientras que el 4-clorofenol prácticamente no tiene ningún efecto.

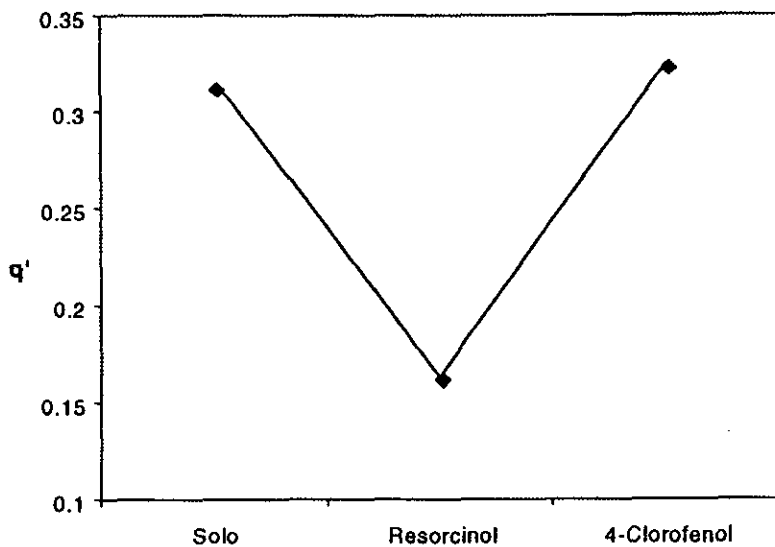


Figura 45. Variación de q' para fenol solo y en presencia de otros solutos.

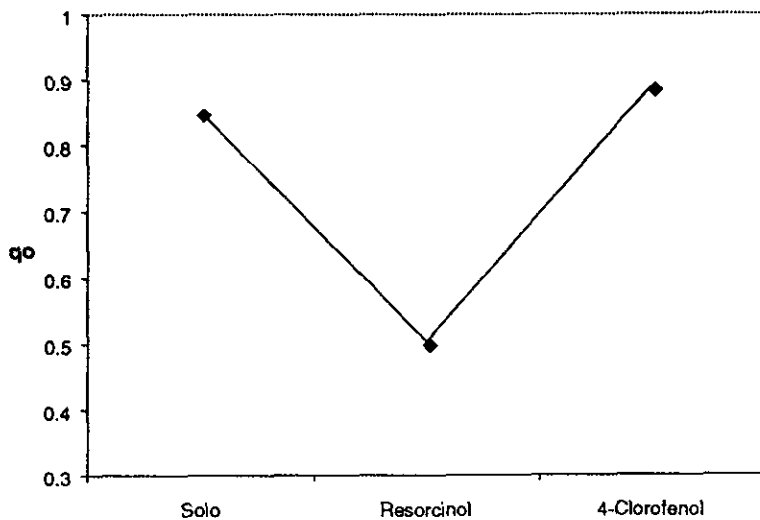


Figura 46. Variación de q_e para fenol solo y en presencia de otros solutos.

Según la teoría de la adsorción multicomponente, cuando una disolución que contiene dos solutos con coeficientes de distribución diferentes se pasa a través de un lecho fijo de adsorbente, el proceso de adsorción para ambos componentes se modifica con respecto a la adsorción de los solutos por separado. La extensión de este cambio depende del cociente de concentraciones entre los dos solutos, de la diferencia en coeficientes de distribución, de los coeficientes de difusión de los solutos y eventualmente de la longitud de la columna. En un adsorbente apolar, como la resina XAD-2, es bastante común que el soluto menos retenido (solutos débil) sea más móvil que el soluto más retenido (solutos fuerte). En estas condiciones, al iniciarse el proceso el soluto débil alcanza rápidamente los sitios de adsorción y se fija hasta alcanzar una concentración máxima en el adsorbente (probablemente equivalente a la concentración que tendría si estuviera solo). Sin embargo, cuando el soluto fuerte, más lento, alcanza los sitios de adsorción, desplaza a una parte del soluto débil previamente adsorbido provocando un aumento de su concentración en el fluido por encima de su concentración de equilibrio. Cuando los solutos salen de la columna, los fenómenos anteriores se traducen en la aparición de un frente del soluto débil que alcanza un valor de concentración en el efluente superior a su concentración en el influente, este estado se mantiene hasta que emerge el frente del soluto fuerte. En ese momento la concentración del soluto débil disminuye paulatinamente hasta alcanzar su valor de equilibrio (C_0) cuando el segundo frente termina de salir.

La concentración en exceso del soluto débil en el primer frente disminuye o no se manifiesta en los siguientes casos:

- Cuando las diferencias en los coeficientes de distribución de los dos solutos son pequeñas o la columna es muy corta de modo que los frentes se traslapan (es decir, no existe una zona intermedia entre los dos frentes en la cual el soluto débil migra solo en la columna)

- Cuando el cociente de concentraciones (soluto débil/soluto fuerte) es grande. En este caso la cantidad de soluto débil desplazado del adsorbente por el soluto fuerte es muy pequeña con relación a la concentración del soluto débil en la disolución.
- Cuando los coeficientes de distribución de los solutos son pequeños y/o las concentraciones son muy bajas porque entonces la tasa de recubrimiento de la superficie es baja y no hay competencia por los sitios activos.

Como se observa en la Fig. 44.b en el experimento realizado con el fenol en presencia de un soluto más fuerte, el 4-clorofenol, los frentes se traslapan y no se presenta concentración en exceso del fenol en el primer frente. Cabe mencionar que en un trabajo precedente⁴ realizado en resina XAD-4, los frentes de estos solutos están bien separados y bajo las mismas condiciones experimentales sí se observa el efecto de sobreconcentración en el primer frente.

En el experimento con fenol y resorcinol el fenol es el soluto fuerte. No se observa el efecto de sobreconcentración de resorcinol en el primer frente porque en este caso el cociente de concentraciones soluto débil/soluto fuerte es grande (50:5). Además la adsorción del resorcinol es muy baja por lo que la cantidad de éste que pudiera ser desplazada por el fenol es despreciable frente a la concentración de resorcinol en la disolución.

Por otra parte, en lo que se refiere al efecto de los solutos sobre la cantidad de fenol adsorbida, se propone la explicación siguiente:

En la resina XAD-2, tanto el fenol como el 4-clorofenol tienen una adsorción relativamente baja; su concentración en el adsorbente al equilibrio expresada en $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ es de 0.033 y 0.435 respectivamente. Esto significa que la tasa de recubrimiento de la superficie del adsorbente con los solutos es pequeña y se puede suponer, con base en los resultados obtenidos, que el 4-clorofenol no

compite con el fenol por los sitios activos ni lo desplaza de éstos. Por otra parte, el resorcinol es mucho más débil que el fenol y no debería en principio tener ningún efecto sobre la adsorción de este último. Sin embargo es necesario considerar que el frente de resorcinol migra en la columna por delante del frente del fenol. Es decir, el fenol durante su migración viaja en una disolución que contiene una concentración apreciable de resorcinol por lo que su solubilidad en el fluido aumenta, con respecto a su solubilidad en un medio constituido solo por agua. Por lo tanto, la disminución en la adsorción del fenol en presencia de resorcinol es debida al aumento de su solubilidad en el fluido y no a efectos de competencia por el adsorbente.

El efecto de los solutos presentes en la disolución de carga sobre la cinética del proceso de adsorción del fenol puede apreciarse en la Fig. 47. De acuerdo con ésta, la zona de transferencia de masa del fenol se ensancha en presencia del soluto débil (resorcinol) y se contrae en presencia del soluto fuerte (4-clorofenol) con respecto resultado obtenido cuando el fenol migra solo en la disolución.

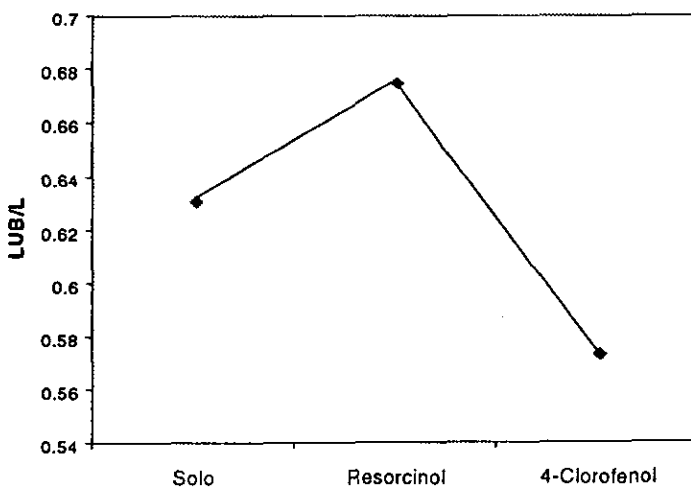


Figura 47. Variación de LUB/L para fenol solo y en presencia de otros solutos.

En una sección anterior (3.3.5), se demostró que existe un efecto de la concentración del soluto sobre la longitud de la zona de transferencia de masa. Los resultados obtenidos en esta sección, en la cual la concentración de fenol en la disolución se mantiene constante pero en dos de los experimentos coexiste un segundo soluto a concentración diez veces mayor, sugieren que la cinética del proceso está relacionada con la concentración promedio de especie(s) adsorbida(s), en la zona del frente. Así, en el experimento con fenol y resorcinol la adsorción del fenol disminuye con respecto a cuando se encuentra solo y la adsorción de resorcinol es muy débil de modo que, en la zona del frente del fenol, la concentración de especies adsorbidas es más baja lo que se traduce en una zona de transferencia de masa más larga y por ende una menor eficiencia en el proceso. Por el contrario, en el experimento con fenol y 4-clorofenol, la adsorción del fenol se mantiene prácticamente igual a cuando se encuentra solo pero como la curva del 4-clorofenol se traslapa, en la zona donde viaja el frente del fenol hay una concentración de especies adsorbidas más alta y por tanto una zona de transferencia de masa más estrecha y una mayor eficiencia del proceso. En conclusión, los resultados obtenidos ponen de manifiesto la importancia de la difusión superficial en la cinética del proceso y su dependencia en la concentración de especies adsorbidas.

3.3.8 Desorción con metanol.

Los experimentos de desorción se realizaron luego de llevar a cabo la carga de fenol correspondiente a los diferentes experimentos de adsorción. En la Tabla 31 se muestran las variables más relevantes de los experimentos de desorción; q_e es la cantidad de soluto fijada al equilibrio en adsorción y q_d es la cantidad de soluto desorbido empleando metanol técnico como eluyente. Cada una de estas cantidades se expresa en miligramos por gramo de resina seca. Empleando estos datos se calculó el porcentaje de recuperación del soluto (ver sección 3.3.2).

Tabla 31. Desorción de fenol en un lecho de 4.5 cm de altura.

Solución de carga.	VL/h*	q_e (mg/g.r.s)	q_d (mg/g.r.s)	% R
Fenol 5 ppm	9.13	0.97	0.91	94.18
Fenol 5 ppm	12.98	0.84	0.79	94.00
Fenol 10 ppm	13.21	1.49	1.43	95.53
Fenol 10 ppm	12.83	1.57	1.54	98.24
Fenol 10 ppm	15.55	1.21	1.18	97.29
Fenol 10 ppm	15.77	0.88	0.86	98.79
Fenol 20 ppm	10.79	2.78	2.80	100.49
Fenol 20 ppm	10.72	2.67	2.59	96.75
Fenol 20 ppm	15.7	2.21	2.17	98.42
Fenol 60 ppm	13.36	5.66	5.65	99.76
Fenol 60 ppm	13.21	6.81	6.46	94.89
Fenol 60 ppm	15.32	6.20	6.18	99.81
Fenol 100 ppm	13.51	8.06	7.37	91.42
Fenol 200 ppm	15.62	15.03	13.54	90.12
4-Clorofenol 5 ppm.	14.57	4.82	4.57	94.87

*Velocidad de flujo del disolvente de regeneración.

De acuerdo con los datos de la Tabla 31 no existe alguna correspondencia entre la velocidad de flujo de desorción y el porcentaje de recuperación del soluto, ya que éste permanece en el orden de 90-100% independientemente de las condiciones de flujo. Los valores de porcentaje de recuperación de soluto indican que el metanol es un buen regenerante de la resina XAD-2.

Los porcentos de recuperación obtenidos para un lecho de 4.5 cm y 10.3 cm (Tabla 32) son del mismo orden, lo cual indica que el modificar la altura de lecho no altera el porcentaje de recuperación de soluto.

Tabla 32. Desorción de fenol en un lecho de 10.3 cm de altura.

Solución de carga.	VL/h*	q _e (mg/g.r.s)	q _d (mg/g.r.s)	% R
Fenol 5 ppm	8.9	0.97	0.91	94.07
Fenol 10 ppm	14.7	1.49	1.41	94.47
Fenol 60 ppm	14.18	5.91	5.66	95.67
Fenol 200 ppm	13.68	14.26	13.36	93.70

*Velocidad de flujo del disolvente de regeneración.

En las Tablas 33 y 34 se observa que la desorción de fenol en presencia de 4-clorofenol o resorcinol no se afecta, ya que los porcentos de recuperación son semejantes a la desorción de fenol solo.

El 4-clorofenol y resorcinol en presencia de fenol se recuperan adecuadamente empleando metanol como eluyente, obteniéndose porcentos de recuperación de 97% y 95% respectivamente.

Tabla 33. Desorción de fenol en presencia de 4-Clorofenol.

Solución de carga.	VL/h*	qe (mg/g.r.s)	qd (mg/g.r.s)	% R
Fenol 5 ppm	11.25	0.89	0.86	96.74
4-Clorofenol 50 ppm	11.25	16.21	15.78	97.34

*Velocidad de flujo del disolvente de regeneración.

Tabla 34. Desorción de fenol en presencia de resorcinol.

Solución de carga.	VL/h*	qe (mg/g.r.s)	qd (mg/g.r.s)	% R
Fenol 5 ppm	12.08	0.50	0.49	97.42
Resorcinol 50 ppm	12.08	0.26	0.25	95.79

*Velocidad de flujo del disolvente de regeneración.

CONCLUSIONES.

Se realizó un estudio sistemático de la influencia de varios parámetros operacionales sobre la adsorción del fenol en un lecho fijo de resina XAD-2 de pequeñas dimensiones. Los resultados obtenidos a lo largo de este estudio han podido ser correlacionados muy satisfactoriamente en predicciones basadas en la teoría cromatográfica y concuerdan en muchos aspectos con observaciones realizadas en lechos de grandes dimensiones y reportados en la literatura. Con base en ello se propone que, tanto desde el punto de vista termodinámico como desde el punto de vista cinético, es posible utilizar los resultados de adsorción obtenidos en una columna pequeña para predecir con buena aproximación el comportamiento en una columna de diferentes dimensiones.

El empleo de un sistema de coordenadas normalizado (fracción de soluto en el efluente vs número de volúmenes de lecho) para trazar las curvas de ruptura frentes de migración del soluto, no sólo facilita la transposición de los resultados obtenidos en este trabajo, sino que permite visualizar claramente el efecto de diversas variables estudiadas sobre el proceso de adsorción.

Así, en el estudio a diferentes velocidades de flujo, se puso en evidencia la existencia de un punto común en los frentes, conocido como punto estequiométrico, el cual representa el estado de equilibrio del soluto entre el adsorbente y la solución. Este punto estequiométrico es un parámetro termodinámico (identificable con el volumen de retención en cromatografía) y puede ser estimado aceptablemente por el punto medio de la altura del frente en el sistema de coordenadas normalizado (fracción de soluto en el efluente=0.5). Lo anterior fue corroborado calculando a partir del estimador del punto estequiométrico, la concentración de fenol adsorbido al equilibrio (q_e) a diferentes velocidades de flujo para una concentración dada de este soluto en el influente. Los resultados demostraron que q_e es constante para diferentes flujos.

Asimismo, a partir del estimador del punto estequiométrico de los frentes obtenidos a diferentes concentraciones del fenol en el influente se pudo calcular la isoterma de adsorción de este compuesto en la resina XAD-2. Se demostró que la isoterma, del tipo Freundlich, obtenida de esta manera es independiente de la velocidad de flujo y de las dimensiones del lecho. Por tanto se confirma la posibilidad de acceder a datos termodinámicos confiables a partir de experimentos de análisis frontal realizados en una columna de pequeñas dimensiones.

El estudio de la adsorción en presencia de otros solutos permitió obtener conclusiones muy interesantes, no reportados hasta ahora en la literatura. En efecto, se observó un sistema de análisis frontal constituido por un adsorbente apolar (resina XAD-2) y una disolución acuosa, la adsorción de fenol disminuyó notablemente en presencia de un soluto más hidrofílico (el resorcinol) y por tanto más débil. Por el contrario, cuando el fenol estuvo en presencia de un soluto más hidrofóbico (el 4-clorofenol) y por ende más fuerte, su adsorción casi no fue afectada. La explicación del primer caso se dio considerando que el soluto hidrofílico, que migra en la columna por delante del fenol, provoca un aumento de la solubilidad de este compuesto en la fase líquida por lo que su tendencia a adsorberse disminuye. En el segundo caso se propuso que, cuando la tasa de recubrimiento de la superficie del adsorbente por los solutos es muy baja (debido a coeficientes de distribución pequeños y/o muy bajas concentraciones en la disolución), la disponibilidad de sitios activos libres en el sólido es elevada por lo que no se presenta el fenómeno de desplazamiento del soluto débil previamente adsorbido, por el soluto fuerte que migra detrás; en estas condiciones la adsorción del soluto débil no se ve afectada.

La cinética del proceso de adsorción fue analizada con base en el perfil de la zona de transferencia de masa (ZTM) de los frentes y haciendo uso del concepto de "longitud de lecho no utilizada" (LUB). La extensión de la ZTM,

cuantificada por el LUB, es un reflejo de los fenómenos cinéticos que ocurren durante la migración del soluto en la columna.

De acuerdo con los resultados obtenidos, el factor que más influye en el ensanchamiento de la ZTM en una columna de resina XAD-2 es la velocidad de flujo del influente. A menor flujo más estrecha es la ZTM y mayor es la eficiencia del proceso. De hecho, se determinó que a velocidades de flujo del orden de 20 volúmenes de lecho por hora (VL/h) o superiores, la longitud de la ZTM es mayor que la longitud de la columna y el soluto aparece en el efluente desde el inicio del experimento. Esto significa que en esas condiciones la fracción de lecho no utilizada al punto de ruptura del soluto es del 100 %. Por otra parte, dado que los experimentos realizados permitieron establecer que la longitud de la ZTM aumenta en forma directamente proporcional a la velocidad superficial del flujo, se puede concluir que para cualquier columna de resina XAD-2, independientemente de sus dimensiones, los frentes correspondientes a una concentración dada de fenol en el influente serán similares si se trazan en un sistema de coordenadas normalizado y si la velocidad de flujo normalizada (VL/h) es la misma. Por extensión se puede establecer que, ninguna columna de resina XAD-2 se puede trabajar a velocidades de flujo de 20 VL/h o superiores si se pretende utilizar para remover fenol de una disolución acuosa.

Los experimentos realizados a diferentes concentraciones de soluto en el influente y los efectuados en presencia de otros solutos permitieron establecer que la cinética del proceso de adsorción en esta resina depende también notablemente de la concentración de soluto(s) adsorbido (s). A medida que aumenta el recubrimiento de la superficie del adsorbente por los solutos, más estrecha se vuelve la ZTM y mayor es la eficiencia del proceso. El afilamiento de los frentes al aumentar la concentración del soluto es un fenómeno que ha sido observado y reportado por muchos investigadores. Generalmente se atribuye a una fuerte dependencia del coeficiente de difusión superficial en la concentración de soluto

adsorbido. Sin embargo, una explicación teórica satisfactoria de este fenómeno no ha sido aun presentada.

De todas las observaciones realizadas con respecto a la cinética del proceso se concluye que la velocidad de transporte de masa en el sistema resina XAD-2/disolución acuosa está controlada por la difusión intrapartícula. Dentro de esta, la difusión superficial parece contribuir de manera muy importante. En general, se puede considerar que la cinética del proceso de adsorción en la resina XAD-2 es bastante lenta, lo que da lugar a un marcado estado de no-equilibrio durante la migración del soluto en la columna y se traduce por una ZTM relativamente ancha. Para contrarrestar este fenómeno y aprovechar mejor la capacidad de adsorción de la resina es imprescindible trabajar a muy bajas velocidades de flujo.

BIBLIOGRAFIA.

1. N. Masqué, M. Galia, R. Márce y F. Borrull, Chemically modified polymeric resin used as sorbent in a solid phase extraction process to determine phenolic compounds in water, *Journal of Chromatography A*, 1997, 771, 55.
2. A. Navarro, F. Mijangos, Análisis de la adsorción de fenoles sobre una resina polimérica no polar, *Afinidad II*, 1995, 460, 387.
3. Summary Bulletin, Amberlite®. Polymeric Adsorbents, Rohm and Hass Co., 1978.
4. J. L. Gallegos Perez, Tesis de Maestría, Facultad de Química, México 1997.
5. E. K. Noll, V. Gounaris y W.-S. Hou, "Adsorption technology for air and water pollution control", Lewis Publisher Inc., U.S.A., 1992.
6. R. Perry, "Manual del Ingeniero Químico", Mc. Graw-Hill, México, 1982.
7. Kirk-Othmer, "Encyclopedia of chemical Technology", John Wiley & Sons, New York, 4 ed., vol. 1, 1991.
8. I. Levine, "Fisicoquímica", Mc. Graw-Hill, México, 3 ed., 1991.
9. <http://www.eng.rpi.edu/dept/chem-eng/Biotech-Environ/Adsorb/>
10. R. Schwarzenbach, P. Gschwend y D. Imboden, "Environmental Organic Chemistry". John Wiley & Sons, New York, 1993.
11. F. L. Slejko Editor, "Adsorption Technology: A step by step approach to process evaluation and application", Marcel Dekker, U.S.A, 1985.

12. F. Ullmann's. "Encyclopedia of Industrial Chemistry." V.C.H., U.S.A., vol. 3, 1988.
13. J. E. Williamson, K. E. Bazaire y C. J. Geankoplis, Liquid-phase mass transfer at low Reynolds, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 1963, 2, 126.
14. B. L. Karger, L. R. Snyder y C. Horvarth, " An introduction to separation science", John Wiley & Sons, U.S.A., 1973.
15. S. Masasume y J. Smith, Kinetics studies, *AICHE. J.*, 1964, 10, 246.
16. R. Anderson, Adsorption General in: Encyclopedia of chemical processing and design (J. J. McKetta, Ed.), Marcel Dekker Inc., U.S.A, 1977
17. D. Vault, The theory of chromatography I, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1943, 65, 532.
18. E. Glueckauf y J. I. Coates, The theory of chromatography II, *J. Chem. Soc.*, 1947, 1315.
19. R. Treybal, "Mass Transfer Operations", Mc. Graw-Hill, México, 1980.
20. D. J. Pietrzyk, y C.-H. Chu, Amberlite XAD copolymers in reversed phase gravity flow and high pressure liquid chromatography, *Anal. Chem*, 1977, 49, 757.
21. D. J. Pietrzyk, y C.-H. Chu, Separation of organic acids on Amberlite XAD copolymers by reversed phase high pressure liquid chromatography, *Anal. Chem*, 1977, 49, 860.
22. Ambersorb[®] 563, Technical notes by Rohm & Haas.
23. Amberlite[®] XAD-7, Product description edition by Rohm & Haas.
24. Amberlite[®] XAD-2, Product description edition by Rohm & Haas.

25. I. Liska, A. Kuthan y J. Krupcik, Comparasion of sorbents for solid-phase extraction of polar compounds from water, *Journal of Chromatography*, **1990**, 509, 123.
26. G. A. Junk, J. J. Richard y M. D. Grieser, Use of macroreticular resins in the analysis of water for trace organic contaminants, *Journal of Chromatography*, **1974**, 99, 745.
27. B. Wigilius, H. Boren y G. E. Carlberg, Systematic approach to adsorption on XAD-2 resin for the concentration and analysis of trace organics in water below the $\mu\text{g/L}$ level, *Journal of Chromatography*, **1987**, 391, 169.
28. P. R. Musty y G. Nickless, Use of Amberlite XAD-4 for extraction and recovery of chlorinated insecticides and polichlorinated biphenyls from water, *Journal of Chromatography*, **1974**, 89, 185.
29. B. Gawdzik, J. Gawdzik. y U. Czerwinska-Bill, Use of polymeric sorbents for the off-line preconcentration of priority pollutant phenols from water for high performance liquid chromatographic analysis, *Journal of Chromatography*, **1990**, 509, 135.
30. J. J. Richard y J. S. Fritz, Adsorption of chorinated pesticides from river water with XAD-2 resin *Talanta*, **1974**, 21, 91.
31. H. James, C. Steel C. y Y. Wilson, Impurities arising from the use of XAD-2 resin for the extraction of organic pollutants in drinking water, *Journal of Chromatography*, **1981**, 208, 89.

32. E. Crook, P. Roger y T. James, Removal and recovery of phenols from industrial waste effluents with Amberlite XAD polymeric adsorbents, *Ind. Eng. Chem*, **1975**, *14*, 113.
33. Sun y J. Fritz, Chemically modified polymeric resins for high-performance liquid chromatography, *Journal of Chromatography*, **1990**, *522*, 95.
34. G. Hung y N. Pangaro, Potential contamination from the use of synthetic adsorbents in air sampling procedures, *Anal. Chem*, **1982**, *54*, 369.
35. M. Okazaki, Measurement of surface self-diffusion of sulfur dioxide, *AICHE*, **1981**, *27*, 262.
36. A. Frost, Measurement of effective diffusivity from effluent concentration of a flow through diffusion cell, *AICHE J.*, **1981**, *27*, 813.
37. W. Fritz, W. Merk y E. U. Schulünder, Measurement of diffusion, *Chem. Eng. Sci.*, **1981**, *36*, 721.
38. A. A. Aguwa, The concept of the differential reactor, in: Adsorption technology for air and water pollution control (E. K. Noll, V. Gounaris y W.-S. Hou Eds.), Lewis Publisher Inc., U.S.A., Capítulo III, pp 49-71, 1992.
39. C. Crittenden, P. Reddy, H. Arora, J. Trynoski, W. David, L. Perram y R. Scott , Predicting GAC performance with rapid small scale column tests, *J. Am. Water Works Assoc.* **1991**, *83*, 77.

APENDICE.

E_D =Energía de dispersión

d = distancia entre moléculas interactuando

E_R = Energía de repulsión

q_e =cantidad de soluto por unidad de peso del adsorbente

C_e =concentración residual de soluto en fase líquida

Q_o = concentración máxima en fase sólida

b = coeficiente de adsorción

C_s =concentración de saturación en multicapas

K_F =constante la isoterma de Freundlich

n = medida de la linealidad en la isoterma de Freundlich

N = velocidad de transferencia

K_f =coeficiente de transferencia de masa en la capa externa

a_p =área de la superficie externa de la partícula

ϵ =fracción vacía entre partículas de lecho (volumen interparticular /volumen total)

ρ_b =densidad en masa del adsorbente (peso de material seco por unidad de volumen)

C = concentración en el seno de la disolución

D_L =coeficiente de difusión del soluto en el líquido

ρ' =espesor de la capa límite

μ =viscosidad del fluido

ρ =densidad del fluido

R_p =radio de la partícula

Sc = número Schmidt

Re =número Reynolds

D = coeficiente de difusión intrapartícula
 C_p = concentración en el poro
 T = temperatura absoluta
 M_b = peso molecular del disolvente
 V_m = volumen molar del disolvente
 C_0 = concentración inicial de la disolución
 ρ_p = densidad de la partícula
 D_s = coeficiente de difusión superficial
 D_p = coeficiente de difusión en el poro
 Bi = número de Biot
 θ = tiempo
 r = radio de la columna
 L = altura que ocupa la resina en la columna
 ϕ = fracción de adsorbato
 V_L = un volumen de lecho
 ZTM = zona de transferencia de masa
 F = flujo
 A_1 = valor inicial de ajuste en la ecuación de ajuste tipo Boltzman
 A_2 = valor final de ajuste en la ecuación de ajuste tipo Boltzman
 X_0 = punto de inflexión en la ecuación de ajuste tipo Boltzman
 dx = constante de tiempo en la ecuación de ajuste tipo Boltzman
 q' = concentración de ruptura
 t_f = tiempo de fuga
 V_f = volumen de fuga
 LUB = Sección equivalente de lecho no utilizado
 LES = Sección equivalente de equilibrio
 $\%R$ = porcentaje de recuperación de soluto en desorción
 V = volumen de disolución alimentado a la columna que corresponde a la elución de un punto cualquiera
 γ = factor correctivo que depende de la geometría de la partícula.