

EVALUACIÓN DEL PROCESO DE ADSORCIÓN DE 2,4 DICLOROFENOL EN MICRO –  
TUBOS EMPACADOS CON CARBÓN ACTIVADO.

DANIEL ISIDORO ARANGO CÁRDENAS.

JORGE HERNÁN SÁNCHEZ TORO.

UNIVERSIDAD PONTIFICIA BOLIVARIANA.

ESCUELA DE INGENIERIAS.

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA.

MEDELLÍN.

2015

EVALUACIÓN DEL PROCESO DE ADSORCIÓN DE 2,4 DICLOROFENOL EN MICRO –  
TUBOS EMPACADOS CON CARBÓN ACTIVADO.

DANIEL ISIDORO ARANGO CÁRDENAS.

Trabajo de grado para optar al título de ingeniero químico.

Asesor

IQ JORGE HERNÁN SÁNCHEZ TORO. MSC, PHD

UNIVERSIDAD PONTIFICIA BOLIVARIANA.

ESCUELA DE INGENIERIAS.

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA.

MEDELLÍN.

2015

El presente trabajo de grado está dedicado a mi madre, abuela, padre, docentes, amigos y a todos aquellos que de una u otra forma han contribuido para el alcance de mis objetivos personales, porque ellos ofrecieron incondicionalmente sus más humildes y acertados consejos a lo largo de toda mi vida y formación profesional.

A la memoria de Cesar Augusto Estrada Loaiza.

**Expreso mis más sentidos agradecimientos a:**

Grupo de investigación en Pulpa y Papel y Simulación de procesos industriales.

Grupo de investigaciones ambientales – GIA.

Centro de estudios y de investigaciones en Biotecnología – CIBIOT.

I.Q. María Lorena Correa López. M.Sc.

I.Q. Jorge Hernán Sánchez Toro. M.Sc., Ph.D.

I.Q. Jorge Alberto Velásquez Jiménez. M.Sc., Ph.D.

I.Q. Germán Camilo Quintana Marín, M.Sc., Ph.D.

I.Q. Hader Humberto Alzate Gil. M.Sc., Ph.D.

## CONTENIDO

<b>NOTACION</b> .....	6
<b>RESUMEN</b> .....	8
<b>1. INTRODUCCIÓN</b> .....	9
<b>2. MARCO TEORICO</b> .....	13
<b>2.1 Adsorción</b> .....	13
2.1.1 Cinética y consideraciones de transporte. ....	13
2.1.2 Capacidad de adsorción.....	14
2.1.3 Aplicaciones del proceso de adsorción.....	15
2.1.4 Tipos de operación en el proceso de adsorción.....	15
<b>2.2 Adsorción en lechos fijos</b> .....	16
2.2.1 Modelos básicos para predecir el proceso de adsorción.....	16
2.2.2 Curva de ruptura.....	18
2.2.2.1 Modelos para curvas de ruptura.....	20
<b>2.3 Sistemas Microfluídicos</b> .....	20
2.3.1 Ventajas y desventajas de los microdispositivos.....	21
<b>3. MATERIALES Y METODOLOGIA EXPERIMENTAL</b> .....	22
3.1 Carbón activado.....	22
3.2 Reactivos.....	22
3.3 Adsorción en el micro – tubo empacado con carbón activado.....	22
3.4 Análisis del proceso de adsorción en el micro – tubo empacado.....	23
3.4.1 Modelo de dispersión axial.....	24
3.4.2 Modelo generalizado de Thomas.....	24
3.5 Simulación del proceso de adsorción.....	24
<b>4. RESULTADOS Y DISCUSION</b> .....	26
<b>5. CONCLUSIONES</b> .....	36
<b>6. BIBLIOGRAFIA</b> .....	38

## NOTACION

$\varepsilon$ : Porosidad del empaque.

$\mu$ : Viscosidad de la solución.

$t$ : Tiempo de adsorción.

$C_i$ : Concentración de la especie  $i$ .

$C_{i0}$ : Concentración de la especie  $i$  en la entrada del micro – tubo.

$C_{ie}$ : Concentración de la especie  $i$  a la salida del micro – tubo.

$C_{eq}$ : Concentración de la especie  $i$  en equilibrio con la carga adsorbida ( $q_{eq}$ ).

$Q$ : Flujo volumétrico de entrada al micro – tubo.

$z$ : Coordenada axial al interior del lecho empacado.

$L_{micro-tubo}$ : Longitud del empaque.

$\rho_{Fluido}$ : Densidad de la mezcla circundante.

$D_{L,i}$ : Dispersión axial o longitudinal.

$D_{eff,i}$ : Difusividad efectiva.

$D_m$ : Coeficiente de difusividad molecular de la especie  $i$ .

$q_m$ : Carga máxima de adsorbato por cantidad de adsorbente.

$q^*$ : Carga de un sólido hipotético en equilibrio con la concentración de adsorbato en el medio fluido.

$q$ : Carga de adsorbato en el sólido por cantidad de adsorbente.

$q_{eq}$ : Carga de equilibrio del adsorbato por cantidad de adsorbente.

$K$ : Afinidad del adsorbente por el adsorbato.

$q_j$ : Cantidad de la especie  $i$  por cantidad de adsorbente.

$v$ : Velocidad intersticial.

$d_p$ : Diámetro promedio de la partícula que conforma el empaque.

$d_{micro-tubo}$ : Diámetro interno del micro – tubo.

$m$ : masa de adsorbente empacado en el micro – tubo.

$V$ : Volumen de solución bombeada al micro – tubo empacado en un tiempo adsorción.

$V_{min}$ : Volumen mínimo requerido para saturar el micro – tubo empacado con CAE.

$Re$ : Numero de Reynolds.

$Sc$ : Numero de Schmidt.

$Sh$ : Numero de Sherwood.

$Pe'_m$ : Numero efectivo de Peclet de la partícula inerte.

$V_{sup}$ : velocidad superficial.

A: Absorbancia.

$erf(x)$ : Función error.

$K_L$ : Coeficiente de transferencia de masa.

a: área superficial específica.

$T_s$ : Temperatura superficial del material poroso.

$T_b$ : Temperatura del fluido circundante.

$C_s$ : Concentración superficial del adsorbato del fluido circundante.

$C_b$ : Concentración del adsorbato en el fluido circundante.

## RESUMEN

El estudio de adsorción continua de la sustancia ecotóxica 2,4 diclorofenol (2,4 DCF) sobre carbón activado obtenido por activación química del endocarpio del café (CAE), fue llevado a cabo en un micro – tubo empacado con micro partículas de carbón activado con un diámetro promedio de 165 $\mu$ m. Este micro dispositivo fue utilizado para determinar curvas de ruptura en un amplio rango de condiciones operativas tales como longitud del lecho (2, 3 y 4 cm), concentración de alimentación de 2,4 DCF (12, 26 y 40 ppm) y flujo volumétrico de entrada (0.50, 0.75 y 1 mL/min). Se evaluó el efecto de estas variables sobre la capacidad de adsorción del micro – tubo empacado, encontrándose que la concentración de entrada y la longitud del empaque tienen un efecto significativo sobre la capacidad de adsorción del micro – adsorbedor. Las curvas de ruptura fueron ajustadas con el modelo de dispersión axial, con el que se obtuvieron coeficientes de correlación entre 0.982 a 0.999 y a partir del cual se pudo determinar el coeficiente de dispersión longitudinal ( $D_L$ ). Adicionalmente según los perfiles de las curvas de ruptura, se puede afirmar que el proceso de adsorción es controlado por la difusión al interior de los poros del CAE, mostrando así una resistencia a la transferencia de masa externa despreciable en comparación con la resistencia al transporte de masa al interior del sólido, evidenciando así las características operacionales brindadas por la implementación de micro dispositivos en el proceso de adsorción, como lo son el mejoramiento de la velocidad de transporte de masa y aumento de la capacidad de la superficie adsorbente. Finalmente, curvas de ruptura obtenidas por simulación con COMSOL Multiphysics fueron comparadas con los resultados experimentales.

**Palabras clave:** 2,4 diclorofenol, carbón activado, micro – tubo empacado, curva de ruptura, dispersión axial.



## 1. INTRODUCCION

En las últimas cuatro décadas la legislación ambiental mundial se ha centrado en exigir la protección de los cuerpos de agua dulce debido a la escasez de la misma y al incremento dramático de enfermedades en los seres vivos de diversos ecosistemas en diferentes latitudes. Esto se debe en gran proporción a la incorporación de clorofenoles provenientes en su gran mayoría de la industria del petróleo, plásticos, papel, productos farmacéuticos, plaguicidas, herbicidas, fungicidas y conservantes de madera [1-4]. Estos compuestos son clasificados entre los materiales antropogénicos más peligrosos ya que son cancerígenos, mutagénicos y teratógenos [2, 4, 5]. Es por esto, que la Agencia de Protección del Medio Ambiente de los EE.UU (EPA) y la legislación Colombiana de protección ambiental, regulan estrictamente la presencia de compuestos órgano-clorados en fuentes de agua dulce, teniendo así, en Colombia el decreto Nacional 1594 de 1984, para vertimientos de clorofenoles, imponiendo una concentración inferior a 0.50 mg/L [6] (la resolución nacional actual se encuentra en proceso), mientras que en el caso de la EPA, por intermedio del Departamento de Salud y Servicios Humanos de los EE. UU (ATSDR), recomiendan que el agua potable no contenga más de 0.03 mg/L de 2,4 DCF para exposiciones de 1 a 10 días o más [7]. De igual forma y en contraste con todo lo anterior, la Organización Mundial de la Salud (OMS) ha dado un límite máximo permisible de 0.20 mg/L de clorofenoles en aguas potable [8].

Adicionalmente, el aumento mundial en los vertimientos con cargas contaminantes de compuestos órgano-clorados procedentes de las aguas residuales agrícolas, domésticas e industriales [7, 9, 10], también han llevado a la Organización Mundial de la Salud (OMS) y la legislación ambiental mundial a enfocar su atención en la necesidad de preservar este recurso natural vital [1, 5, 8]. Se estima que entre los años 1997 y 2007 entre las fuentes más importantes de contaminación por fenoles se pueden mencionar las siguientes: hornos de coque (28 – 3900mg/L), procesos de conversión de carbón (9 – 6800mg/L), refinerías de petróleo (6 – 500mg/L), petroquímica y galvanoplastia (2.80 – 1220mg/L) y otras industrias en general (0.10 – 1600mg/L) [1, 9, 10].

Por otro lado, la presencia de fenol en fuentes hídricas, combinada con la desinfección por hidrodecloración catódica en fase acuosa (oxidación química), que se utiliza en la mayoría de países para el tratamiento de agua potable, da lugar a la formación de compuestos fenil-

policlorados, como lo son el 2,4 diclorofenol, 2,4,6 triclorofenol entre otros, que son más tóxicos y resistentes a la biodegradación que el mismo fenol. Por lo tanto, es necesaria la eliminación completa de compuestos fenil-policlorados originados en la desinfección del agua tratada a través de procesos físico-químicos, antes de que ésta sea dispuesta al consumidor final [1, 7, 10, 11]. Lo anterior conduce a que estos contaminantes deben de ser tratados en sus fuentes procurando su total eliminación, exponiéndolos a las distintas alternativas de tratamiento existentes, como: adsorción en carbón activado, extracción con solventes (tratamientos no destructivos) y oxidación biológica, química o electroquímica (tratamientos destructivos) [5, 10, 12-15].

Las técnicas de adsorción selectiva mediante carbón activado son ampliamente utilizadas para eliminar gran variedad de compuestos fenil-policlorados de las aguas industriales, e inclusive, para el tratamiento terciario de recursos hídricos posterior a la etapa de desinfección durante el proceso de potabilización [11]. Así, por ejemplo, González-Serrano et al. [16] investigaron la eliminación de contaminantes del agua con carbón activado obtenido a partir de lignina precipitada de las lejías negras del proceso kraft, encontrando una buena capacidad de este material para la adsorción de fenol y 2,4,5 triclorofenol. Además, los resultados de los estudios realizados por Alhamed [17] sobre la cinética y el rendimiento del proceso de adsorción de fenol en lechos empacados con carbón activado obtenido de piedras, y Verma et al. [18] para diferentes simulaciones sobre el micro y macro transporte en un lecho empacado con adsorbentes porosos por medio del método de lattice Boltzmann, poseen grandes coincidencias y similitudes entre ellos, ya que ambos afirman que uno de los problemas inherentes del proceso de adsorción, resulta de la utilización incompleta de la superficie de las partículas adsorbentes, debido al impedimento que ejerce el tamaño de los poros del material al movimiento difusivo del adsorbato, llevando a obtener velocidades de transporte de masa limitadas por la difusión al interior de las partículas sólidas.

Con el objetivo de minimizar las limitaciones operativas inherentes de las operaciones unitarias de la ingeniería química, relacionadas con la seguridad, control, eficiencia y por tanto con el máximo aprovechamiento de los agentes másicos y energéticos requeridos en la operación, se han propuesto diferentes alternativas metodológicas para mejorar operativamente el rendimiento de los procesos, entre estas alternativas se pueden destacar los sistemas microfluídicos, los cuales se refieren a dispositivos y métodos para controlar y manipular fluidos con escalas de longitud menores a algunos milímetros. Suele aceptar que se hable de

microfluidos cuando las cantidades que se manipulan son pequeñas, independientemente de que alguna parte del dispositivo sea relativamente más grande. Dicho de otro modo, la microfluídica es el conjunto de actividades en que se aprovechan las ventajas que proporcionan el uso y control del fluido a escalas inferiores a la milimétrica, donde las propiedades físicas pueden ser distintas de la escala convencional conocida por el hombre en su vida cotidiana, así como los fenómenos físicos (los efectos viscosos son más pronunciados, por ejemplo, la capilaridad).

Inicialmente los ingenieros electrónicos y mecánicos que trabajaban en la tecnología de Microsistemas, conocida como MST por sus siglas en inglés *Microsystem Technology*, posibilitaron la construcción de los dispositivos microfluídicos gracias a la experiencia ganada con la microelectrónica y en las técnicas avanzadas de manufactura. Luego, los investigadores de un gran número de ramas de la física desde la electrónica, mecánica de fluidos hasta la biotecnología, fueron atraídos por los nuevos fenómenos que podían ser estudiados y empleados a esas pequeñas escalas. Encontrando que a medida que se disminuye las dimensiones de los equipos convencionales las separaciones y reacciones químicas tienen tiempos de transporte cortos implicando procesos más eficientes y rápidos debido al incremento de la relación superficie/volumen, demostrando un ahorro considerable de reactivos químicos y tiempos de análisis mucho menores respecto a los determinados en los equipos convencionales de mayor escala [19, 20].

Por lo que en las últimas dos décadas, estudios relacionados en la implementación de micro dispositivos para la optimización de zonas de reacciones y de separación para procesos industriales [21], han encontrado que los microdispositivos tienen varias ventajas sobre los equipos convencionales de mayor tamaño, debido a sus pequeñas dimensiones y su gran relación de área superficial expuesta por unidad de volumen empleado. De igual forma, se resalta que su capacidad de transferencia de masa y energía son potencialmente más altas, respecto a las velocidades de transporte obtenidas en los procesos a macro escala [21-29].

Así, estudios realizados para la cuantificación del coeficiente global de transferencia de masa ( $K_L a$ ) líquido – sólido en micro reactores de lecho empacado, estiman que la magnitud del coeficiente global de transferencia se encuentra alrededor de 5 – 15 1/s [30], favoreciendo así la velocidad de transporte de masa externa, debido a las bajas distancias de transporte [25, 29,

31, 32]. Estos resultados coinciden con lo reportado por Kockmann [24], quien afirma que, debido a los dispositivos micro estructurados y a la miniaturización de procesos industriales, las longitudes características se reducen de tal forma que las longitudes de transporte para las cantidades conservativas, como masa y energía, son cortas y definidas con precisión, implicando velocidades de transporte altas respecto a las cinéticas logradas en equipos convencionales con geometrías del rango de centímetros.

Por todo lo anterior y debido a los avances sobre los fenómenos de transporte en micro procesos de la ingeniería química [24, 31-33], se evidencia claramente grandes avances en la caracterización hidráulica, comportamiento hidrodinámico y el transporte de masa y energía en sistemas microfluídicos, originados por la miniaturización de dispositivos y equipos industriales. Sin embargo, aunque la transferencia de masa haya sido ampliamente abordada por innumerables autores en micro reactores tubulares y empacados, ninguno se ha centrado en el proceso de adsorción en micro – tubos empacados con carbón activado [30, 34-39].

En virtud a lo anterior, en este trabajo se evaluó el proceso de adsorción de 2,4 DCF en micro – tubos empacados con carbón activado obtenido a partir del fruto del endocarpio del café, de tal forma que se determinó la influencia de la longitud del lecho, concentración de alimentación de 2,4 DCF y flujo volumétrico de entrada sobre la capacidad del material adsorbente para eliminar el 2,4 DCF. Finalmente, fue ajustado el modelo de dispersión longitudinal a las curvas de ruptura, evidenciándose así las características operacionales brindadas por la implementación de micro dispositivos en el proceso de adsorción, como lo son el aumento de la capacidad de la superficie adsorbente y el mejoramiento de la velocidad de transporte de masa.

## **2. MARCO TEORICO**

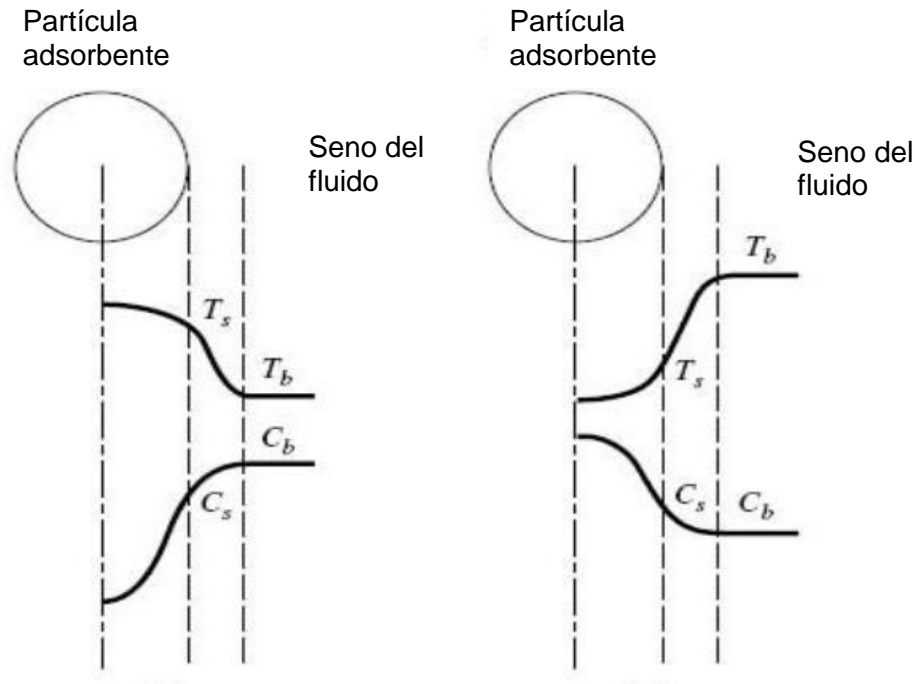
### **2.1 Adsorción.**

La adsorción es un proceso de separación sólido – fluido en el cual uno o más componentes (adsorbatos) de una fase fluida se adhieren en la superficie de un sólido poroso (adsorbente), en virtud a fuerzas de interacción intermoleculares entre el adsorbato y el adsorbente. Las diferentes fuerzas de atracción existentes entre el adsorbente y el soluto adsorbido, tales como fuerzas electrostáticas, fuerzas de Van der Waals y enlaces químicos, pueden distinguir 3 formas de adsorción como adsorción de intercambio iónico, adsorción física y adsorción química respectivamente. Estas formas de adsorción pueden ser propiciadas no solo por la naturaleza de la interacción entre el adsorbente y adsorbato, sino también por la amplia gama de materiales adsorbentes como son el carbón activado, gel de sílice, alúmina activada, zeolitas, polímeros y resinas sintéticas, entre otros. La mayor parte de estos materiales son altamente porosos y el tipo de adsorción tiene lugar fundamentalmente en puntos específicos sobre las paredes de los poros al interior de las partículas, debido a que el área superficial interna es varios órdenes de magnitud superior al área externa, alcanzando valores del orden de  $2000\text{m}^2/\text{g}$  [40, 41].

#### **2.1.1 Cinética y consideraciones de transporte.**

En términos generales los diferentes tipos de fenómenos superficiales son precedidos por múltiples pasos de transporte del adsorbato tanto en el medio fluido como en la superficie al interior del material adsorbente. Por tanto cuando el fluido entra en contacto con el material adsorbente, el adsorbato se transporta desde el seno del fluido hasta la superficie del sólido mediante los diferentes mecanismos de transferencia de masa (difusión y advección), luego las moléculas del adsorbato se difunden hacia el interior de los macroporos y microporos de la estructura porosa y posteriormente se adsorben sobre la superficie interna del adsorbente [41, 42]. Este mecanismo anteriormente mencionado lo describe la gran mayoría de las sustancias orgánicas con materiales adsorbentes de características hidrófobas similares al carbón activado, debido a la naturaleza física de las interacciones entre el adsorbato y el adsorbente (fuerzas de Van der Waals), lo cual permite que la molécula inicialmente adsorbida en la superficie externa no se encuentre estática, pudiendo transportarse a los sitios activos al

interior de la estructura porosa, aumentando el aprovechamiento de la superficie y por tanto la capacidad de adsorción del material adsorbente en cuestión [43].



**Figura 1:** Perfiles de temperatura y concentración del adsorbato para un sólido poroso alrededor de un fluido para el proceso de adsorción (izquierda) y desorción (derecha) [44].

### 2.1.2 Capacidad de adsorción.

Un parámetro de especial importancia en el diseño de sistemas de eliminación de contaminantes mediante el proceso de adsorción, es la capacidad de adsorción del material adsorbente, la cual depende tanto de condiciones operativas como de igual forma de aspectos técnicos de diseño de las múltiples aplicaciones del proceso de adsorción.

La capacidad de adsorción se define como la relación de la masa de 2,4 DCF adsorbido durante todo el tiempo de operación sobre el total de la masa empacada en la micro – columna y se expresa de la siguiente manera:

$$\text{Capacidad de Adsorción} \left( \frac{mg}{g} \right) = \frac{QC_{i0}}{m} \int_0^t \left( 1 - \frac{C_{e0}}{C_{i0}} \right) dt \quad (1)$$

Entre los parámetros más influyentes sobre la capacidad de adsorción, se encuentran:

1. Propiedades del adsorbato tales como su disposición espacial (estructura molecular), tamaño molecular, polaridad, hidrofobicidad, grupos funcionales constituyentes y solubilidad en el medio fluido.
2. Condiciones del medio circundante como concentración del adsorbato, fuerza iónica, pH, contaminantes competitivos y temperatura.
3. Propiedades y características del adsorbente, que incluyen la distribución de tamaño de partícula, área superficial específica, contenido de escoria y cenizas, distribución de tamaños de poro (macro poros y micro poros) y distribución de grupos funcionales en la superficie [43].

### **2.1.3 Aplicaciones del proceso de adsorción.**

El proceso de adsorción tiene diferentes aplicaciones en muchos procesos de la ingeniería química, entre los cuales se incluyen los procesos de separación de gases, purificación de aguas y el control de emisión de contaminantes al aire atmosférico. Algunos de estos contaminantes son trazas y compuestos residuales provenientes de los procesos productivos industriales, tales como el sector del petróleo, galvanoplastia, producción de herbicidas, insecticidas, fungicidas, industria minera, papelera, productos textiles y farmacéuticos, entre otros [2, 4, 10].

### **2.1.4 Tipos de operación en el proceso de adsorción.**

Las técnicas utilizadas para la implementación del proceso de adsorción a escala industrial en las diferentes aplicaciones anteriormente mencionadas, incluyen tanto los métodos y modos de operación de contacto discreto (por etapas) como de contacto continuo. Estas diferentes formas y tipos de implementar el fenómeno de adsorción se aplican por medio de operaciones por lotes, continuas o semicontinuas. Cada uno de estos modos de operación requieren el contacto íntimo entre dos fases insolubles (sólido – fluido) y condiciones operativas propicias durante un tiempo suficiente para obtener una aproximación moderada a la condición de saturación entre fases (equilibrio) y poder así aprovechar la capacidad de adsorción del material en virtud a la utilización completa de la superficie adsorbente [45].

## 2.2 Adsorción en lechos fijos.

Con el objetivo de operar eficientemente el proceso de adsorción y maximizar la capacidad adsorbente del material a escala industrial, generalmente se opta por una operación semicontinua de lecho fijo, donde la masa de partículas del material adsorbente se empaca en un tubo, mientras que el fluido con la carga contaminante fluye continuamente a través del tubo empacado con el adsorbente hasta el punto en el cual el sólido poroso está prácticamente saturado y no es posible alcanzar la separación deseada. Lo anterior se ve reflejado en el incremento de la concentración del contaminante a la salida del lecho empacado conforme pasa el tiempo (curva de ruptura). La máxima concentración del efluente se encuentra establecida, en la mayoría de los casos, por normas gubernamentales de emisión y vertimientos en lugar de criterios técnico – económicos de recuperación del adsorbato. Por tal motivo el flujo de fluidos donde se encuentra la carga contaminante se desvía en dirección a un segundo lecho empacado hasta que el adsorbente saturado es sustituido o regenerado (ciclo de adsorción) mediante técnicas extractivas bien sea térmicas, biológicas y/o por medio de disolventes [40, 43].

### 2.2.1 Modelos básicos para predecir el proceso de adsorción.

Un aspecto de vital importancia para describir el proceso de adsorción en lechos fijos es la determinación de modelos que describan como transcurre la separación de las fases involucradas durante todo el fenómeno de adsorción, ya que el comportamiento de la fase fluida y el sólido adsorbente en este proceso se encuentra estrechamente relacionado con la capacidad de adsorción y por tanto con la eficiencia del proceso [43]. En consecuencia a lo anterior, se hace indispensable la determinación de los perfiles de concentración del adsorbato tanto en la fase fluida como en el sólido adsorbente conforme pasa el tiempo de adsorción. Algunos modelos para predecir el comportamiento de la concentración del adsorbato en el interior del lecho empacado se basan en la solución de las ecuaciones diferenciales de transporte de especies en medios porosos para una sección de volumen de lecho [44]:

$$v \frac{\partial C_i}{\partial z} + \frac{\partial C_i}{\partial t} + \left( \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \right) \frac{\partial q_i}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} \quad (2)$$

La segunda ecuación diferencial que se necesita para describir este proceso de separación relaciona el tercer término de la ecuación (2), que representa la acumulación de adsorbato en



el sólido adsorbente, con la velocidad de transferencia de masa externa desde el seno del fluido hasta el material poroso y adsorción sobre la superficie interna del mismo. La ecuación mencionada es conocida como el modelo de fuerza impulsora lineal para la transferencia global del adsorbato (LDF) [44], este modelo es una alternativa útil para la resolución de la ecuación diferencial de transporte de masa en medios porosos teniendo en cuenta condiciones de equilibrio o de saturación (4) según un gradiente de concentración lineal entre cada punto de la superficie externa y el adsorbato mediante un coeficiente global de transferencia de masa (3).

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = K_L a (q^* - q) \quad (3)$$

$$q^* = \frac{q_m K_L C_i}{1 + K_L C_i} \quad (4)$$

Las condiciones iniciales y de frontera usualmente utilizadas para la resolución del sistema de ecuaciones diferenciales parciales anteriormente presentado son:

$$C_i(0,0) = C_{i0} \quad (5.1)$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial z}(t,L) = 0 \quad (5.2)$$

$$C_i(0,z) = 0 \quad (5.3)$$

$$q_i(0,z) = 0 \quad (5.4)$$

La constante cinética  $K_L a$  es determinada generalmente por correlaciones que representan adecuadamente las condiciones operativas en lechos empacados como la relación de Wakao y Funazkri mostrada en la ecuación (6) [17].

$$Sh = \frac{K_L d_p}{D_m} = 2 + 1.1(Re)^{0.6} (Sc)^{1/3} \quad (6)$$

El coeficiente de dispersión axial  $D_L$  el parámetro que acompaña el término del lado derecho de la ecuación de transporte en medios porosos (2), que representa el aporte difusivo al transporte del adsorbato a través del lecho empacado, es un parámetro clave para la adecuada descripción del flujo y el transporte del soluto en el medio poroso. El coeficiente de dispersión incluye tanto dispersión mecánica (convección) y la difusión molecular. Un modelo adecuado para la determinación del coeficiente de dispersión se indica a continuación [46]:

$$\frac{D_L}{D_{eff}} = \frac{Pe'_m}{\frac{25Sc^{1.14}}{Pe'_m} + 0.5} \quad (7)$$

Con:

$$Pe'_m = \frac{vd_p}{\varepsilon D_{eff}} ; \quad Sc = \frac{\mu}{\rho_{Fluido} D_{molecular}} ; \quad D_{eff} = D_{molecular} \varepsilon^{1/3}$$

$$Re = \frac{v \rho_{Fluido} d_p}{\mu_{Fluido}} ; \quad 10 < Re \quad ; \quad Pe'_m < 10^6$$

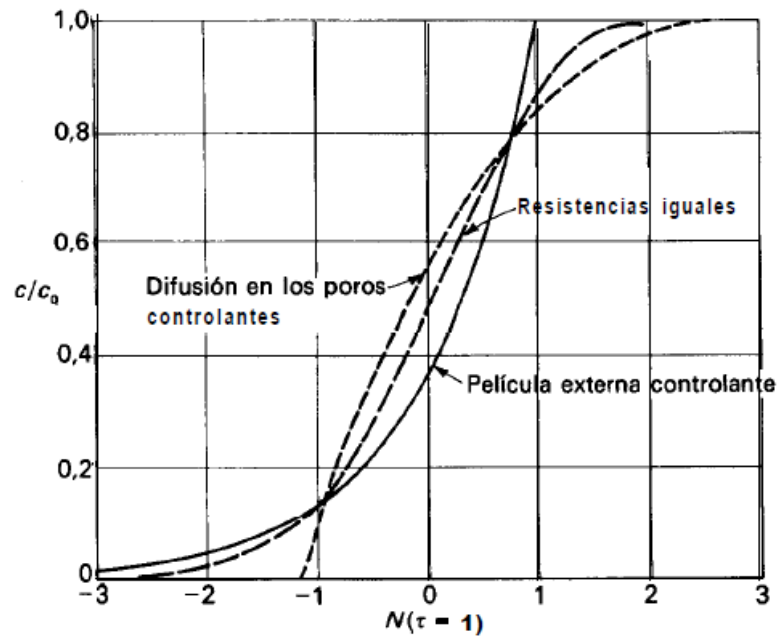
En algunos casos suele considerarse la fuerza impulsora en el interior de las partículas adsorbentes considerando la resistencia asociada a la transferencia de masa interna teniendo en cuenta la distribución del adsorbato en el interior del sólido adsorbente como lo muestra Henley y Seader [44], implicando sistemas de ecuaciones diferenciales parciales sin solución analítica por lo que se requiere métodos numéricos para la determinación de la solución de las ecuaciones diferenciales parciales que describen el proceso de adsorción en lechos fijos.

### 2.2.2 Curva de ruptura.

Por lo general la falta de concordancia de los datos experimentales respecto a los predichos por los diferentes modelos existentes para el proceso de adsorción en lecho fijo [47] conlleva a que algunos lechos empacados a escala industrial tienen sensores internos que permiten la cuantificación de la concentración en diferentes puntos en la dirección axial en el lecho empacado, no obstante, estos perfiles se pueden predecir y utilizar para determinar la curva de ruptura, la cual describe el comportamiento de la concentración del adsorbato respecto al tiempo para la carga contaminante que abandona el lecho. La curva de ruptura es de vital importancia para determinar en qué momento de la operación de adsorción la concentración del efluente alcanza el valor límite permisible, o punto de ruptura, el cual indica la interrupción del flujo o por lo general redirección del flujo a otro lecho de adsorbente fresco [40, 44, 45].

Por otra parte, la forma de S que adquiere la curva de ruptura indica la presencia de las diferentes resistencias al transporte de masa involucradas en los múltiples mecanismos de transporte del proceso de adsorción, es decir, si el paso de difusión al interior de las paredes del material adsorbente limita la velocidad de adsorción (resistencia interna), la curva de ruptura tomara una forma opuesta a la correspondiente a el caso en el cual el paso limitante del proceso de adsorción sea el transporte de masa externo. La curva de ruptura adquiere un

comportamiento asintótico muy pronunciado al final de la operación de adsorción debido a que las últimas moléculas de adsorbato que se adhieren a la superficie del material adsorbente requieren difundirse por completo hacia el centro de la partícula implicando cinéticas más lentas en comparación con la velocidad de transporte de masa externa, lo anterior se presenta en la siguiente imagen.



**Figura 2:** Curva de ruptura para diferentes pasos limitantes de transporte [40].

Cuando el paso controlante en el proceso de adsorción es la difusión en los poros, la pendiente inicial de la curva de ruptura es elevada, debido a que en las inmediaciones de la zona de transferencia de materia el gradiente de concentración del adsorbato es mayor respecto a otras zonas al interior del lecho empacado y la distancia media de difusión del adsorbato es una fracción del radio promedio de la partícula del adsorbente, lo cual favorece en gran proporción la velocidad de transferencia de masa externa y por consiguiente los restantes pasos de transporte involucrados en el proceso de adsorción. A pesar de ello, el proceso de adsorción posee grandes ineficiencias como lo es la utilización incompleta de la superficie del material adsorbente [40, 41, 43].

### 2.2.2.1 Modelos para curvas de ruptura.

Muchos modelos para estimar curvas de ruptura teniendo diferentes consideraciones en un amplio rango de condiciones operacionales en columnas empacadas han ido ampliamente estudiados [47]. Entre estas ecuaciones para las curvas de ruptura, se encuentra el modelo de dispersión axial [17], el cual predice el comportamiento de la curva de ruptura asumiendo un flujo tapón a través de la columna empacada con material adsorbente por medio de un coeficiente de dispersión longitudinal ( $D_L$ ), este modelo se expresa a continuación:

$$\frac{C_{e0}}{C_{i0}} = \frac{1}{2} \left\{ 1 + \operatorname{erf} \left[ \left( \frac{vL}{4D_L} \right) \frac{(V - V_{min})}{(VV_{min})^{1/2}} \right] \right\} \quad (8)$$

Otros modelo empleado para la descripción de la primera parte de la curva de ruptura de una columna de lecho fijo es el modelo de Thomas [48], el cual supone una cinética reversible de segundo orden y considera condiciones de equilibrio mediante la isoterma de Langmuir para la predicción de la curva de ruptura. En esta región de baja concentración, se dice que el proceso de adsorción es controlado por la transferencia de masa externa con un coeficiente cinética constante [49]. En estas condiciones,  $\ln[C_{e0}/(C_{i0} - C_{e0})]$  es una función lineal del tiempo, t. Si no se sigue una relación lineal, la ecuación polinómica general no lineal en el tiempo puede ser empleada.

$$\ln \left( \frac{C_{e0}}{C_{i0} - C_{e0}} \right) = a_0 + a_1 t + a_2 t^2 + a_3 t^3 + \dots + a_n t^n = \sum a_i t^i \quad (9)$$

Donde  $a_i$  son parámetros de ajuste. Generalmente, es adecuado truncar la serie en el tercer término de la sumatoria.

## 2.3 Sistemas Microfluídicos

Los sistemas microfluídicos se refieren tanto a los dispositivos como a los métodos para controlar y manipular fluidos bajo escalas de longitud menores a algunos micrómetros, es decir, la microfluídica es el conjunto de actividades en que se aprovechan las ventajas que proporcionan el uso y control del fluido a escalas inferiores a la milimétrica, donde el comportamiento de los fluidos en términos de sus propiedades físicas pueden ser distintas a la escala convencional.

La miniaturización de procesos industriales mediante dispositivos micro estructurados se encuentran caracterizados por la reducción de las longitudes características de las operaciones unitarias de tal forma que las longitudes y tiempos de transporte para las cantidades conservativas, como masa y energía, son cortas y definidas con precisión, lo que implica velocidades de transporte altas respecto a las cinéticas logradas en equipos convencionales con geometrías del rango de metros y la minimización de los requerimientos másicos y energéticos en los procesos industriales [19, 23, 31].

### **2.3.1 Ventajas y desventajas de los microdispositivos.**

Se ha demostrado que a medida que se disminuye las dimensiones de los equipos convencionales diseñados para las separaciones y reacciones químicas, se reducen los tiempos de transporte implicando procesos más eficientes y rápidos debido al incremento de la relación superficie/volumen, demostrando un ahorro considerable de reactivos químicos, mayor controlabilidad del proceso y tiempos de análisis mucho menores respecto a los determinados en los equipos convencionales de mayor escala.

En virtud a la implementación de micro dispositivos para la optimización de etapas de separación para procesos industriales, se ha encontrado que los microdispositivos tienen varias ventajas sobre los equipos convencionales de mayor tamaño, debido a sus pequeñas dimensiones y su gran relación de área superficial expuesta por unidad de volumen empleado, lo que los lleva a obtener capacidades de transferencia de masa y energía potencialmente más altas, respecto a las velocidades de transporte reportadas en los procesos a macro escala. Por otra parte se ha comprobado que las principales pérdidas de energía en estos micro dispositivos se deben a la fricción en vez de fatigas térmicas o vibraciones como en equipos y dispositivos de mayor tamaño [19, 21-29].

### 3. MATERIALES Y METODOLOGIA EXPERIMENTAL

#### 3.1 Carbón activado.

El carbón activado (CAE) se obtuvo a través de la activación química de la fruta del endocarpio del café *Coffea arabica* con ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ) según lo reportado por Correa et al. [50]. A continuación, el carbón activado se sometió a un proceso de molienda y tamizado para obtener partículas con un diámetro medio de 166  $\mu m$ . Las propiedades del material adsorbente utilizado se resumen en la Tabla 1.

**Tabla 1**

Propiedades del carbón activado obtenido del endocarpio del café.

Propiedad	Valor	Unidad
Densidad aparente	0.57	$g/cm^3$
Volumen total de poro	0.28	$cm^3/g$
Volumen del microporo	0.26	$cm^3/g$
Diámetro de poro	2.06	nm
Área superficial específica	576.20	$m^2/g$
Parámetros de la isoterma de Langmuir a 27 °C	$q_m = 190.23$ $K = 0.07$	mg/g L/mg

Isoterma de Langmuir  $q_{eq} = q_m K C_{eq} / (1 + K C_{eq})$

#### 3.2 Reactivos químicos.

Todos los reactivos químicos utilizados en este estudio fueron grado analítico. Una solución madre de 500 mg/L se preparó disolviendo la cantidad requerida de 2,4-diclorofenol (Merck) en agua desionizada y posteriormente se diluyó a la concentración deseada.

#### 3.3 Adsorción en el micro – tubo empacado con carbón activado.

Un tubo capilar de vidrio que tiene 750  $\mu m$  de diámetro interno y 7 cm de altura se utilizó como columna de micro – adsorción. La columna fue empacada con una cierta cantidad de carbón activado para obtener la longitud del lecho deseada. Una malla de acero inoxidable se colocó en

la parte inferior de la columna para mantener el empaque de carbón activado en su lugar. La porosidad del lecho se determinó ajustando la ecuación de Carman – Koseny [51] a las mediciones experimentales de caída de presión de agua a través del lecho micro – empacado a diferentes caudales. Antes de comenzar los experimentos de adsorción, el lecho empacado en la columna se lavó con agua destilada en la dirección de flujo hacia abajo para retirar el aire atrapado entre las partículas y lavar partículas más finas. La solución de 2,4 DCF es alimentada continuamente a la columna por medio de una bomba de jeringa New Era modelo NE-1000. El micro – tubo empacado con carbón activado se mantuvo a temperatura ambiente (22 °C). El cambio de la concentración de 2, 4 DCF en el efluente del micro – adsorbedor durante el tiempo de adsorción, se determinó por mediciones de absorbancia a 280 nm con la ayuda de un espectrofotómetro Shimadzu UV/VIS modelo UV-150-02. Para la combinación de las variables en los diferentes ensayos se adoptó un diseño factorial 2<sup>3</sup> con dos repeticiones hacia el centro. El amplio rango de las variables investigadas y las características del micro – lecho empacado se resumen en la Tabla 2.

**Tabla 2**

Características del micro – adsorbedor.

<b>Característica</b>	<b>Valor</b>	<b>Unidad</b>
Diámetro del micro – tubo	750	µm
Longitud del empaque	2, 3 y 4	cm
Flujo volumétrico	0.50, 0.75 y 1	mL/min
Concentración de 2, 4 DCF	12, 26 y 40	mg/L
Porosidad	0.29	Adimensional
Coefficiente de difusividad de 2, 4 DCF	$8.80 \times 10^{-6}$	cm <sup>2</sup> /s

### 3.4 Análisis del proceso de adsorción en el micro – tubo empacado.

El desempeño de la micro – columna se evaluó mediante las curvas de ruptura del sistema de lecho empacado con CAE y la capacidad de adsorción del adsorbente, la cual se expresa en la ecuación (1) introducida en la sección 2.1.2 del marco teórico.

Adicionalmente, las curvas de ruptura fueron ajustadas con 2 modelos diferentes como se muestra a continuación.

### **3.4.1 Modelo de dispersión axial.**

Este modelo para curvas de ruptura es utilizado para describir toda la curva de ruptura de una columna de lecho fijo suponiendo un coeficiente de dispersión axial como se indica en la ecuación (8) presentada en la sección 2.2.2 del marco teórico.

### **3.4.2 Modelo generalizado de Thomas**

El modelo de Thomas generalizado [48] a menudo se ha utilizado para describir la primera parte de la curva de ruptura de una columna de lecho fijo de material adsorbente, este modelo supone una cinética reversible de segundo orden y considera condiciones de equilibrio mediante la isoterma de Langmuir para la predicción de la curva de ruptura. La ecuación polinómica general no lineal en el tiempo (9) puede ser expresada como se describió en la sección del marco teórico 2.2.3.

### **3.5 Simulación del proceso de adsorción.**

Se utilizó el simulador numérico Comsol Multiphysics® basado en elementos finitos para la resolución de los modelos de simulación de adsorción bajo las condiciones de operación correspondientes a los experimentos 1, 2 y 7. Este modelo de simulación se encuentra constituido por la ecuación de transporte de especies en medios porosos, modelo de fuerza impulsora lineal para la transferencia del adsorbato desde el fluido hasta la superficie externa (LDF) [44], adecuadas condiciones de frontera que representan los ensayos 1, 2 y 7, expresiones para la isoterma de adsorción, modelos proporcionados por Delgado [46] para la dispersión axial en el micro – tubo empacado con carbón activado y relaciones adicionales reportadas por Alhamed [17].

Un resumen de todos los experimentos de acuerdo a un diseño factorial  $2^3$  se muestra a continuación:



**Tabla 3**Diseño factorial  $2^3$  para la evaluación del proceso de adsorción.

---

<b>Condiciones experimentales</b>				
<b>Ensayo</b>	<b><math>Q</math> (mL/min)</b>	<b><math>C_{i0}</math> (ppm)</b>	<b><math>L</math> (cm)</b>	<b><math>m_{CAE}</math> (g)</b>
1	1	12	4	0.0115
2	0.75	26	3	0.0085
3	0.50	40	2	0.0055
4	1	12	2	0.0050
5	1	40	2	0.0047
6	0.50	12	4	0.0114
7	1	40	4	0.0116
8	0.50	12	2	0.0054
9	0.75	26	3	0.0082
10	0.50	40	4	0.0115

---

## 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

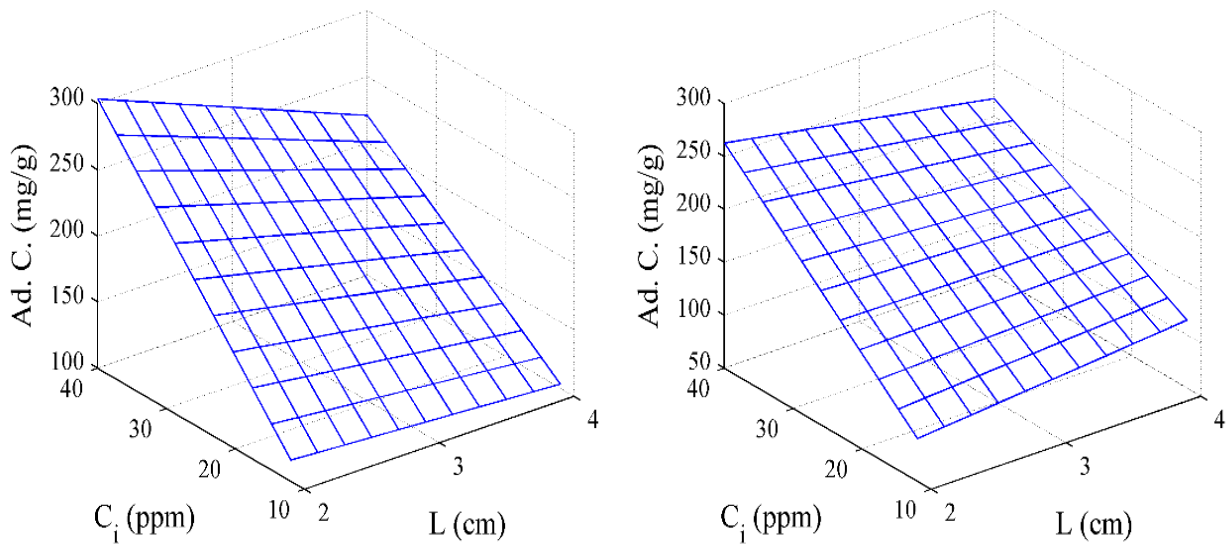
La investigación inicialmente se basó en la evaluación del efecto que tiene las condiciones operativas del proceso de adsorción en micro – columnas de lecho fijo sobre la capacidad de adsorción del micro – tubo empacado con CAE, las condiciones evaluadas en el micro dispositivo fueron altura del lecho, concentración de alimentación de 2,4 DCF y flujo volumétrico de entrada, de tal forma que estas variables se combinaron de acuerdo a un diseño factorial  $2^3$  con dos repeticiones hacia el centro. El amplio rango de las condiciones operativas evaluadas como sus respectivos resultados y características del micro – lecho empacado se resumen en la Tabla 4 y en la sección de metodología en la Tabla 2 respectivamente.

**Tabla 4**  
Resumen de los ensayos experimentales

Condiciones experimentales					Tiempo de ruptura (min)	Capacidad de adsorción (mg/g)
Ensayo	$Q$ (mL/min)	$C_i$ (ppm)	$L$ (cm)	$m$ (g)		
1	1	12	4	0.0115	8.59	155.33
2	0.75	26	3	0.0085	2.20	196.86
3	0.50	40	2	0.0055	0.89	314.94
4	1	12	2	0.0050	1.60	106.75
5	1	40	2	0.0047	1	249.21
6	0.50	12	4	0.0114	29.2	128.76
7	1	40	4	0.0116	3.98	241.31
8	0.50	12	2	0.0054	5.51	100
9	0.75	26	3	0.0082	3.32	186.45
10	0.50	40	4	0.0115	18.48	233.08

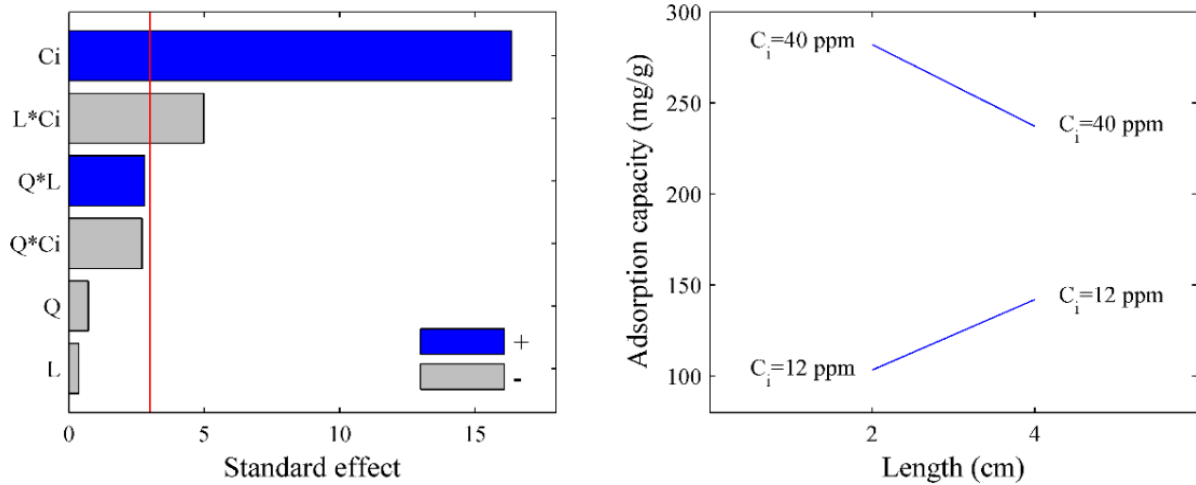
Tiempo de ruptura para  $C_{e0}/C_{i0} = 0.02$ ; Capacidad máxima de adsorción  $q_m = 190.23$  mg/g

Los resultados de cada uno de los ensayos experimentales presentados en la Tabla anterior, se ajustaron a una superficie de respuesta para caudales fijos, Figura 3, la cual se utiliza para predecir la capacidad de adsorción en varias combinaciones de concentración de entrada de 2,4 DCF y longitudes de empaque.



**Figura 3:** Predicción de la capacidad de adsorción como una función de la concentración de entrada y la longitud del empaque de CAE en el micro – tubo para 0.50 mL/min (izquierda) y 1 mL/min (derecha).

Como se puede observar, un incremento en la concentración de entrada del 2,4 DCF al micro – tubo empacado y una disminución en la longitud del empaque de CAE maximizan la capacidad de adsorción para ambos caudales, alcanzando una máxima capacidad de adsorción de 314,94 mg/g para el caso de un periodo de contacto más prolongado entre adsorbato y adsorbente, lo cual corresponde a la velocidad de flujo volumétrica más baja de 0.50 mL/min con una concentración de 40 ppm de 2,4 DCF y 2 cm de longitud de empaque. No obstante, a pesar de las diferentes condiciones operativas evaluadas en esta investigación, el análisis estadístico muestra que sólo la concentración de entrada del 2,4 DCF al micro – adsorbedor y la interacción entre la longitud del empaque y la concentración de entrada tienen un efecto significativo sobre la capacidad de adsorción del micro – tubo empacado, como lo muestra el diagrama de Pareto en la Figura 4.



**Figura 4:** Influencia de las condiciones operativas sobre la capacidad de adsorción. Efectos estandarizados de las variables de proceso y sus interacciones con un nivel de confianza de 95% (izquierda) e interacción entre longitud del empaque y la concentración de entrada de 2, 4 DCF (derecha).

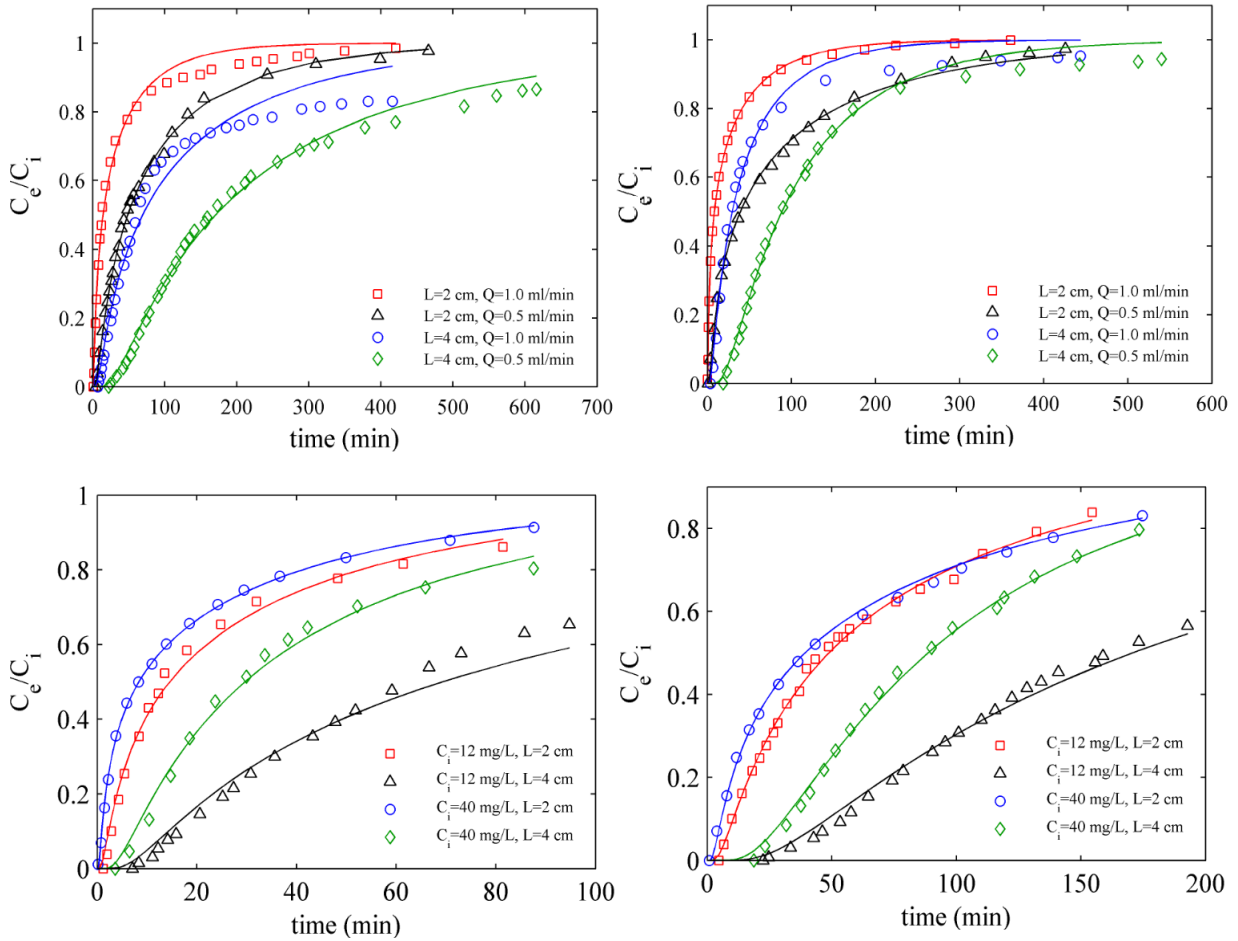
El efecto positivo sobre la capacidad de adsorción que tiene la concentración de entrada de 2,4 DCF a diferencia del efecto observado para el flujo volumétrico de entrada al micro – tubo empacado, puede estar asociado a la implementación de micro dispositivos en el proceso de adsorción y al aumento del gradiente de concentración entre la mayor parte de la fase fluida y el material adsorbente, ya que la miniaturización de las diferentes operaciones unitarias de la ingeniería química mediante micro estructuras, garantizan y promueven regímenes organizados para el transporte de las entidades conservativas como masa y energía debido al orden de magnitud de las longitudes características de los equipos micro estructurados ( $1\text{mm} <$ ), lo que implica procesos de separación caracterizados por mecanismos de transporte en mayor proporción predominados por efectos viscosos y difusivos, llevando a que el efecto del gradiente de concentración sea mucho más significativo sobre la capacidad de adsorción [19, 20, 21-29]. El aumento de la capacidad de adsorción debido al aumento de la fuerza impulsora y demás evidencias por la micro estructuración del proceso de adsorción son consistentes con los resultados y conclusiones reportados por El-Qada y compañía [52] para la eliminación por adsorción de colorantes básicos en una micro - columna empacada con carbón activado.

Por otra parte, y contrariamente a los resultados encontrados por Lim y Aris [53] para la remoción de  $\text{Ca}^{+2}$  y  $\text{Pb}^{+2}$ , y Alhamed [17] para la eliminación de fenol mediante carbón activado,

la interacción entre la longitud del empaque del material adsorbente y la concentración de entrada del contaminante presenta una influencia negativa en la capacidad de adsorción, tal como se muestra en la Figura 4. Los resultados obtenidos reflejan que para concentraciones más bajas de contaminante las partículas del material adsorbente no están saturadas y la capacidad de adsorción aumenta con la longitud del empaque, debido a mayor presencia de sitios activos disponibles. Sin embargo, a concentraciones más altas de contaminante en el fluido las partículas del material adsorbente se saturan rápidamente y se observa un comportamiento opuesto. En consecuencia, para longitudes de empaque mayores y concentraciones más altas, el proceso de adsorción es limitado por el paso de difusión al interior de la estructura porosa, conduciendo a una disminución en la capacidad de adsorción.

En cuanto a las curvas de ruptura presentadas en la Figura 5, la cual muestra el efecto que tiene la concentración de entrada y la longitud del lecho empacado sobre la concentración del efluente del micro – adsorbedor, se evidencia que al reducir la velocidad de flujo de 1 mL/min a 0.50 mL/min, la concentración a la salida del micro – adsorbedor conforme pasa el tiempo de adsorción cambia de forma más gradual en comparación con los ensayos a la velocidad de flujo de 1 mL/min, lo cual se debe a la disminución del tiempo de contacto entre adsorbente y adsorbato al aumentar el flujo volumétrico de entrada, obteniendo curvas de ruptura más pronunciadas y esbeltas con puntos de ruptura y tiempos de operación más bajos. Un efecto contrario se encuentra para la altura de empaque de modo que longitudes de empaque más grandes trasladan las curvas de ruptura hacia la derecha, lo que significa tiempos de ruptura más altos y lechos con capaces de operar durante un periodo de tiempo mayor sin cambiar el adsorbente.

A parte de ello se observa el mismo comportamiento evidenciado por Alhamed [17], ya que para una misma longitud de empaque la micro – columna empacada con CAE se satura más rápidamente cuando mayor es la cantidad de moléculas de 2,4 DCF alimentadas al lecho empacado obteniendo puntos de ruptura más bajos, reducción de sitios activos por la saturación de los mismos, resistencias a la transferencia de masa externa despreciables respecto a las resistencias asociadas en el mecanismo difusivo al interior del material adsorbente y mayor aprovechamiento de la capacidad adsorbente por la utilización completa de la superficie específica disponible para la adsorción [24, 32, 44, 45, 54].



**Figura 5:** Efecto de la concentración de entrada y la longitud de empaque de CAE en las curvas de ruptura para 1mL/min (inferior izquierda) y 0.5 L/ min (inferior derecha). Comparación entre los resultados experimentales (símbolos) y el modelo de dispersión axial (líneas continuas).

Además, la gran mayoría de los resultados experimentales de las curvas de ruptura adquieren un comportamiento asintótico muy pronunciado al principio de la operación de adsorción, lo cual es una característica de sistemas de adsorción de lecho fijo controlados por el transporte de materia al interior de las partículas adsorbentes y por consiguiente sistemas con elevadas cinéticas de transporte de masa externa. En consecuencia a lo anterior y en base a las capacidades de adsorción superiores a la carga máxima en equilibrio de 190.23 mg/g reportadas en la Tabla 4, se podría afirmar que las condiciones químicas, físicas y de transporte alcanzadas en el micro – tubo empacado con CAE en comparación a las logradas en operaciones por lotes utilizadas para determinar los parámetros de la isoterma de Langmuir,

maximizan el aprovechamiento de la superficie adsorbente y mejoran la transferencia de masa externa e interna, indicando así altos coeficientes de transferencia de masa volumétrica ( $K_L a$ ), lo cual corresponde a las ventajas y características excepcionales de la implementación de microdispositivos en comparación con los equipos convencionales a escala industrial [24, 32, 54].

En contraste a lo anterior y a pesar de que el mecanismo de transporte molecular al interior de las partículas adsorbentes sea el paso controlante en el proceso de adsorción y pueda afirmarse que el aprovechamiento de la superficie adsorbente para la separación es insuficiente por impedimento que ejerce el tamaño de los poros del material al movimiento difusivo del adsorbato [17], las capacidades de adsorción superiores a la carga máxima en equilibrio reportadas en la Tabla 4 conducen a pensar que a causa de la implementación de micro dispositivos en el proceso de adsorción se mejora el aprovechamiento de la capacidad adsorbente por la utilización de la superficie interna del material y se optimiza la resistencia al transporte difusivo al interior de las partículas adsorbentes debido a los altos valores del coeficiente global de transferencia de masa ( $K_L a$ ) inferidos de las curvas de ruptura.

**Tabla 5**

Parámetros óptimos del modelo de dispersión axial.

Ensayo	Modelo dispersión axial			Modelo generalizado de Thomas				
	$D_L$ ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )	$V_{min}$ ( $\text{cm}^3$ )	$r^2$	$a_0$	$a_1$	$a_2$	$a_3$	$r^2$
1	20.28	69.33	0.982	-10.30	$1.68 \times 10^{-2}$	$-1.12 \times 10^{-5}$	$2.60 \times 10^{-9}$	0.993
2	14.80	28.19	0.989	-6.69	$1.43 \times 10^{-2}$	$-1.23 \times 10^{-5}$	$3.73 \times 10^{-9}$	0.991
3	7.80	19.61	0.998	-3.63	$5.98 \times 10^{-3}$	$-3.87 \times 10^{-6}$	$8.77 \times 10^{-10}$	0.991
4	14.60	14.52	0.990	-5.98	$2.90 \times 10^{-2}$	$-5.26 \times 10^{-5}$	$3.30 \times 10^{-8}$	0.987
5	18.70	8.37	0.999	-4.50	$4.43 \times 10^{-2}$	$-1.66 \times 10^{-4}$	$2.10 \times 10^{-7}$	0.991
6	9.36	85.38	0.996	-7.63	$2.56 \times 10^{-3}$	$-3.24 \times 10^{-7}$	$1.48 \times 10^{-11}$	0.993
7	20.65	29.64	0.993	-9.67	$2.50 \times 10^{-2}$	$-2.49 \times 10^{-5}$	$8.68 \times 10^{-9}$	0.988
8	5.90	24.43	0.998	-7.49	$1.41 \times 10^{-2}$	$-1.09 \times 10^{-5}$	$2.90 \times 10^{-9}$	0.987
9	12.59	24.79	0.986	-6.87	$1.31 \times 10^{-2}$	$-9.80 \times 10^{-6}$	$2.68 \times 10^{-9}$	0.993
10	7.67	44.32	0.997	-9.60	$6.09 \times 10^{-3}$	$-1.47 \times 10^{-6}$	$1.29 \times 10^{-10}$	0.990

Es evidente a partir de la Figura 5 una buena concordancia entre los datos experimentales (símbolos) y el modelo de dispersión (línea continua), de manera que en la Tabla 5 se resumen los parámetros estimados del modelo de dispersión axial ( $D_L$  y  $V_{min}$ ) y los valores determinados

para el coeficiente de correlación ( $r^2$ ). Se observa que para todos los ensayos el coeficiente de correlación es mayor a 0.980, lo que indica que este modelo es adecuado para describir el cambio de la concentración del contaminante en el efluente del micro – adsorbedor durante todo el tiempo de adsorción en un amplio rango de condiciones operativas. Además, los valores encontrados para el parámetro de dispersión axial ( $D_L$ ) en los diferentes ensayos son menores a los obtenidos por Alhamed [17] para una columna de adsorción más grande con  $d_p$ : 1.45mm y dispersiones longitudinales entre 30 y 330  $\text{cm}^2/\text{s}$  aproximadamente. Por lo tanto, se puede decir que el perfil hidrodinámico al interior del micro – adsorber se acerca a un comportamiento de flujo pistón, debido a los valores de la dispersión axial.

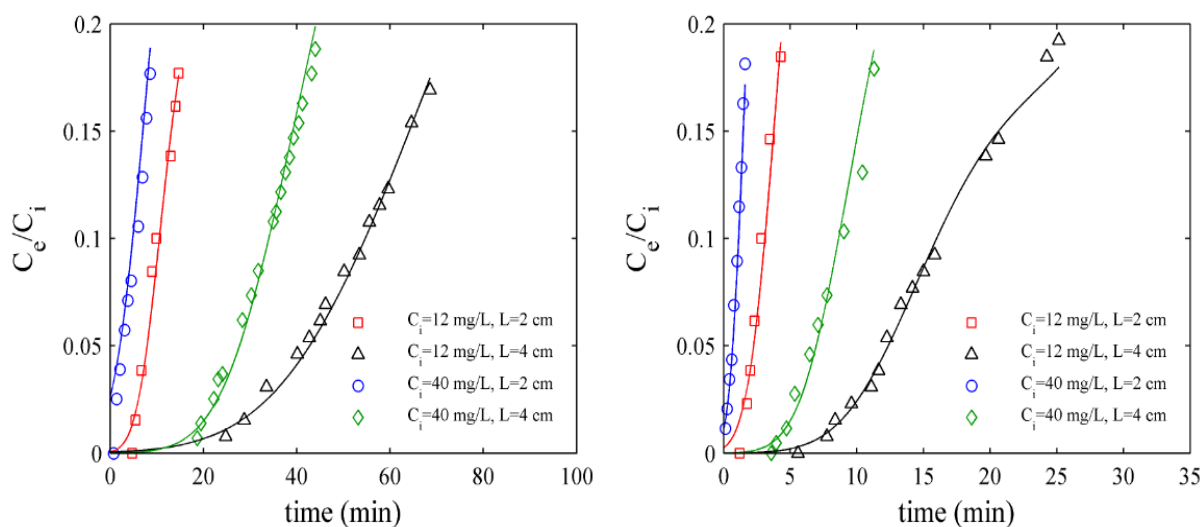
A parte de ello los valores encontrados para el coeficiente de correlación permiten afirmar que las consideraciones tomadas en la resolución de la ecuación diferencial de transporte de especies en medios porosos (1) corresponden a las condiciones operativas y mecanismos de transporte existentes en el micro – adsorbedor. Las suposiciones involucradas para la determinación de la ecuación (9) a partir de (1) son: temperatura constante, flujo volumétrico y concentración de entrada invariantes en el tiempo, ausencia de reacciones química al interior del micro – tubo, mecanismos asociados al transporte de masa basados en aportes difusivos moleculares y convectivos en la dirección de flujo, empaque del material adsorbente inmóvil y libre de adsorbato [17].

En base a estas condiciones de operación gobernantes en el interior del micro – tubo empacado con CAE, se puede decir que la energía en forma de calor asociada a la adsorción de cantidades de 2,4 DCF del orden de miligramos no es suficiente para modificar la temperatura del lecho empacado, de tal modo que la consideración de operación isotérmica es válida para el caso del micro – adsorbedor. Además de lo anterior, cabe resaltar la naturaleza dinámica del proceso de adsorción y la ausencia de condiciones de equilibrio o de saturación por parte del material adsorbente durante el tiempo de operación del micro – tubo empacado, debido al carácter transitorio de la operación y la dinámica del adsorbato presente al interior de las partículas por las fuerzas impulsoras responsables del transporte de materia como lo son los mecanismos difusivos para alcanzar los sitios de adsorción al interior de la estructura porosa [40].

Como se mencionó anteriormente, una de las grandes ventajas de los microdispositivos son los altos valores del coeficiente global de transferencia de masa, debido a las longitudes de



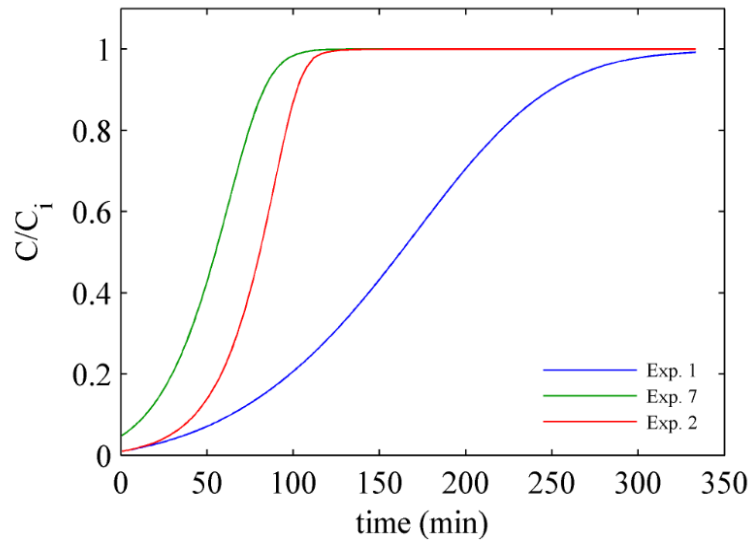
transporte cortas y altas relaciones de superficie expuesta por unidad de volumen [24]. Varios métodos para determinar el comportamiento de la concentración del efluente del micro – adsorbedor a partir de datos experimentales de adsorción de lecho fijo se han reportado en la literatura [51, 54], tal como el modelo Thomas. Desafortunadamente, los resultados experimentales obtenidos no satisfacen las condiciones requeridas por ellos. Por lo tanto, el modelo generalizado no lineal de Thomas, mostrado en la ecuación (9), se utilizó para predecir la primera parte de las curvas de ruptura. Se adoptó un polinomio de cuarto grado para adaptarse a la concentración del efluente, y los parámetros de ajuste fueron presentados en la Tabla 5.



**Figura 6:** Comparación entre los resultados experimentales (símbolos) y el modelo generalizado de Thomas (líneas continuas) en la primera parte de las curvas de ruptura para un caudal de 0,5 mL/min (izquierda) y 1,0 mL/min (a la derecha).

Las predicciones del modelo de Thomas para  $C_{e0}/C_{i0}$  concuerdan muy bien con los datos observados, tal como se demuestra con los coeficientes de correlación en la Tabla 5 y se evidencia a partir de la Figura 6. La no linealidad de la función  $\ln[C_{e0}/(C_{i0} - C_{e0})]$  como una función de  $t$ , puede estar relacionado con el hecho de que la adsorción del 2,4 DCF sobre el carbón activado del endocarpio del café, bajo condiciones que se presentan en el micro tubo – empacado, se rige por resistencias en serie, como las resistencias asociadas a la transferencia de masa externa y al interior de la estructura porosa del material adsorbente [50]. Sin embargo, la relación no lineal, junto con los perfiles de las curvas de ruptura, indicaría una resistencia a la

transferencia de masa externa insignificante, lo que confirma la ventaja de utilizar micro – columnas para el proceso de adsorción.



**Figura 7:** Simulación del proceso de adsorción en micro – tubos empacados mediante Comsol Multiphysics®.

Por otro lado, comparando las curvas de ruptura mostradas en la Figura 5 para los ensayos 1 y 7 respecto a los resultados observados en la Figura 7, donde se muestra la predicción de la curva de ruptura a partir de la simulación del proceso de adsorción mediante Comsol Multiphysics®, se encuentra que los resultados predichos por no corresponden con los datos experimentales. Este hecho se puede deber a la falta de correspondencia de los pasos limitantes de transporte de materia considerados en el modelo de simulación y en el proceso real de adsorción en los micro – tubos empacados. En la Figura 7, se evidencia claramente una resistencia a la transferencia de masa interna despreciable en comparación con la resistencia al transporte de masa desde el seno del fluido hasta la superficie del adsorbente para cada uno de los ensayos simulados, lo que está relacionado con la condición de saturación en el sólido adsorbente impuesta mediante la isoterma de Langmuir en la ecuación (3). Bajo estas condiciones de equilibrio el sólido adsorbente no representa ningún impedimento al transporte de materia, obviando uno de los problemas inherentes del proceso de adsorción, el cual resulta de la utilización incompleta de la superficie interna de las partículas adsorbentes debido al

obstáculo que representa el tamaño de los poros del material al movimiento difusivo del adsorbato [17, 18].

Las diferencias encontradas entre las curvas de ruptura experimentales y los resultados de la simulación en Comsol Multiphysics® del modelo descrito en la sección 2.2.1 del marco teórico, sugieren resaltar las características operacionales brindadas por la implementación de micro dispositivos en el proceso de adsorción, como son: (i) resistencia a la transferencia de masa externa despreciable en comparación con las resistencia asociada al transporte de masa al interior del sólido y, (ii) aumento de la capacidad de la superficie adsorbente, debido a las altas relaciones de superficie expuesta por unidad de volumen y a las longitudes de transporte bien definidas en el micro – tubo empacado, según el orden de magnitud de las longitudes características como lo son el diámetro interno del micro – tubo empacado ( $d_{\text{micro-tubo}}: 750\mu\text{m}$ ) y el diámetro promedio de partícula ( $d_p: 165\mu\text{m}$ ).

## 5 CONCLUSIONES

La investigación se basó en la evaluación del efecto que tiene las condiciones operativas como concentración de entrada, longitud de empaque y flujo volumétrico sobre la capacidad de adsorción del material adsorbente y la eliminación de 2, 4 diclorofenol (2,4 DCF) por medio del proceso de adsorción en micro – adsorbedores empacados con carbón activado obtenido a partir de la activación química del endocarpio del café (CAE).

Se encontró que la concentración de entrada y la interacción entre la longitud del empaque y la concentración de alimentación fueron los únicos parámetros experimentales con un efecto significativo sobre la capacidad de adsorción del CAE. Se observó un aumento de la capacidad de adsorción con el aumento de la concentración de entrada de modo que al incrementar la concentración de alimentación del 2, 4 DCF la capacidad de adsorción disminuyó a medida que la longitud del empaque aumentó, obteniendo procesos de adsorción limitados por el transporte molecular al interior de las partículas adsorbentes. Por otro lado, los valores de la capacidad de adsorción del micro – tubo empacado con CAE fueron mayores en comparación con la carga máxima en equilibrio dada por la isoterma de adsorción de Langmuir, indicando posiblemente un mayor aprovechamiento de la superficie adsorbente.

Las curvas de ruptura mostraron una saturación más rápido del micro – lecho empacado con CAE cuando se incrementaba la concentración de entrada del 2,4 DCF, reduciendo el tiempo de ruptura y por tanto el tiempo de operación. Además, para longitudes de empaque y velocidades de flujo más bajas la concentración del efluente del micro – adsorbedor cambia de forma más gradual en comparación con longitudes de empaque más cortas y flujos volumétricos más altos. El comportamiento asintótico adquirido por las curvas de ruptura durante la mayor parte de la operación de adsorción demuestra un proceso controlado por la transferencia de masa al interior de las partículas adsorbentes. Además, los resultados experimentales para la concentración de salida del 2,4 DCF fueron bien predichos para toda la curva de ruptura por el modelo de dispersión axial. Los valores del parámetro de dispersión axial muestran un comportamiento de flujo pistón a través del micro – tubo empacado con CAE. Adicionalmente, las diferencias encontradas entre las curvas de ruptura y la predicción del modelo de simulación, mostraron la falta de correspondencia entre los pasos limitantes de transporte de materia asociados al proceso real de adsorción en el micro – adsorbedor y los considerados en el modelo de

simulación para predecir el fenómeno de adsorción en lechos fijos. Por último, a pesar de que no fue posible determinar el coeficiente global de transferencia de masa asociado a los datos experimentales, los hechos mencionados anteriormente nos llevan a considerar una mejora en el mecanismo de transporte del adsorbato, dado por una resistencia a la transferencia de masa externa insignificante presentado en el proceso de micro – adsorción.

## 6 BIBLIOGRAFIA

- [1] J. J. Bravo, S. A. Giraldo, A. Centeno y E. Páez Mozo, «Catalizadores para purificación de aguas industriales que contengan compuestos resistentes a la biodegradación,» *Centro de Investigaciones en Catálisis. Universidad Industrial de Santander*, pp. 259-262, 2001.
- [2] Y. Fu y U. M. Diwekar, «“Cost effective environmental control technology for utilities,”» *Advances in Environmental Research*. 8 (2), pp. 173-196., 2004.
- [3] L. D. Paulson, «rwlwater,» 7 Diciembre 2012. [En línea]. Available: <http://www.rwlwater.com/se-descubrio-un-vinculo-entre-el-agua-clorada-y-las-alergias-alimentarias/?lang=es>. [Último acceso: 24 Agosto 2013].
- [4] E. Tütem, R. Apak y Ç. F. Ünal, «“Adsorptive removal of chlorophenols from water by bituminous shale,”» *Water Research*. 32(8), pp. 2315-2324., 1998.
- [5] Y. Li, X. Li, Y. Li, J. Qi, J. Bian y Y. Yuan, «Selective removal of 2,4-dichlorophenol from contaminated water using non-covalent imprinted microspheres.,» *Environmental Pollution* 157., p. 1879–1881, 2009.
- [6] Alcaldía Mayor de Bogotá D.C, «<http://www.alcaldiabogota.gov.co/>,» 1 Marzo 2014. [En línea]. Available: <http://www.alcaldiabogota.gov.co/sisjur/normas/Norma1.jsp?i=18617>. [Último acceso: 10 Junio 2014].
- [7] ATSDR, «Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Summaries of Public Health - Chlorophenols,» 5 Marzo 2009. [En línea]. Available: [http://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es\\_phs107.html#](http://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs107.html#). [Último acceso: 4 Junio 2012].
- [8] W. H. O., *Guidelines for Drinking-water Quality*, Suiza: Geneva, 2008.
- [9] R. T. Alvarado y L. G. Calva B., «Laboratorio de Ecosistemas Costeros. Depto. Hidrobiología de la Universidad Autónoma Metropolitana de México,» 2003. [En línea]. Available: <http://www.izt.uam.mx/newpage/contactos/anterior/n44ne/fenolico.pdf>. [Último

acceso: 7 agosto 2013].

- [10] B. Vivas Padilla, F. V. D. Sanz y S. García Ordóñez, «Tratamiento de efluentes acuosos contaminados con compuestos organoclorados, Universidad politécnica de Cataluña de Barcelona,» Diciembre 2005. [En línea]. Available: <http://ojs.upv.es/index.php/IA/article/viewFile/2571/2553>. [Último acceso: 21 Agosto 2013].
- [11] M. Ahmaruzzaman, «Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: A review,» *Advances in Colloid and Interface Science*, pp. 1-5, 2008.
- [12] G. A. Boorman, V. Dellarco, J. K. Dunnick, R. E. Chapin, S. Hunter y F. Hauchman, «Drinking Water Disinfection Byproducts: Review and Approach to Toxicity Evaluation,» National Institute of Environmental Health Sciences (NIEHS), U.S. Environmental Protection Agency (USEPA), pp. 207-209, 2003.
- [13] K. A. Reynolds, «Desinfección con cloro y riesgos de los productos derivados de la desinfección,» Laboratorio de Investigación Ambiental del Departamento de Suelos, Agua y Ciencia Ambiental de la universidad de Arizona de los EE.UU , pp. 43-48, 2002..
- [14] P. Saritha, C. Aparna, V. Himabindu y Y. Anjaneyulu, «Comparison of various advanced oxidation processes for the degradation of 4-chloro-2 nitrophenol,» *Journal of Hazardous Materials*, vol. 149, pp. 609-614, 2007.
- [15] A. Dąbrowski, P. Podkościelny, Z. Hubicki y M. Barczak, «Adsorption of phenolic compounds by activated carbon—a critical review,» *Chemosphere*, vol. 58, pp. 1049-1070, 2005.
- [16] E. Gonzalez-Serrano, T. Cordero, J. Rodriguez-Mirasol, L. Cotoruelo y J. J. Rodriguez, «Removal of water pollutants with activated carbons prepared from H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation of lignin from kraft black liquors,» *Water Research*, vol. 38, pp. 3043-3050, 2004.
- [17] Y. A. Alhamed, «Adsorption kinetics and performance of packed bed adsorber for phenol removal using activated carbon from dates' stones,» *Journal of Hazardous Materials*, vol. 170, pp. 763-770, 2009.

- [18] N. Vermaa, K. Salemb y D. Mewesb, «Simulation of micro- and macro-transport in a packed bed of porous adsorbents by lattice Boltzmann methods,» *Chemical Engineering Science*, pp. 1-2, 2007.
- [19] F. Rivas, «Microfluidos: ¿cuánto hay de nuevo?,» *Rev. Cub. de Física*, vol. 25, nº 2B, pp. 142-149, 2008.
- [20] J. Martin y S. Hudson, «Mass transfer and interfacial properties in two-phase microchannel flows,» *New Journal of Physics*, vol. 11, pp. 1-27, 2009.
- [21] M. T. Kreutzer, P. Du, J. J. Heiszwolf, F. Kapteijn y J. A. Moulijn, «Mass transfer characteristics of three-phase monolith reactors,» *Chemical Engineering Science* , pp. 6015-6023, 2001.
- [22] P. van Male, M. de Croon, R. Tiggelaar y A. van den Berg, «Heat and mass transfer in a square microchannel with asymmetric heating,» *International Journal of Heat and Mass Transfer* 47, p. 87–99, 2004.
- [23] K. F. Jensen, «Microreaction engineering is small better?,» *Chemical Engineering Science*, pp. 1-4, 2001.
- [24] N. Kockmann, *Transports Phenomena in Micro Process Engineering*, Freiburg: Springer, 2010.
- [25] J. Yue, G. Chena, Q. Yuan, L. Luo y Y. Gonthier, «Hydrodynamics and mass transfer characteristics in gas–liquid flowthrough a rectangular microchannel,» *Chemical Engineering Science*, pp. 2096-2103, 2007.
- [26] S. R. A. de Loos, J. Schaaf, R. M. Tiggelaar, T. Nijhuis, M. de Croon y J. Schouten, «Gas–liquid dynamics at low Reynolds numbers in pillared rectangular micro channels,» *Microfluidics and Nanofluidics* 9 (1), p. 131–144., 2010.
- [27] S. R. A. de Loos, J. van der Schaaf, M. de Croon, T. Nijhuis y J. Schouten, «Enhanced liquid–solid mass transfer in microchannels by a layer of carbon,» *Chemical Engineering*



Journal, pp. 1-4, 2011.

- [28] Y. Wang y J. D. Holladay, *Microreactor Technology and Process Intensification.*, Oxford: American Chemical Society, 2005.
- [29] V. Hessel, A. Renken, J. Schouten y J. Yoshida, *Micro process engineering, A comprehensive handbook*, Weinheim: WILEY-VCH, 2009, p. 317–318..
- [30] M. Losey, M. Schmidt y K. Jensen, «Microfabricated multiphase packed-bed reactors: characterization of mass transfer and reactions,» *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (12), p. 2555–2562., 2001.
- [31] K. Jensen, «Microchemical systems: status, challenges and opportunities,» *AIChE J.*, p. 2051–2054., 1999.
- [32] N. Kockmann, *Micro Process Engineering*, chapter Transport Processes and Exchange Equipment, Chapter 3, Weinheim: Wiley-VCH, 2006.
- [33] Y. Su, Y. Zhao, G. Chen y Q. Yuan, «Liquid liquid two phase flow and mass transfer characteristics in packed microchannel,» *Chemical Engineering Science*, pp. 1-4, 2010.
- [34] I. Hassan, P. Phutthavong y M. Abdelgawad, «Microchannel heat sinks: an overview of the state of the art,» *Microscale Thermophysical engineering* 8, pp. 183-205, 2004.
- [35] S. G. Kandlikar, D. Schmitt, A. L. Carrano y J. B. Taylor, «Characterization of surface roughness effects on pressure drop in single-phase flow in minichannel,» *Physics of Fluids*, 2005.
- [36] O. Sara, O. B. Ergu, M. Arzutug y S. Yapıcı., «Experimental study of laminar forced convective mass transfer and pressure,» *International Journal of Thermal Sciences*, pp. 1-3, 2009.
- [37] O. B. Ergu, O. Sara, S. Yapıcı y M. Arzutug, «Pressure drop and point mass transfer rectangular microchannel,» *International Communications in Heat and Mass Transfer*, pp. 1-3, 2009.

- [38] C. Sobhan y S. Garimella, «A comparative analysis of studies on heat transfer and fluid flow in microchannels,» *Microscale Thermophysical Engineering* 5, pp. 293-311, 2001.
- [39] S. Kandlikar y W. Grande, «Evolution of microchannel flow passages—thermohydraulic performance and fabrication technology,» *heat transfer engineering* , pp. 3-7, 2003.
- [40] W. L. McCabe, J. C. Smith y P. Harriott, *Operaciones unitarias en ingeniería química*, 4 ed., McGraw-Hill, 1991, pp. 797-821.
- [41] C. J. Geankoplis, *Procesos de transporte y operaciones unitarias*, México: Cecsa, 1998, pp. 773-777.
- [42] C. Appelo y D. Postma, *Geochemistry, groundwater and pollution*, Balkema, 1993, p. 536 .
- [43] J. Sotelo, G. Ovejero, J. Delgado y I. Martínez, «Eliminación de compuestos organoclorados para potabilización de aguas mediante un proceso de adsorción-regeneración en carbón activado,» Dpto. de Ingeniería Química, Fac. de Ciencias Químicas, Univ. Complutense de Madrid, España., pp. 259-264, 2000.
- [44] J. D. Seader y E. J. Henley, *Separation Process Principles*, Utah: Wiley, 2006.
- [45] R. E. Treybal, *Operaciones de transferencia de masa*, vol. 2, Nueva York: McGraw-Hill.
- [46] J. Delgado, «Longitudinal and transverse dispersion in porous media,» Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, pp. 1247-1250, 2007.
- [47] Z. XU, J.-g. CAI y B.-c. PAN, «Review: Mathematically modeling fixed-bed adsorption in aqueous systems,» *Journal of Zhejiang University-Science A (Appl Phys & Eng)*, vol. 14, pp. 155-176, 2013 .
- [48] S. H. Lin, C. S. Wang y C. H. Chang, «Removal of Methyl tert-Butyl Ether from Contaminated Water by Macroreticular Resin,» *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 41, pp. 4116-4121, 2002.

- [49] A. Wolborska, «Adsorption on activated carbon of p-nitrophenol from aqueous solution,» *Water Research*, vol. 23 , pp. 85-91, 1989.
- [50] M. L. Correa, J. Velásquez y G. Quintana, «Preparation and evaluation of uncommon crop residues-based activated carbons for chlorophenols removal,» *Universidad Pontificia bolivariana, Facultad de ingeniería Química A.A. 56006*, pp. 1-4, 2012.
- [51] M. Rhodes, *Introduction to particle technology*, Chichester: John Wiley & Sons, 1998.
- [52] E. N. El-Qada, E. A. Abdelghany y Y. H. Magdy, «Utilization of activated carbon for the removal of basic dyes in fixed-bed microcolumn,» *International Journal of Energy and Environment*, vol. 4 , pp. 815-824, 2013.
- [53] A. P. Lim y A. Z. Aris, «Continuous fixed-bed column study and adsorption modeling: Removal of cadmium (II) and lead (II) ions in aqueous solution by dead calcareous skeletons,» *Biochemical Engineering Journal*, vol. 87, pp. 50-61, 2014.
- [54] D. O. Cooney, «The importance of axial dispersion in liquid-phase fixed-bed adsorption operations,» *Chemical Engineering Communications*, vol. 110, pp. 217-231 , 1991.